



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA QUÍMICA DE
BIOCOMBUSTÍVEIS E PETROQUÍMICA TPQB – EQ/UFRJ

AMANDA DE CARVALHO COSTA

METODOLOGIA PARA AUMENTO DA VIDA ÚTIL DE SERPENTINA DE FORNOS
DE PIRÓLISE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES

Rio de Janeiro

2019

Amanda de Carvalho Costa

**METODOLOGIA PARA AUMENTO DA VIDA ÚTIL DE SERPENTINA DE FORNOS
DE PIRÓLISE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Leite.

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

C837m Costa, Amanda de Carvalho
METODOLOGIA PARA AUMENTO DA VIDA ÚTIL DE
SERPENTINA DE FORNOS DE PIRÓLISE DE UMA UNIDADE DE
PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES / Amanda de Carvalho
Costa. -- Rio de Janeiro, 2019.
108 f.

Orientador: Luiz Fernando Leite.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2019.

1. Petroquímica. 2. Forno de Pirólise. 3. Vida
útil de serpentina. I. Leite, Luiz Fernando ,
orient. II. Título.

Amanda de Carvalho Costa

**METODOLOGIA PARA AUMENTO DA VIDA ÚTIL DE SERPENTINA DE FORNOS
DE PIRÓLISE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES**

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Prof. Luiz Fernando Leite, D. Sc. (EQ/UFRJ) – Orientador

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo, D. Sc. (PPGEQ/UERJ)

Prof. Fábio Almeida Oroski, D. Sc (DEQ/UFRJ)

Wendel Rodrigues Cezário D. Sc (Petrobras)

AGRADECIMENTOS

À MINHA FAMÍLIA, POR SER MINHA BASE NA FORMAÇÃO DO MEU CARÁTER E APOIO PARA MEU DESENVOLVIMENTO PROFISSIONAL.

À BRASKEM, MAIS ESPECIFICAMENTE A MINHA LÍDER IVETE SILVA DE JESUS, POR VIABILIZAR A REALIZAÇÃO DESTE MESTRADO. TAMBÉM AGRADEÇO À CAROLINA CORDÃO POR TER DIVIDIDO TODA A TRAJETÓRIA DESDE A GRADUAÇÃO ATÉ O MESTRADO PROFISSIONAL. MINHA AMIGA DE TODAS AS HORAS.

À ADMAR BUENO PELOS ENSINAMENTOS SOBRE FORNOS DE PIRÓLISE E TANTOS OUTROS TEMAS.

AO PROFESSOR LEITE, PELO ORIENTADOR DEDICADO E COMPROMETIDO COM O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO.

POR FIM, AGRADEÇO À DEUS, POR TER ME CONCEDIDO FORÇA E PERSEVERANÇA PARA CONCLUIR ESTE TRABALHO.

RESUMO

COSTA, Amanda de Carvalho. **Metodologia para aumento da vida útil de serpentina de fornos de pirólise de uma unidade de produção de olefinas leves**. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O processo de *steam cracking* (SC) prevê a produção de eteno e propeno através da pirólise de hidrocarbonetos produzindo olefinas em fornos de pirólise. Em função das condições extremas de operação aos quais as serpentinas dos fornos de pirólise são submetidas, o CAPEX e OPEX destes equipamentos são bastante elevados. Um forno de pirólise possui CAPEX de aproximadamente MMR\$ 10 a cada ciclo, interrompido quando há a necessidade da substituição completa da serpentina. Estas falhas podem ser causadas por uma variedade de fatores. Diversos artigos apresentam modos de falha genéricos em serpentinas de fornos, mas muitos deles possuem foco em materiais das serpentinas. Cada unidade de pirólise apresenta particularidades e opera em condições específicas e, portanto, apresenta causas típicas para a falha das serpentinas da secção de radiação. Dada esta condição, o presente trabalho terá uma abordagem diferenciada e complementar, pois também avaliará a filosofia de operação de três fornos de pirólise, considerando os valores reais de processo e os limites estabelecidos por projeto para as principais variáveis de operação, que impactam na redução da vida útil da serpentina dos fornos de pirólise. Para embasar a escolha dos fornos, será criado um indicador (falhas por tempo de operação), onde o forno com menor indicador será o benchmarking, quer dizer, será o forno de referência. Os outros dois serão os fornos que apresentarão os maiores indicadores de falha ao longo das últimas campanhas. Desta forma, este trabalho irá propor ações preventivas para aumentar o tempo de vida útil das serpentinas dos fornos de carga líquida da unidade, reduzindo os custos com intervenções e investimentos para substituição precoce de serpentinas, garantindo maior competitividade ao *cracker*, pois o investimento realizado a cada ciclo de 5,5 anos poderá ser realizado em ciclos maiores, disponibilizando este recurso para outros projetos, inclusive de aumento de eficiência energética.

Palavras-chave: vida útil de serpentina, forno de pirólise, indústria petroquímica. craqueamento a vapor.

COSTA, Amanda de Carvalho. **Methodology to increase the coil useful life of pyrolysis furnaces from a light olefins production unit.** Master of Science Dissertation – Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

ABSTRACT

The steam cracking (SC) process produces ethylene and propene through the pyrolysis of hydrocarbons, generating light olefins in pyrolysis furnaces. Due to the extreme operating conditions to which the pyrolysis furnace coils are subjected, the CAPEX and OPEX of these equipments are quite high. A pyrolysis furnace has CAPEX of approximately MMR\$ 10 per cycle, interrupted when there is a need for complete replacement of the coil. These failures can be caused by a variety of factors. Several articles present generic failure modes in furnace coils, but many of them focus on coils materials. Each pyrolysis unit presents particularities and operates under specific conditions and, therefore, presents typical causes for the failure of the radiation coils. Considering this fact, the present work proposes a differentiated and complementary monitoring approach, focusing on the operating philosophy of three pyrolysis furnaces, considering the actual process values and the limits established by design for the main operating variables, which impact on the reduction of the pyrolysis furnace coil life. In order to choose the furnaces, an indicator (failures due to operating time) will be created and the furnace that presents the lowest indicator will be the benchmarking, that is, the reference furnace. The other two will be the furnaces that will present the biggest failure indicators during the last campaigns. Therefore, this work suggests preventive actions to increase the coil useful life of the liquid feedstock furnaces, reducing the costs with maintenance interventions and investments for the early replacement of the coil, providing a greater competitiveness for the cracker, since the investment made in each cycle of 5.5 years can last longer, expanding the coil lifespan, making this resource available for other projects, including increasing energy efficiency.

Keywords: coil lifespan, pyrolysis furnace, steam cracking, petrochemical industry

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 2-1 FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DE UM STEAM CRACKING. | 15 |
| FIGURA 2-2 DIAGRAMA DE BLOCOS DE UMA UNIDADE DE STEAM CRACKING. | 16 |
| FIGURA 2-3 ARRANJO GERAL SIMPLIFICADO DE UM FORNO DE PIRÓLISE. | 17 |
| FIGURA 2-4 MODELO DE SERPENTINA..... | 19 |
| FIGURA 2-5 REPRESENTAÇÃO DE UM PASSE NA ZONA DE RADIAÇÃO. | 19 |
| FIGURA 2-6 DESENHO DE QUEIMADOR. | 20 |
| FIGURA 2-7 MODELO DE QUEIMADOR..... | 20 |
| FIGURA 2-8 PERDA DE CARGA AO LONGO DO FORNO. | 21 |
| FIGURA 2-9 CONSUMO MUNDIAL (%) DE MATÉRIAS-PRIMAS NA PIRÓLISE EM 2010..... | 25 |
| FIGURA 3-1 ESQUEMÁTICO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR NO FORNO. | 29 |
| FIGURA 3-2 FOTO MICROSCÓPICA DO COQUE CATALÍTICO E PIROLÍTICO..... | 30 |
| FIGURA 3-3COQUE FORMADO NA SERPENTINA NO INÍCIO E NO FINAL DE CAMPANHA DOS FORNOS DE PIRÓLISE. | 31 |
| FIGURA 3-4FOTO DE UMA SECÇÃO TRANSVERSAL DE UM TUBO DA RADIAÇÃO COM COQUE. | 32 |
| FIGURA 3-5 FOTO MICROSCÓPICA DO COQUE CATALÍTICO COM A APARÊNCIA FILAMENTOSA.... | 32 |
| FIGURA 3-6 FOTOS MICROSCÓPICAS DO COQUE PIROLÍTICO E DE CONDENSAÇÃO. | 33 |
| FIGURA 3-7 INÍCIO DO PROCESSO DE QUIMISSORÇÃO..... | 34 |
| FIGURA 3-8 CONTINUAÇÃO DO PROCESSO DE QUIMISSORÇÃO. | 34 |
| FIGURA 3-9 SEDIMENTAÇÃO NA SUPERFÍCIE DO METAL..... | 35 |
| FIGURA 3-10 COQUE FORMADO EM FUNÇÃO DO TIPO DE CARGA – MICROSCOPIA ÓTICA. | 36 |
| FIGURA 3-11 CURVA DE TMT DURANTE A OPERAÇÃO DE UM FORNO DE PIRÓLISE. | 37 |
| FIGURA 3-12 EVOLUÇÃO DA FORMAÇÃO DE COQUE. | 38 |
| FIGURA 3-13 FRATURA DÚCTIL EM SERPENTINA DE FORNO DE PIRÓLISE. | 39 |
| FIGURA 3-14 FRATURA FRÁGIL EM SERPENTINA DE FORNO DE PIRÓLISE..... | 39 |
| FIGURA 3-15INFLUÊNCIA DO NI E SI NA PREVENÇÃO DE CARBURIZAÇÃO..... | 41 |
| FIGURA 3-16 INFLUÊNCIA DO NI E SI NA PREVENÇÃO DE CARBURIZAÇÃO..... | 42 |
| FIGURA 3-17 ZONA DE MATERIAL QUEBRADIÇO. | 42 |
| FIGURA 3-18 REGIME DA CHAMA EM FUNÇÃO TAXA GÁS COMBUSTÍVEL E OXIGÊNIO..... | 45 |
| FIGURA 3-19 EFEITO "FLECHA" EM SERPENTINA POR SUPORTES INADEQUADOS..... | 46 |
| FIGURA 3-20 SERPENTINA DESALINHADA (UMA SOBRE A OUTRA). | 47 |
| FIGURA 4-1 TEMPO DE CAMPANHA DOS FORNOS. | 49 |
| FIGURA 4-2 NÚMERO DE FALHA POR FORNO E CAMPANHA. | 50 |
| FIGURA 4-3 MODELO DE HISTOGRAMA. | 53 |
| FIGURA 4-4 MODELO DE PPU..... | 54 |
| FIGURA 4-5 MODELO DE GRÁFICO PARA CAPACIDADE DE PROCESSO..... | 55 |
| FIGURA 4-6 MODELO DE BOXPLOT..... | 56 |
| FIGURA 5-1 INDICADOR TÍPICO DA POSIÇÃO DO SE SUPORTE DE MOLA. | 60 |
| FIGURA 5-2 BOXPLOT E HISTOGRAMA DE TMT DO FORNO 08..... | 61 |
| FIGURA 5-3 CAPABILIDADE PARA CADA PASSE DO FORNO 8..... | 62 |
| FIGURA 5-4 HISTOGRAMA DE COT MÉDIO. | 63 |
| FIGURA 5-5 HISTOGRAMA DS/HC PARA O FORNO 8..... | 64 |
| FIGURA 5-6 BOX PLOT E HISTOGRAMA DE TMT DO FORNO 06. | 68 |
| FIGURA 5-7 CAPABILIDADE PARA CADA PASSE DO FORNO 6..... | 70 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 5-8 HISTOGRAMA DO COT DO FORNO 6..... | 70 |
| FIGURA 5-9 HISTOGRAMA DS/HC PARA O FORNO. | 72 |
| FIGURA 5-10 BOXPOLT E HISTOGRAMA DE TMT DO FORNO 03. | 75 |
| FIGURA 5-11 HISTOGRAMA DE COT DO FORNO 03. | 76 |
| FIGURA 5-12 HISTOGRAMA DS/HC DO FORNO 3..... | 78 |
| FIGURA 6-1 MATRIZ ESFORÇO X IMPACTO. | 85 |
| FIGURA 6-2 MODELO DE BOCAL PARA FLUIDOS COMPRESSÍVEIS. | 87 |
| FIGURA 6-3:MODELO DE SOFTWARE PARA MONITORAMENTO ON LINE DE TMT. | 92 |
| FIGURA 6-4 MODELO DE MONITORAMENTO DE DEFEITO EM SERPENTINA. | 93 |
| FIGURA 6-5MODELO DE MONITORAMENTO DE DEFEITO EM SERPENTINA. | 93 |
| FIGURA 6-6 CAMADA DE ÓXIDO PROTETOR. | 97 |
| FIGURA 7-1 COMPARATIVO ENTRE OPERAÇÃO ATUAL E POSTERIOR DE TODO O PROCESSO DE GESTÃO DE PIROMETRIA | 100 |
| FIGURA 7-2 ETAPAS PARA CONSTRUÇÃO DO MODELO PREDITIVO PARA EXTENSÃO DE CAMPANHA | 101 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 2-1 BANCO DE TUBOS DA CONVECÇÃO DE UM FORNO. | 18 |
| TABELA 2-2 EFEITO DA TEMPERATURA NOS RENDIMENTOS DOS PRODUTOS. | 22 |
| TABELA 2-3 RELAÇÕES TÍPICAS DE DS/HC A DEPENDER DA CARGA PROCESSADA. | 23 |
| TABELA 2-4 IMPACTO DA QUALIDADE DA CARGA. | 25 |
| TABELA 2-5 PRINCIPAIS CONTAMINANTES DE CARGA. | 26 |
| TABELA 3-1 FORMAÇÃO DE COQUE POR MATÉRIA-PRIMA. | 36 |
| TABELA 4-1 TEMPO DE CAMPANHA E NÚMERO DE FALHAS ENTRE OS FORNOS. | 48 |
| TABELA 4-2 RAZÃO ENTRE NÚMERO DE FALHAS POR TEMPO DE CAMPANHA. | 50 |
| TABELA 5-1 REFERÊNCIA PARA AS VARIÁVEIS DE PROCESSO. | 59 |
| TABELA 5-2 CICLOS TÉRMICOS POR MÊS DE OPERAÇÃO DO FORNO 08. | 63 |
| TABELA 5-3 DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE CICLOS TÉRMICOS DO FORNO 08. | 64 |
| TABELA 5-4 CONDIÇÃO DOS SUPORTES DAS SERPENTINAS. | 65 |
| TABELA 5-5 TAXA DE FALHA (FALHA POR ANO DE CAMPANHA). | 66 |
| TABELA 5-6 TAXA DE FALHA POR PASSE DO FORNO 06. | 66 |
| TABELA 5-7 CICLOS TÉRMICOS POR MÊS DE OPERAÇÃO DO FORNO 06. | 71 |
| TABELA 5-8 DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE CICLOS TÉRMICOS DO FORNO 06. | 71 |
| TABELA 5-9 CONDIÇÃO DOS SUPORTES DO FORNO 6. | 73 |
| TABELA 5-10 TAXA DE FALHA (FALHA POR ANO DE CAMPANHA). | 74 |
| TABELA 5-11 FALHAS POR PASSE NO FORNO 3. | 74 |
| TABELA 5-12 TMT DO FORNO 06 NO PERÍODO DE 22 A 24/12. | 76 |
| TABELA 5-13 CICLOS TÉRMICOS POR MÊS DE OPERAÇÃO DO FORNO 03. | 77 |
| TABELA 5-14 DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DE CICLOS TÉRMICOS DO FORNO 03. | 77 |
| TABELA 5-15 CONDIÇÃO DOS SUPORTES DO FORNO 03. | 78 |
| TABELA 6-1 RESUMO DAS VARIÁVEIS DE REFERÊNCIA DOS FORNOS 08/06 E 03. | 82 |
| TABELA 6-2 DISTRIBUIÇÃO DAS CAUSAS GERADORAS DE CICLOS TÉRMICOS NOS FORNOS 08/06 E 03. | 83 |
| TABELA 6-3 DESCRIÇÃO DAS POSSÍVEIS CAUSAS QUE REDUZEM O TEMPO DE VIDA ÚTIL DAS SERPENTINAS. | 84 |
| TABELA 6-4 DESCRIÇÃO DAS POSSÍVEIS CAUSAS QUE REDUZEM O TEMPO DE VIDA ÚTIL DAS SERPENTINAS COM BAIXO ESFORÇO. | 86 |
| TABELA 6-5 DESCRIÇÃO DAS POSSÍVEIS CAUSAS QUE REDUZEM O TEMPO DE VIDA ÚTIL DAS SERPENTINAS COM ALTO ESFORÇO. | 86 |
| TABELA 6-6 DISTRIBUIÇÃO DAS CORRETIVAS POR DISCIPLINA. | 89 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- CAPEX - *capital expenditure* (investimento de capital)
- COP – *Coil Outlet Pressure* (pressão de saída da serpentina)
- COT – *Coil Outlet Temperature* (temperatura de saída da serpentina)
- DS – *Dilution Steam* (vapor de diluição)
- EVTE – Estudo de viabilidade técnico e econômica
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- HSS – *Hot Steam Standby* (passagem de vapor quente com o forno fora de operação)
- HVC – *High Value Chemicals*
- IEG – índice de eficiência global
- OPEX – *operational expenditure* (custo operacional)
- PIONA – Parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos
- REPOT – Repotencialização
- SC – *Steam cracking* (craqueamento a vapor)
- TLE ou TLX – *Transfer Line Exchange* (trocador de calor da linha de transferência)

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 12 |
| 1.2 | ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 12 |
| 2 | A IMPORTÂNCIA DA UNIDADE DE STEAM CRACKING | 14 |
| 2.1 | PROCESSO DE <i>STEAM CRACKING</i> : | 14 |
| 2.2 | FORNOS DE PIRÓLISE | 16 |
| 2.3 | PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO FORNO DE PIRÓLISE E MATÉRIA-PRIMA PROCESSADA | 21 |
| 3 | ASPECTOS CRÍTICOS DA OPERAÇÃO DE UM FORNO DE PIRÓLISE E SUAS ESTRATÉGIAS DE MANUTENÇÃO | 28 |
| 4 | LEVANTAMENTO HISTÓRICO DAS INTERVENÇÕES REALIZADAS NAS SERPENTINAS DOS FORNOS | 48 |
| 4.1 | FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS: HISTOGRAMAS, <i>BOXPLOT</i> E CAPABILIDADE | 51 |
| 5 | AVALIAÇÃO OPERACIONAL E HISTÓRICO DE MANUTENÇÃO DOS FORNOS DE PIRÓLISE: | 58 |
| 5.1 | AVALIAÇÃO OPERACIONAL DOS FORNOS 03, 06 E 08 | 58 |
| | (<i>Braskem, 2014</i>) | 60 |
| 5.1.1 | Forno 08, o forno referência | 60 |
| 5.1.2 | Forno 06 | 66 |
| 5.1.3 | Forno 03 | 73 |
| 5.2 | AVALIAÇÃO OPERACIONAL DAS DEMAIS VARIÁVEIS | 79 |
| 5.2.1 | Curva de ascendimento e apagamento dos fornos de pirólise | 79 |
| 5.2.2 | Condição de operação dos queimadores | 79 |
| 5.2.3 | Qualidade do gás combustível | 80 |
| 5.2.4 | Qualidade da matéria-prima processada: | 81 |
| 6 | MATRIZ ESFORÇO IMPACTO E AÇÕES DE CONTROLE | 82 |
| 7 | METODOLOGIA DE ACOMPANHAMENTO E CONCLUSÕES | 98 |
| | REFERÊNCIAS | 103 |

1 INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica brasileira tem suas origens no governo militar, mais precisamente na década de 1970, quando foram construídos no país o Pólo Petroquímico de São Paulo em 1972, posteriormente o Pólo de Camaçari (BA) em 1978 e logo em seguida, já na década de 80, foi construído o Pólo de Triunfo (RS) em 1982 (Hoefel, 1993).

As indústrias de 1ª geração, também conhecidas como centrais de matérias-primas, produzem os petroquímicos básicos incluindo etileno, propileno grau químico e polímero, butadieno, benzeno, tolueno e xileno, entre outros, sendo que o principal produto são as olefinas leves (eteno e propeno), cuja rota de produção majoritária é via *steam cracking* (pirólise) a partir da nafta, sendo que este tipo de carga corresponde a 44% da produção mundial, em 2016 (MITSUBISHI CHEMICAL, 2017).

O forno de pirólise é um dos principais equipamentos em um *cracker*, pois é nele que ocorrem as reações para obtenção das olefinas. Resumidamente, estes equipamentos são divididos em duas zonas, são elas:

- **Zona de convecção**, onde acontecem o pré-aquecimento da carga e de outras correntes para a recuperação de energia, que seria perdida pela chaminé do forno; e

- **Zona de radiação**, onde acontecem as reações de craqueamento.

Para alcançar bons rendimentos em eteno são necessárias condições extremas de temperatura de parede das serpentinas, em torno de 1150°C, distribuição térmica uniforme por toda a secção de radiação do forno, relações controladas de CARGA/ VAPOR DE DILUIÇÃO nas serpentinas dos fornos (entre 0,50-0,60 para o processamento de carga líquida), tempo de residência baixo, e matérias-primas de qualidade com limites restritivos para teores de impurezas, entre outros.

Em função das condições extremas de operação aos quais os fornos de pirólise são submetidos, o CAPEX e OPEX destes equipamentos são bastante elevados, devido à tecnologia envolvida nos seus componentes, que vão desde materiais diferenciados dos refratários, tipos específicos de queimadores até as serpentinas dos fornos de pirólise, que são feitas com ligas especiais para resistir a altas temperaturas.

Um forno de pirólise possui campanha de aproximadamente 5,5 anos e a interrupção da operação acontece principalmente devido a falhas relacionadas às serpentinas dos fornos. A serpentina é o “coração” do forno de pirólise, pois é nela onde acontecem as reações de craqueamento.

A falha em serpentinas pode ser causada por uma variedade de fatores. Cada unidade de pirólise opera em condições específicas e, portanto, apresenta causas típicas para a falha das serpentinas da secção de radiação.

Diversos artigos apresentam modos de falha genéricos em serpentinas de fornos, mas muitos deles possuem foco em materiais de construção.

Este trabalho terá uma abordagem diferenciada, focando também nas variáveis de processo e filosofia de operação para propor ações preventivas visando aumentar o tempo de vida útil das serpentinas da unidade.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é aumentar o tempo de vida útil das serpentinas entre Repots (intervenção em que acontece a substituição da serpentina do forno de pirólise). Os objetivos específicos são:

- Detalhar as possíveis causas, que reduzem o tempo de vida útil das serpentinas da unidade do ponto de vista de filosofia de operação, variáveis de processo e projeto;
- Avaliar a condição atual de operação dos fornos de pirólise da unidade em relação ao projeto, ponderando os fatores mais relevantes;
- Realização da matriz “esforço x impacto” para priorizar as ações que serão implementadas na unidade.
- Desenvolvimento de um *software* com empresa parceira para calcular a vida útil remanescente da serpentina e validar quais são as principais variáveis de processo, que estão impactando na extensão de vida útil.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação será subdividida em sete capítulos, sendo esta Introdução o primeiro deles.

No segundo capítulo, uma revisão bibliográfica é apresentada, contextualizando o tema através de uma descrição sobre o processo do *steam cracking* e os fornos de pirólise.

No terceiro capítulo, serão detalhados os aspectos críticos da operação de um forno de pirólise, as estratégias de manutenção e conceitos importantes que permitirão o entendimento

dos próximos capítulos desta dissertação. Foram detalhadas as possíveis causas, sejam variáveis de processo, projeto e/ou de construção, que podem comprometer o tempo de campanha de um forno de pirólise. Nesta etapa, não se espera quantificar a parcela de contribuição de cada fator levantado, mas serão definidos os aspectos mais relevantes.

No quarto capítulo será elaborado um levantamento histórico das intervenções realizadas nas serpentinas dos fornos nos últimos três ciclos (18 anos), ocasionadas por trincas por fluência e choque térmico e também devido a troca de tubos de serpentina pela condição de carburização e/ou deformação.

No quinto capítulo será realizada uma comparação entre a condição de operação dos fornos de pirólise da unidade e os fatores mais relevantes, levantados no capítulo anterior desta dissertação. Nesta etapa do processo, serão avaliadas as condições operacionais e de manutenção para três fornos de pirólise de uma unidade de *steam cracking*, localizada em Camaçari.

No sexto capítulo será realizada a matriz de “esforço e impacto” para definir as ações que serão priorizadas para os fornos de pirólise da unidade e definição das melhores práticas para fornos de pirólise. A mensuração da eficácia das ações adotadas para aumento de campanha só poderá ser validada após um ciclo inteiro, previsto para 2023.

No sétimo capítulo será definida uma metodologia de acompanhamento dos fornos de pirólise, objetivando a extensão de sua campanha, tecidas as principais conclusões do estudo e sugestões para aprofundamento e trabalhos futuros.

2 A IMPORTÂNCIA DA UNIDADE DE STEAM CRACKING

O domínio das operações pelos engenheiros de operação de plantas petroquímicas é um dos meios de garantir a competitividade dos processos atuando na maximização da produtividade e nas ameaças à confiabilidade. Um forno de pirólise, por exemplo, possui campanha média de 5,5 anos com CAPEX de aproximadamente MMR\$ 10 a cada campanha.

Estratégias para aumentar o tempo de campanha das serpentinas dos fornos de pirólise garantirão maior competitividade ao *cracker*, pois o investimento realizado a cada ciclo de 5,5 anos poderá ser realizado em ciclos maiores, disponibilizando este recurso para outros projetos e reduzindo o tempo entre investimentos.

2.1 PROCESSO DE *STEAM CRACKING*:

A tecnologia de craqueamento a vapor se originou nos Estados Unidos nos anos de 1920. Embora existam outros processos para a obtenção de olefinas leves (etileno e propileno), esse ainda é o processo mais empregado no mundo.

As olefinas constituem a base para a produção de polímeros e elastômeros e podem ser convertidas em derivados como: aldeídos, álcoois, glicóis etc. São produzidas através do craqueamento com vapor d'água de moléculas de hidrocarbonetos (nafta, gásóleo, propano, etano, GLP, entre outros), processo também conhecido como pirólise ou seu termo em inglês *steam cracking* (PERRONE). A depender da carga processada, há também outros produtos como hidrogênio, metano, butadieno, butenos, benzeno, tolueno, xileno e gasolina de pirólise, em que alguns deles possuem alto valor de mercado.

A importância dos produtos petroquímicos básicos no mundo moderno tornou-se tão relevante que, mesmo os países cuja indústria química se baseava exclusivamente nos derivados da hulha, carvão e outras matérias-primas vegetais tiveram que aderir às novas tecnologias da petroquímica para manterem e expandirem competitivamente seus mercados.

Atualmente a Braskem é a maior produtora de resinas termoplásticas das Américas. Foi formada, em agosto de 2002, quando os grupos Odebrecht e Mariani integraram seus ativos petroquímicos à Copene Petroquímica do Nordeste S.A.

Os dois grupos uniram suas empresas petroquímicas criando a Braskem, primeira petroquímica integrada do país, isto é, que combina operações da primeira e da segunda geração da cadeia produtiva do plástico, em uma única empresa.

A primeira geração é responsável pelo ciclo de negócios ligados à produção de matérias-

primas básicas como eteno, propeno, benzeno, p-xileno e cloro, fundamentais para a segunda geração, que cuida das resinas termoplásticas. Por estar integrada na cadeia produtiva, a Braskem tem grandes vantagens competitivas, como escalas de produção e eficiência operacional.

Na Figura 2-1 Fluxograma Simplificado de um Steam Cracking, é apresentado um fluxograma simplificado do processo de produção de olefinas leves, processo que acontece na central de matéria-prima ou na indústria de primeira geração.

A nafta é craqueada em fornos de pirólise, resultando em uma corrente constituída por H₂, metano, C₂s, C₃s, C₄s, gasolina de pirólise, C₁₀+, gásóleo (GOP), resíduo de pirólise (RAP), entre outros. Essa corrente passa por processos iniciais de separação, na torre de fracionamento de gasolina e na torre de *quench*, para retirada do RAP, do Gasóleo e do C₁₀+, seguindo para área de compressão e área fria, onde serão realizados os processos de separação dos produtos.

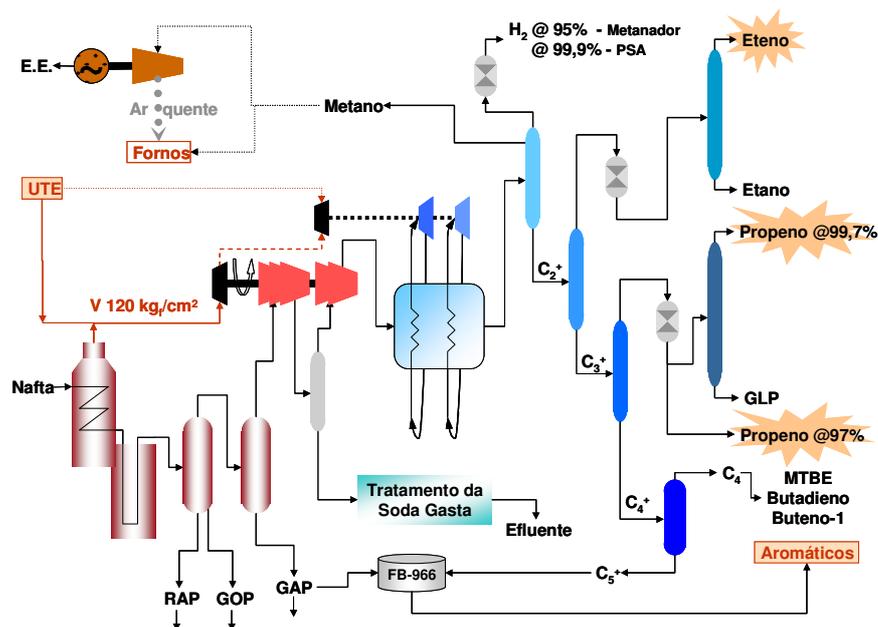


Figura 2-1 Fluxograma Simplificado de um Steam Cracking.
(BRASKEM, 2010)

As principais áreas de um Steam Cracking são:

- Área Quente: Onde se destacam os fornos de pirólise, TLEs (*transfer line exchangers*), trocadores com óleo de quench, fracionadora de gasolina, torre de água de *quench* e vaso gerador de vapor de diluição.
- Área de Compressão: Nesta área, o gás craqueado é comprimido pelo

compressor de gás de carga à pressão exigida pela área fria. Nesta área também há a remoção de gases ácidos (CO_2 , H_2S) em estágios intermediários do compressor com colunas de soda ou aminas e os secadores de gás de carga.

- Área Fria: Este sistema é composto pelo *cold box*, trem de separação e colunas de fracionamento, reatores de hidrogenação seletiva e a hidroestabilização da gasolina.
- Sistema de Refrigeração: Esta área tem como objetivo gerar o frio para possibilitar as separações no *cold box* e nas colunas de fracionamento. Geralmente estes sistemas são compostos por um ciclo a propeno e outro a eteno e podem ser abertos ou fechados.

A seguir, um diagrama de blocos de uma unidade de *steam cracking* com processamento de nafta, como matéria-prima é apresentado na Figura 2-2 Diagrama de blocos de uma unidade de steam cracking..

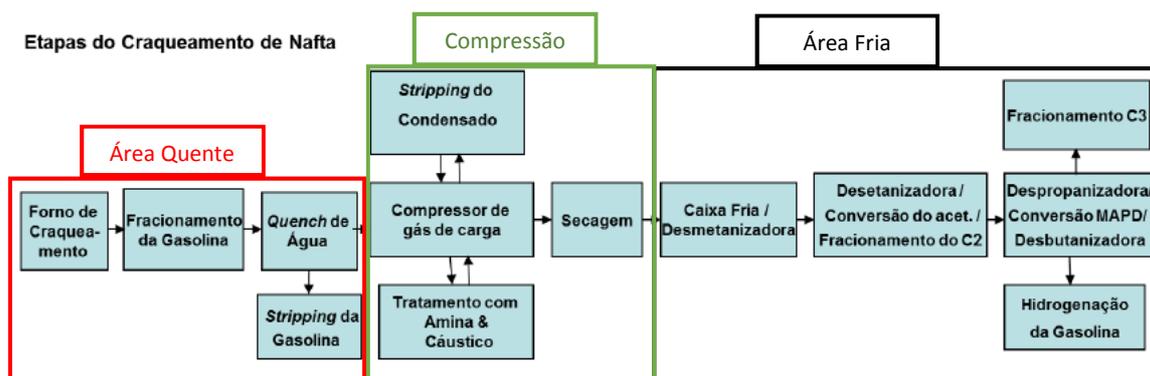


Figura 2-2 Diagrama de blocos de uma unidade de steam cracking.
(Elaboração própria)

2.2 FORNOS DE PIRÓLISE

Os fornos de pirólise têm a finalidade de craquear, através do calor, as cargas gasosas ou líquidas na presença de vapor d'água em serpentinas, tendo o propósito de obter uma mistura de hidrocarbonetos, contendo os principais produtos petroquímicos, requeridos por uma central de matérias-primas petroquímica, dentre eles, o eteno, propeno, 1,3-butadieno, benzeno, tolueno e xilenos, os quais são separados subsequentemente, ao longo das várias áreas da unidade de etileno ou de outras unidades específicas.

Cada unidade industrial possui fornos com características específicas, que dependem do ano de partida da unidade e da tecnologia escolhida pela licenciadora, mas em geral um “forno

de pirólise” contém os seguintes componentes:

- **Câmara de convecção**, onde acontece o pré-aquecimento e vaporização da carga de hidrocarboneto e vapor de diluição. Esta região pode ser composta por 4 ou até mesmo 13 bancos de tubos;
- **Secção de radiação**, onde acontecem as reações de craqueamento;
- **Região de *cross over***, a secção intermediária entre a radiação e convecção;
- **Ventilador de tiragem induzida (VTI)**, que succiona os gases de combustão do interior do forno para a atmosfera, assegurando, pelo controle do *damper*, pressão negativa no interior da câmara de combustão;
- **Conjunto Externo**, região entre a saída da serpentina e entrada do TLE;
- **Queimadores de parede**, responsáveis pela distribuição de carga térmica dos fornos e estão localizados ao longo da secção de radiação;
- **Refratários**, responsáveis pelo isolamento térmico do forno;
- **TLE's (transfer line exchanger)**, responsáveis por gerar vapor de super alta pressão e resfriar a corrente efluente dos fornos, o que deve ser feito imediatamente para finalizar as reações, de modo que reações secundárias e de coqueamento não ocorram. São trocadores de calor, do tipo termosifão, e estão fisicamente próximos a saída da radiação do forno. Os gases que saem dos TLE's recebem imediatamente um outro resfriamento com óleo de *quench* nos vasos de *quench*, também conhecidos como *fitting quench*. Estão fisicamente próximos a saída da radiação dos TLEs.

Um desenho simplificado de um forno de pirólise pode ser visualizado na figura 2-3.

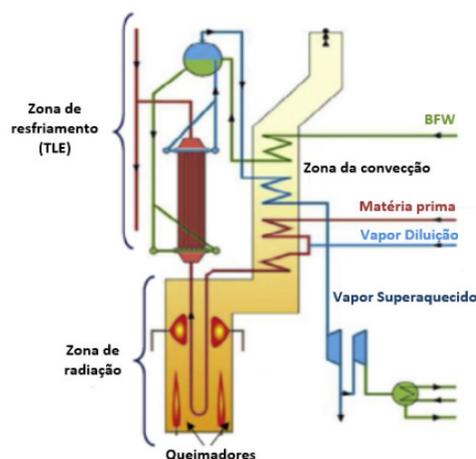


Figura 2-3 Arranjo Geral Simplificado de um forno de pirólise.
(Curso LUMMUS, 2012)

Cada componente do forno possui grande importância para a performance da área e por

isso, há uma imensidão de dados interessantes e peculiaridades para cada um deles, que dariam facilmente várias páginas discursivas, mas aqui, dar-se-á foco nos componentes que podem afetar fortemente a campanha dos fornos de pirólise, quando não operam bem ajustados. São eles:

- Câmara de convecção;
- Seção de radiação: serpentina e seus suportes, queimadores e blocos refratários; e
- Ventilador de tiragem induzida (VTI).

Diante do exposto, será realizada uma breve explanação sobre cada componente.

A seção de convecção de cada forno de pirólise, conforme já mencionado, pode ser composto por quatro ou mais bancos de tubos a depender do projeto, em que cada um deles possui uma finalidade diferente de acordo com suas posições. A convecção de quatro bancos normalmente possui a seguinte configuração (analisando a Tabela 2-1 de cima para baixo) e finalidade:

- Seção de aquecimento/vaporização de carga de hidrocarbonetos;
- Seção de pré-aquecimento de *BFW* (*boiler feed water*);
- Seção de superaquecimento de vapor de diluição (DS); e
- Seção de aquecimento da mistura HTC - carga de hidrocarboneto (HC) + vapor de diluição (DS).

Tabela 2-1 Banco de tubos da convecção de um forno.

(Elaboração Própria)

| |
|--------------------------|
| Pré-aquecimento de nafta |
| Pré-Aquecimento de BFW |
| Super-Aquecimento de DS |
| Aquecimento do DS+nafta |

O projeto e o controle das variáveis de processo preveem que a carga seja vaporizada na seção de convecção de modo a não formar coque no interior dos tubos da serpentina, principalmente aqueles situados na entrada da seção de radiação. Já na zona de radiação, encontra-se as serpentinas e os queimadores de parede.

Na entrada da zona de radiação (início da serpentina) tem-se a continuidade do aquecimento da carga de hidrocarbonetos misturada com o vapor de diluição, que foi iniciado na convecção. À medida que as temperaturas vão se elevando, as reações de craqueamento vão ocorrendo, onde as cadeias maiores são divididas em cadeias menores, formando produtos e

radicais livres que continuam reagindo ao longo da serpentina. O desenho típico de uma serpentina pode ser visualizado na Figura 2-4 Modelo de serpentina.

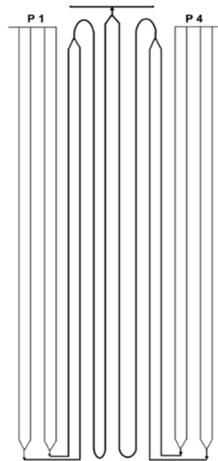


Figura 2-4 Modelo de serpentina.
(Material de treinamento desenvolvido pela Braskem, 2010.)

A serpentina do forno de pirólise na zona de convecção é formada por passes de carga de hidrocarboneto e vapor de diluição. Cada passe, ao atingir a zona de radiação, se divide em novos passes de menor diâmetro que o original, conforme Figura 2-5 Representação de um passe na zona de radiação. Os passes se dividem *dois a dois* através de arranjos tipo "Y" e enviam a carga de HC e o vapor d'água, mistura efluente do forno, para um trocador da linha de transferência (TLE).

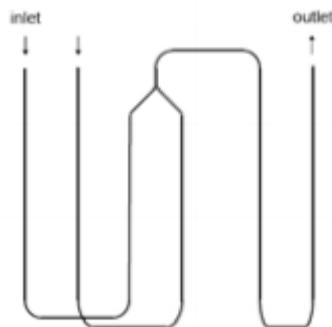
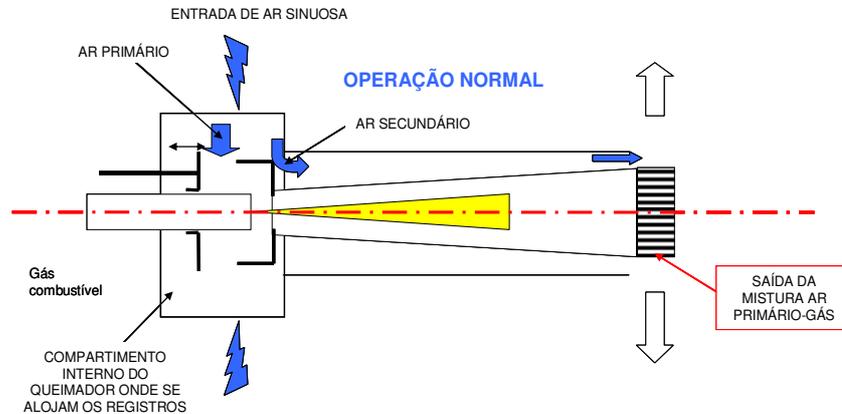


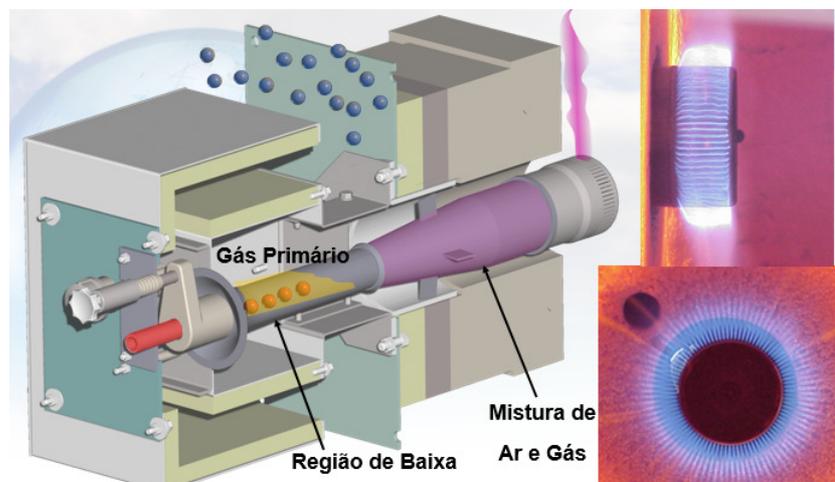
Figura 2-5 Representação de um passe na zona de radiação.
(Academia Mundial de Ciências, Engenharia e Tecnologia Revista Internacional de Engenharia Química e Molecular, 2010)

Já os queimadores de gás combustível são responsáveis pela maior parte da energia cedida para os fornos de pirólise. Os queimadores da unidade são queimadores de parede, onde o ajuste da chama ocorre para manter o tom violeta, a chama aberta em forma de leque, ligeiramente voltada para o bloco refratário, conforme as Figuras 2-6 e 2-7. Esse ajuste é de

fundamental importância para uma boa qualidade da chama e depende da integridade do bloco refratário, do Tip (definir) e do dimensionamento e posicionamento do queimador.



*Figura 2-6 Desenho de Queimador.
(John Zink, 2012)*



*Figura 2-7 Modelo de queimador.
(Material disponível no treinamento de John Zink, 2010)*

Os fatores determinantes para uma boa qualidade de chama são:

- ✓ Regulagem da quantidade de ar primário para o queimador;
- ✓ Regulagem do ar secundário que deverá estar sempre fechado.
- ✓ Pressão do gás combustível dentro da curva de projeto.
- ✓ Presença de líquido na corrente de gás.
- ✓ Pressão de Tiragem.

O ventilador de tiragem induzida (VTI) é responsável pela tiragem do forno. Devido a

diferença de densidade entre os gases de combustão no interior do forno e o ar atmosférico, ocorre um diferencial de pressão entre a câmara de combustão e o meio externo, sendo que este diferencial diminui em função da altura. Assim, na base da seção de radiação o diferencial de pressão é em torno de $-15\text{mmH}_2\text{O}$ e no topo da seção de radiação este diferencial é bem menor, aproximadamente $-3\text{mmH}_2\text{O}$. Para vencer a perda de carga na seção de convecção, o *damper* na sucção do VTI deve ser ajustado de modo que a pressão no topo da radiação seja mantida em torno de $-3\text{mmH}_2\text{O}$, como mostra a Figura 2-8.

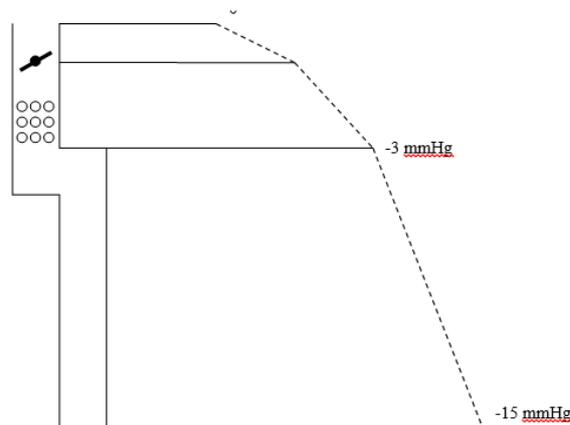


Figura 2-8 Perda de carga ao longo do forno.
(Material de treinamento desenvolvido pela Braskem, 2010)

Alguns fatores podem sobrecarregar o VTI, causando limitação na sua capacidade de exaustão dos gases de combustão e provocando redução na carga do forno. Dentre estes fatores, os principais são: sujeira na convecção, aumento do excesso de ar e infiltração de ar na convecção.

2.3 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO FORNO DE PIRÓLISE E MATÉRIA-PRIMA PROCESSADA

As reações que maximizam a produção de eteno ocorrem em condições extremas na secção de radiação a temperaturas entre 820°C e 880°C , tempos de residência de 100 a 500 milissegundos, com uma especificação para a matéria-prima processada, pressões baixas e utilizando vapor de diluição para reduzir a pressão parcial dos hidrocarbonetos e a formação de coque.

Considerando que a geometria e a configuração do forno já estão definidas, a eficiência do craqueamento para a produção de etileno fica em função do tempo de residência, da temperatura de operação na zona de radiação (*coil outlet temperature- COT*) e da pressão na

saída da serpentina (*coil outlet pressure* – COP). Além do COT também é importante acompanhar a temperatura na entrada da zona de radiação (*coil inlet temperature* - CIT), pois valores acima de 650°C indicam que a reação de pirólise será iniciada na zona da convecção, reduzindo o tempo de campanha do forno devido a formação de depósitos nesta secção. O controle do CIT depende dos sistemas de pré-aquecimento de carga e dos parâmetros de operação do forno. Não existem controles associados ao CIT.

A temperatura controlada no forno de pirólise é o COT, pois a depender da temperatura de operação, pode haver favorecimento da produção de etileno e/ou propileno. A Tabela 2-2 Efeito da Temperatura nos rendimentos dos produtos apresenta o efeito do COT nos rendimentos dos produtos.

*Tabela 2-2 Efeito da Temperatura nos rendimentos dos produtos.
(Adaptado LEITE, 2013)*

| Rendimento dos Produtos (%peso) | Temperatura (°C) | | |
|---------------------------------|------------------|-------|-------|
| | 815 | 835 | 855 |
| Hidrogênio | 0,66 | 0,74 | 0,81 |
| Metano | 13,82 | 15,65 | 17,4 |
| Etileno | 24,71 | 27,06 | 29,17 |
| Propileno | 17,34 | 16,28 | 14,44 |
| Butadieno | 4,18 | 4,17 | 3,99 |
| Benzeno | 4,89 | 5,9 | 7,08 |
| Gasolina | 22,64 | 20,84 | 20,01 |

Pode-se concluir que o aumento de temperatura gera os seguintes resultados:

- ✓ Aumento do rendimento de etileno, metano, hidrogênio e benzeno;
- ✓ Pouca variação no rendimento de butadieno;
- ✓ Redução do rendimento de propileno e gasolina de pirólise. (LEITE, 2013)

Já o tempo de residência pode ser definido de forma simplificada como o tempo gasto por uma unidade de carga para atravessar toda a serpentina da radiação onde ocorrem as reações de pirólise.

O efeito do tempo de residência sobre a seletividade se deve ao fato das olefinas serem produzidas por reações primárias e por isto requerem um tempo de residência muito baixo. O aumento do tempo de residência, por sua vez, favorece as reações secundárias, isto é, a produção de compostos aromáticos e coque, às expensas de olefinas formadas por reações primárias.

O tempo de residência depende dos seguintes parâmetros:

- **Geometria da serpentina:** quanto maior for o comprimento da serpentina e maior for

o seu diâmetro, maior será o tempo de residência;

- **COT – coil outlet temperatura:** é uma variável chave neste processo, pois determina a cinética das reações, além de ter forte influência no tempo de campanha das serpentinas. Quanto maior a temperatura, maior será o volume específico dos gases, aumentando a velocidade e diminuindo o tempo de residência. Por outro lado, quanto maior for o COT maior será a vazão de gás combustível do forno, logo maior temperatura na superfície da serpentina.

A distribuição da carga térmica ao longo da serpentina também é um fator importante e possui forte influência na campanha da serpentina, pois pontos quentes localizados favorecem reações de coqueamento contínuo levando a carburização. Na maioria das unidades de *steam cracking* existe um controle do COT, manipulando a vazão de gás combustível do forno;

- **Razão DS/HC:** elevar a razão DS/HC aumenta a velocidade e, conseqüentemente, diminui o tempo de residência. No entanto, aumentando muito a carga e/ou vapor de diluição aumentará também a perda de carga na serpentina, elevando conseqüentemente a pressão da carga. Na prática sabe-se que aumentando 100% a mistura DS/HC apenas 20% do tempo de residência é reduzido.

O vapor de diluição é injetado com a carga do forno para controlar a pressão parcial dos hidrocarbonetos, visando aumentar a produção de olefinas e diminuir a produção de coque nas serpentinas e TLE'S. A razão ótima DS/HC depende das propriedades da carga e de fatores econômicos determinados pelo consumo de energia e pela seletividade dos produtos da pirólise. As razões típicas DS/HC usadas para os diferentes tipos de cargas estão na Tabela 2-3 Relações típicas de DS/HC a depender da carga processada.

Tabela 2-3 Relações típicas de DS/HC a depender da carga processada.

(Elaboração Própria)

| TIPO DE CARGA | RAZÃO DS/HC em massa |
|----------------------|-----------------------------|
| Etano | 0,30 |
| Propano (GLP) | 0,30 |
| Nafta | 0,48-0,60 |
| Gasóleo | 0,6-0,9 |

Maiores relações DS/HC favorecem a uma maior produção de olefinas e minimizam a deposição de hidrocarboneto (coque) na serpentina dos fornos, devido à redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos. Porém, a operação com razões DS/HC maiores que a de projeto deve ser feita com muito cuidado, porque o aumento excessivo da velocidade pode causar

erosão em curvas das serpentinas. Isto depende do projeto do forno, do tipo de carga, e da severidade do craqueamento.

- **Pressão de operação:** o efeito da pressão de operação será contrário ao da temperatura. Quanto menor é a pressão, maior será o volume e conseqüentemente menor o tempo da residência. A pressão de operação será influenciada pelos aspectos geométricos das serpentinas, pela razão DS/HC, e pelo delta P existente no sistema. Portanto, procura-se operar os fornos de pirólise com a menor pressão possível.

O perfil da pressão parcial dos hidrocarbonetos ao longo da serpentina do forno é fator importante para definir o rendimento da pirólise. As pressões parciais de hidrocarbonetos e vapor se somam para compor a pressão total. A pressão total decresce ao longo da serpentina devido à perda de carga. Altas pressões parciais de hidrocarbonetos conduzem as reações secundárias indesejadas. Baixas pressões parciais melhoram o rendimento de etileno.

$$P_{total} = P_{hidrocarboneto} + P_{vapor \text{ de diluição}}$$

Resumindo, a $P_{hidrocarboneto}$ é função de:

- ✓ - Grau de conversão da pirólise;
- ✓ - Pressão na saída da serpentina;
- ✓ - Perfil de velocidade do gás;
- ✓ - Razão DS/HC.

As matérias-primas processadas também apresentam bastante influência no rendimento de *high value chemicals (HVC)*.

Qualquer hidrocarboneto pode servir de matéria prima para a indústria petroquímica, mas pode-se destacar a nafta, o etano, o propano, seguidos pelo gasóleo e GLP, como as matérias-primas mais utilizadas. O consumo mundial em percentual pode ser visualizado na Figura 2-9 Consumo Mundial (%) de matérias-primas na pirólise em 2010.

(Adaptado de ERAMO, 2012 apud LEITE, 2013)

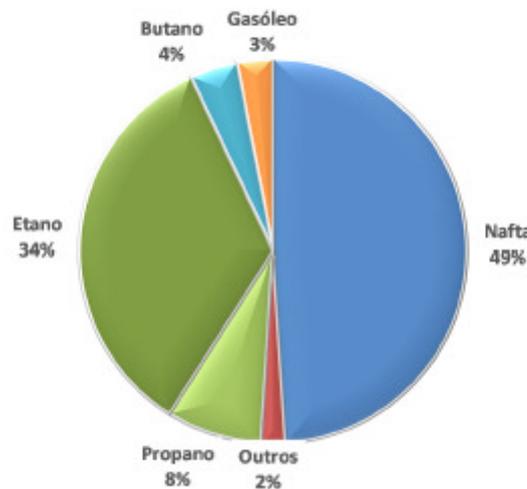


Figura 2-9 Consumo Mundial (%) de matérias-primas na pirólise em 2010.
(Adaptado de ERAMO, 2012 apud LEITE, 2013)

Os rendimentos dependem muito fortemente da matéria-prima processada e da estrutura da cadeia hidrocarbônica. A Tabela 2-4 Impacto da qualidade da carga, detalha o rendimento médio a depender da matéria prima processada.

Tabela 2-4 Impacto da qualidade da carga.
(Adaptado LAUGIER 2009 apud LEITE, 2013).

| Produtos (% p/p) | Carga | | | | | |
|----------------------|-------|---------|--------|-------|---------|------------------|
| | Etano | Propano | Butano | Nafta | Gasóleo | Gasóleo de Vácuo |
| Gás Combustível | 13,8 | 32,9 | 28,6 | 18,0 | 12,0 | 10,0 |
| Eteno | 84,0 | 46,0 | 46,2 | 35,0 | 28,5 | 26,0 |
| Propeno | 1,2 | 14,5 | 18,0 | 18,0 | 17,0 | 16,5 |
| Gasolina de Pirólise | 0,8 | 5,8 | 20,0 | 20,0 | 26,5 | 25,0 |
| Óleo Combustível | 0,2 | 0,8 | 9,0 | 9,0 | 16,0 | 22,5 |
| Total | 100,0 | 100,0 | 121,8 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

À medida que a carga passa do etano para frações mais pesadas, com menor relação hidrogênio/carbono, a produção de eteno diminui. Obviamente, os resultados dessa tabela dependem de outros parâmetros, tais como: severidade, tipo de forno e condições operacionais, mas a qualidade é determinante, sendo importante o seu teor de n-parafinas, isoparafinas, naftênicos e aromáticos. (LEITE, 2013)

Foi desenvolvido, então, um fator que compõe a lista de especificação para a qualidade da nafta, que é a razão entre o percentual de isoparafinas e n-parafinas (I/P). Quanto menor esta

razão, a nafta tenderá a produzir mais eteno e hidrogênio. Quanto maior a razão de I/P a nafta terá um maior potencial para gerar propeno e metano (LUMMUS, 2010).

Outros fatores influenciam fortemente na produção de *HVC*. São eles: a faixa de destilação; densidade; conteúdo de parafinas, isoparafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, conhecido como análise PIONA para cada número de carbono. (LEITE, 2013).

Outro item importante que pode afetar o fator operacional dos fornos de pirólise e especificação dos produtos obtidos são os contaminantes presentes na matéria-prima. Os principais deles e suas consequências podem ser visualizados na Tabela2-5.

Tabela 2-5 Principais contaminantes de carga.
(Adaptado LUMMUS, 2010)

| Contaminante | Carga | Limite (em massa) | Impacto |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|---|
| Arsênio | C2, C3, GNL, Nafta | 10 ppm | Veneno de catalisadores |
| Cálcio | GNL, Nafta e Gasóleo | < 1 ppm | Pode causar sujeira na convecção do forno e problemas de corrosão |
| Cinzas | GNL, Nafta e Gasóleo | ND | Pode causar sujeira na convecção do forno e problemas de corrosão |
| Cloreto | GNL, Nafta e Gasóleo | < 5 ppm | Potencializa corrosão por <i>stress</i> durante <i>shutdowns</i> |
| COS e CS ₂ | C2 e FCC | 2 ppm | Veneno de MAPD |
| Ferro | Nafta, GNL e Gasóleo | ND | Sujeira e aumenta formação de coque na serpentina |
| Fluoreto | C2,C3 e C4 | 2 ppm | Potencial para corrosão das serpentinas e veneno de catalisadores de C4 |
| Chumbo | Gasóleo | 30 ppb | Veneno de catalisadores e contaminação de produtos |
| Mercúrio | C2, C3, GNL | 5 ppb | Corrosão em trocadores de alumínio e veneno de catalisador |
| MTBE | Nafta | 50 ppm | Se decompõe em em metanol que é contaminante do propeno |
| Metanol | Nafta | 50 ppm | Contaminante de propeno |
| Oxigênio | FCC e gás flare | < 10 ppm | Formação de sujeira, NOx e impacta na especificação do C4 |
| Potássio | GNL e Gasóleo | < 1 ppm | Risco de corrosão das serpentinas dos fornos |
| Sódio | GNL, Nafta e Gasóleo | 125 ppb | Danos nas serpentinas do forno e redução das campanhas do mesmo |
| Vanádio | GNL, Nafta e Gasóleo | < 1 ppm | Risco de corrosão das serpentinas dos fornos |
| Água | Todas cargas líquidas | isento água livre | Vaporização na convecção dos fornos |

Este capítulo contemplou uma revisão bibliográfica, contextualizando o tema através de uma descrição sobre o processo do *steam cracking* e os fornos de pirólise. No próximo capítulo, serão detalhados os aspectos críticos da operação do forno de pirólise, as estratégias de manutenção e conceitos importantes que permitirão o melhor entendimento dos próximos capítulos desta dissertação.

3 ASPECTOS CRÍTICOS DA OPERAÇÃO DE UM FORNO DE PIRÓLISE E SUAS ESTRATÉGIAS DE MANUTENÇÃO

A compreensão dos aspectos críticos de operação e as estratégias de manutenção são importantes para fortalecer o entendimento dos próximos capítulos desta dissertação. Iniciando pelo entendimento do termo “estratégias de manutenção”, este pode ser dividido em duas: “Repotencialização” e “Intervenção de manutenção”.

A repotencialização (REPOT), também bastante conhecida pelo termo inglês *RECOIL*, prevê a mudança do conjunto completo da serpentina, isto é, remove-se a serpentina atual e a substitui por um conjunto completamente novo, sem que haja nenhum reparo. Esta serpentina é original, emitida, inclusive, com certificado do fabricante. O objetivo deste trabalho é aumentar o tempo de campanha entre REPOTs.

Já as intervenções de manutenção preveem limpeza de alguns componentes dos fornos que permitem a operação do forno de forma eficiente e segura durante os 5,5 anos de campanha. Tem-se, como exemplos de intervenção, a limpeza dos TLEs, para maximizar a produção de vapor de super alta pressão, limpeza da zona de convecção, visando grandes ganhos energéticos, manutenções preventivas nos ventiladores e instrumentos, paradas para implementação de projetos de melhorias energéticas e de eficiência, substituição de queimadores, reposição de refratários, entre outros. São geralmente intervenções que duram no máximo 25 dias.

Além disso, podem ocorrer intervenções de manutenção para reparo da falha de algum componente do forno, que pode variar da substituição de 1 passe inteiro da serpentina até uma simples redução no comprimento para garantir o tamanho adequado. Intervenções nos suportes da serpentina também podem ser necessários. Nestes casos, as falhas foram localizadas (por carburização ou alongamento de um trecho específico) e por isso, não requerem substituição completa do conjunto.

Falha de materiais por erosão/corrosão de *fitting quench*, TLE e ventiladores ou até mesmo reduções de carga por limitação de produção de petroquímicos também podem demandar esporadicamente a parada de forno.

Cada parada de forno – independentemente do motivo - submete a serpentina a um *stress* térmico, que o faz variar de 840°C até a temperatura ambiente e este resfriamento compromete o tempo de vida útil da serpentina. Este conceito será mais bem explorado no decorrer da dissertação.

Um outro item que é bastante conhecido no universo de quem opera fornos de pirólise é o procedimento de descoqueamento da serpentina, devido à formação gradual de coque nas

serpentina da radiação e nos trocadores de calor localizados na saída dos fornos, chamados TLE's, durante o processo de pirólise. O fenômeno da formação e deposição do coque afeta fortemente as condições operacionais dos fornos de pirólise. Como o coque é um isolante térmico, sua formação é acompanhada de progressiva elevação na temperatura dos tubos, resultante da necessidade de manter a condição da pirólise (temperatura do fluido no interior do tubo), devido à elevação da resistência a transferência de calor para o fluido de processo pela presença do coque.

A formação do coque tem as seguintes consequências:

- Aumenta a temperatura da parede dos tubos, particularmente na zona de radiação dos fornos;
- Aumenta a perda de carga (ΔP) nos tubos, pela efetiva redução da área da seção transversal em função da deposição do coque;
- Reduz a eficiência da transferência de calor no forno, uma vez que ocorre aumento no consumo de energia causada pela elevação progressiva do consumo de gás combustível;
- Gera um aumento no número de ciclos de descoqueamento, diminuindo a vida útil dos tubos;
- Elevação da temperatura de metal das serpentinhas dos fornos;
- Redução da seletividade das reações para olefinas.

A Figura 3-1 mostra que a temperatura na parede externa do tubo é determinada pela transferência de calor que ocorre através de três camadas em série: a parede do tubo, a camada do coque depositado e o filme de gás, caracterizado por uma lâmina em que estão presentes os componentes precursores da deposição do coque.

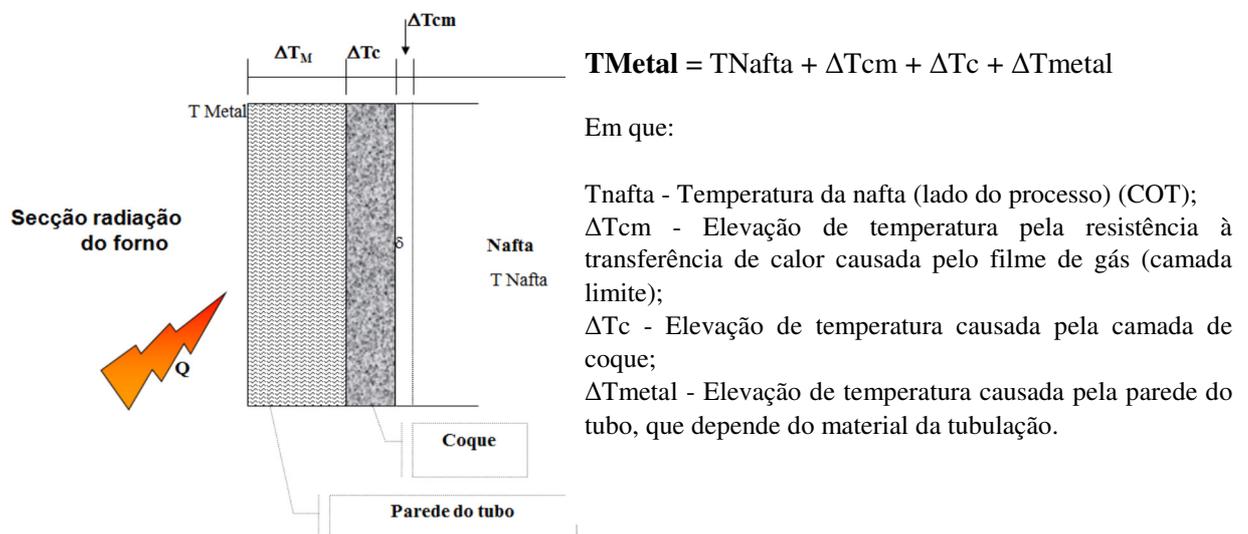


Figura 3-1 Esquemático da transferência de calor no forno.
(BRASKEM, 2010)

A operação dos fornos com alta severidade, embora aumente a produção de produtos mais nobres, implica numa maior geração de coque e consequente encurtamento das campanhas, podendo ocasionar uma perda de produtividade.

A literatura reporta basicamente três mecanismos para formação de coque, catalítico, pirolítico e de condensação. Os dois primeiros se caracterizam como coque em serpentinas dos fornos de pirólise. Já o coque de condensação, que seria o terceiro tipo de coque, é muito característico em TLE's. O coque é um complexo de carbono, hidrogênio e frações de metais com característica amórfica ou cristalina, formado nas superfícies das serpentinas e dos TLE's dos fornos, a partir de reações secundárias de decomposição da carga processada. A Figura 3-2 traz uma Foto microscópica do coque catalítico e pirolítico.

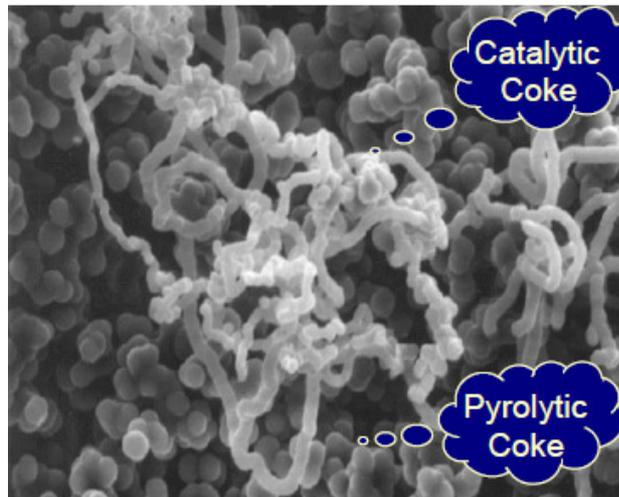


Figura 3-2 Foto microscópica do coque catalítico e pirolítico.
(BRASKEM, 2013)

Os fatores que influenciam na taxa de formação de coque são:

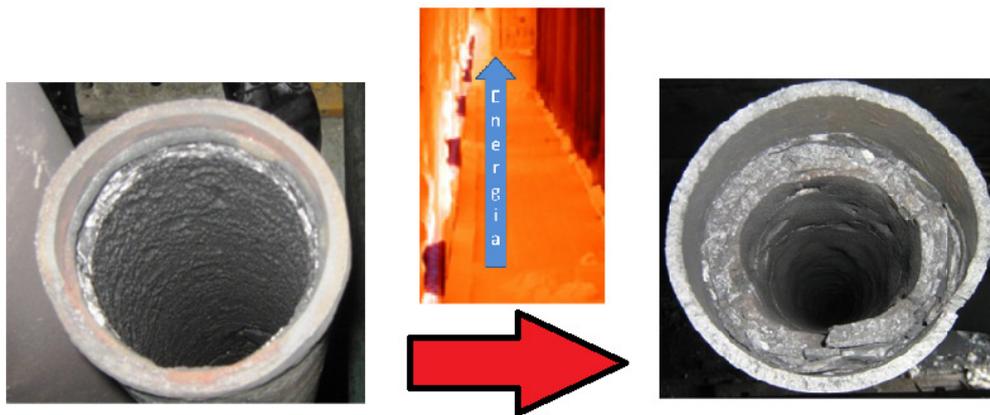
- Pressão de operação interna da serpentina;
- Composição da carga dos fornos de pirólise, como tipo de matéria-prima ou contaminantes presentes;
- Relação de Vapor/Carga de hidrocarboneto;
- Temperatura de operação, mais especificamente o valor de COT e a TMT permitida;
- Condições de projeto da serpentina (tempo de residência e materiais);
- Adição de produtos químicos que alteram a taxa de reação.

A formação de coque se inicia quando a superfície metálica do tubo está ainda limpa e

exposta, recebendo carga a elevadas temperaturas. O coque formado nesta etapa do processo é denominado coque catalítico, pois a formação de coque é catalisada pelo metal do tubo.

O acúmulo do coque aumenta a perda de carga, resultando em um baixo rendimento em etileno, além de elevar a resistência da transferência de calor para a carga, causando o aumento da temperatura de parede do tubo (TMT) e aumento do custo energético e conseqüentemente o tempo de campanha do forno. Após o tempo de campanha do forno, inicia-se o processo de descoqueamento. O descoqueamento é realizado, usando uma mistura de vapor e de ar para queimar o coque, mantendo o forno em elevadas temperaturas. Este é um processo indesejável, pois indisponibiliza o forno durante o período, gastos com gás combustível sem que haja produção de etileno, além de diminuir a vida útil das serpentinas por causa de ciclos térmicos constantes. O tempo para conclusão de um processo de descoqueamento pode variar entre 16 e 24 horas.

Na Figura 3-3 pode-se observar a diferença entre a espessura da camada de coque entre um tubo em início de campanha e outro em final de campanha



*Figura 3-3 Coque formado na serpentina no início e no final de campanha dos fornos de pirólise.
(BRASKEM, 2010)*

Na Figura 3-4 é possível perceber que o coque formado durante a campanha pode ser mais espesso do que a serpentina do forno de pirólise.

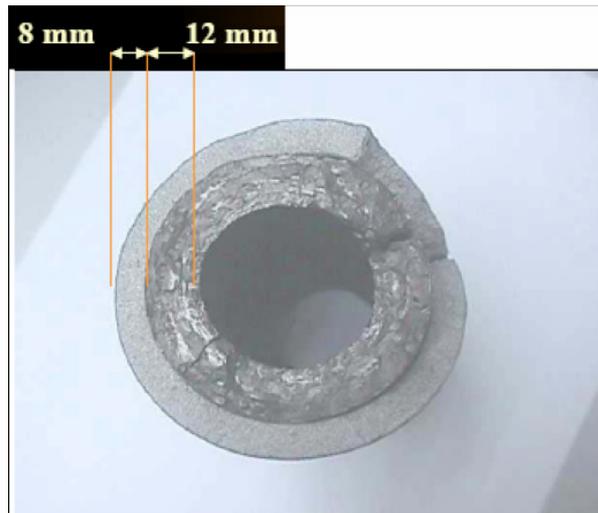


Figura 3-4 Foto de uma secção transversal de um tubo da radiação com coque.
(BRASKEM, 2013)

A composição e as propriedades físicas do coque dependem de diversas condições, já mencionadas anteriormente.

Os principais mecanismos de formação do coque são:

- Reações heterogêneas de decomposição de hidrocarbonetos na superfície do metal da serpentina, com formação de coque catalítico tipo filamentososo, conforme Figura 3-5, contendo de 0,2 a 2% de metal, que migrou da superfície do tubo, sendo o cromo, o principal metal migrado. Esse metal migrado para o coque se acumula principalmente na superfície do mesmo, com menores quantidades de metal ao longo do coque.

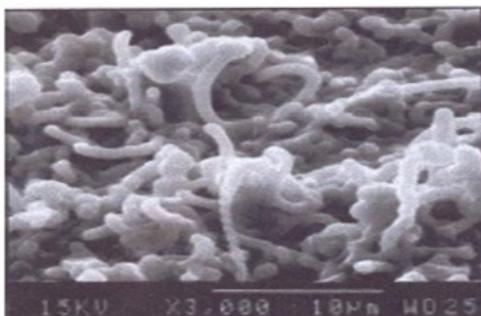
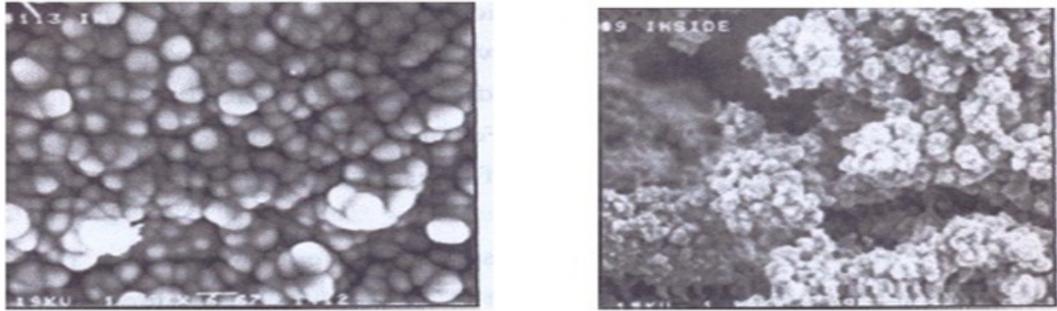


Figura 3-5 Foto microscópica do coque catalítico com a aparência filamentososa.
(Curso LUMMUS, 2012)

- Reações de desidrogenação e condensação de hidrocarbonetos insaturados, especialmente aromáticos policíclicos, em fase gasosa, com formação de **coque assintótico tipo amorfo ou pirolítico**, conforme Figura 3-6, que ocorrem normalmente em superfície já cobertas com coque (sem o contato com o metal)

e altas temperaturas, típica de fornos operando há alguns dias.



*Figura 3-6 Fotos microscópicas do coque pirolítico e de condensação.
(BRASKEM, 2014)*

No primeiro estágio, a taxa de deposição do coque é maior devido à influência catalítica do metal da parede do tubo na decomposição dos precursores do coque. A atividade catalítica dos metais decresce segundo a seguinte ordem: Fe > Ni > Ti > Zr > Cu > W.

No início da campanha do forno de pirólise, hidrocarbonetos em fase gasosa reagem com o níquel ou ferro presente na superfície dos tubos da serpentina da zona de radiação. O carbono se difunde através das partículas do metal e se deposita como coque sólido, com característica de filamento ou fibra. O crescimento continua até o metal ser coberto com outros tipos de coque. Em termos de massa, este tipo de coque geralmente ocorre como uma pequena fração do coque total. Ele tem as seguintes características:

- Ocorrem em temperaturas entre 350°C – 1100°C;
- Filamentos ou fibras tendem a se tornar grafíticos, aderindo ao metal;
- Corroem a superfície do metal;
- As reações da formação do coque filamentosos são do tipo radicais livres, principalmente com compostos insaturados presentes na nafta em fase gás, como o acetileno, etileno, butadieno dentre outras olefinas e radicais livres.

A formação do coque catalítico está associada à disponibilidade de sítios catalíticos na superfície metálica dos equipamentos. Para superfícies limpas, existe um número significativo de sítios livres, onde as olefinas são preferencialmente adsorvidas em detrimento das parafinas.

A presença de Fe e Ni na superfície do metal é conhecidamente fator de aceleração das reações de formação do coque, assim como a dependência direta com a temperatura. O Níquel presente na estrutura dos tubos catalisa a formação de coque, CO e CO₂. Conforme a superfície torna-se coberta com uma camada de coque, o efeito da superfície diminui. O enxofre presente

ou dosado na carga inibe a ação catalisadora do Ni, por isto é importante o controle de enxofre na carga de etano (H_2S ou DMDS) e o acompanhamento do enxofre na nafta.

A formação do coque catalítico segue uma sequência até sua formação completa. No processo normal, ocorre uma atração das moléculas do hidrocarboneto pela superfície do metal, também chamada de quimissorção, conforme Figura 3-7. A quimissorção é um processo em que uma molécula se une a superfície do adsorvente, através da formação de ligações químicas, normalmente covalentes, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.



Figura 3-7 Início do processo de quimissorção.
(BRASKEM, 2010)

Esta atração pode provocar uma decomposição das moléculas em carbono e hidrogênio, sendo esta reação reversível, conforme Figura 3-8. Após esta decomposição, o íon hidrogênio dissociados reage com outra molécula formando o gás e o carbono permanece na forma iônica. Este carbono pode interagir com o processo de duas formas, a primeira é migrando para o material da serpentina através de difusão formando carbeto internos, alterando as propriedades da liga. A outra forma é reagindo com outras moléculas de hidrocarbonetos, sendo este um catalisador, e formando depósitos ao longo a superfície do tubo.

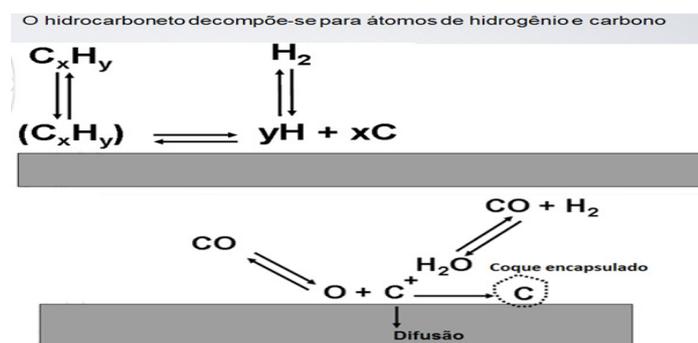


Figura 3-8 Continuação do processo de quimissorção.
(BRASKEM, 2010)

Neste caso tem-se a formação do coque filamentososo.

O coque inicial, chamado de coque catalítico é basicamente formado pelos componentes mais leves do gás. Com a presença de radicais livres estes componentes polimerizam e formam componentes mais pesados que sedimentam na superfície do metal, conforme Figura 3-9. A taxa de formação deste sedimento pesado é determinada pela composição do gás que é alimentado no forno, da temperatura de operação, da pressão do sistema e da interação entre os componentes do gás e os radicais livres. Quanto maior a temperatura, maior a pressão e maior presença de radicais livres, maior a taxa de formação do coque catalítico.

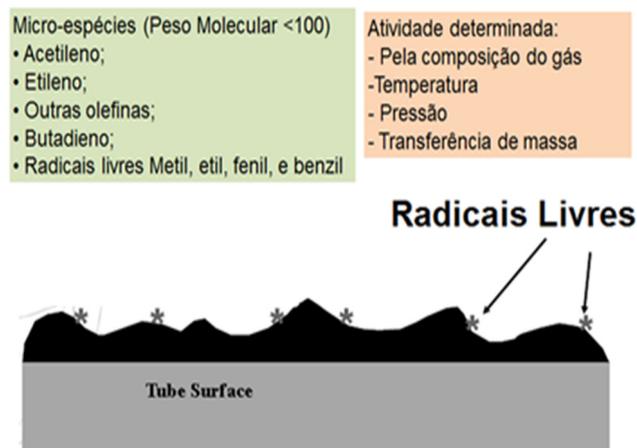


Figura 3-9 Sedimentação na superfície do metal.
(BRASKEM, 2010)

Durante o descoqueamento, um dos objetivos é a associação do carbono dissociado no processo de pirólise com o vapor de água e o oxigênio (sendo este último o mais eficiente). O carbono reage com o vapor de água formando CO e hidrogênio, e posteriormente o CO₂.

É através deste processo onde se tem a remoção deste carbono que está na forma depositada (coque), ou na forma reduzida (íon catalisador). Ele pode ser visto como um procedimento de manutenção, mas é executado pela equipe de operação.

No decorrer da campanha ocorre um decréscimo na taxa de formação do coque catalítico, que se mantém relativamente constante até o final, devido ao fato da diminuição da atividade catalítica e de prevalecer a formação do coque tipo pirolítico na superfície coberta com camada de carbono.

A Figura 3-10 apresenta fotos em microscópio eletrônico do coque formado no interior dos tubos das serpentinas da secção de radiação dos fornos. Pode-se observar que o coque formado no processamento do etano como matéria prima para produção do etileno é composto por camadas densas e de difícil remoção, predominância do coque catalítico. Experiências em

unidades piloto demonstram que a taxa de formação deste tipo de coque é mais lenta quando comparada com a formação de coque pelo processamento da nafta como matéria-prima. O coque formado pela nafta na produção do etileno tem aspecto filamentosoe pouco resistente, sendo de fácil remoção.

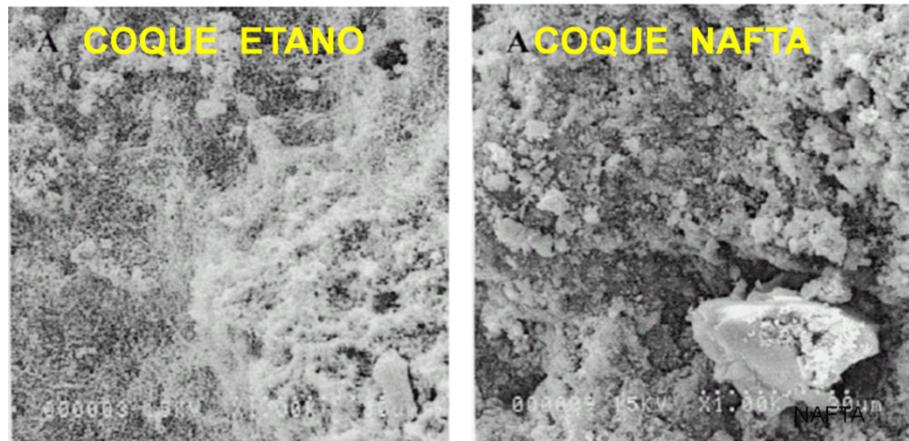


Figura 3-10 Coque formado em função do tipo de carga – Microscopia Ótica. (BRASKEM, 2013)

O tipo de carga não só afeta o aspecto do coque como também a quantidade de cada tipo de coque que é formada conforme a Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Formação de coque por matéria-prima. (BRASKEM, 2010)

| | CARGA GASOSA | CARGA LÍQUIDA |
|---|--------------|---------------|
| QUANTIDADE RELATIVA DE COQUE CATALITICO | 80% a 90% | 30% a 40% |
| QUANTIDADE RELATIVA DE COQUE PIROLITICO | 10% a 20% | 60% a 70% |

A Figura 3-11 apresenta uma curva típica de aumento de TMT (*Tube Metal Temperature*) durante a campanha de um forno, com um aumento rápido da temperatura de parede nos primeiros dias de campanha devido à formação do coque catalítico, seguido por uma menor taxa de elevação da temperatura pela formação do coque pirolítico.

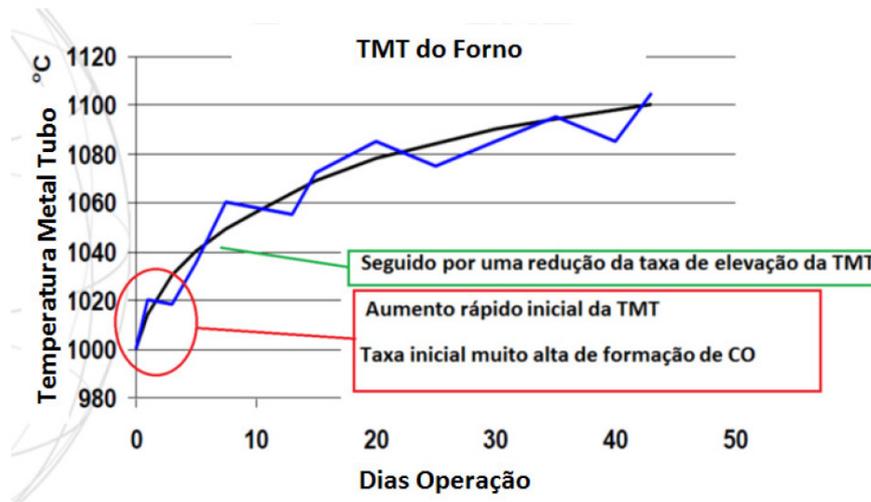


Figura 3-11 Curva de TMT durante a operação de um forno de pirólise.
(Adaptado LUMMUS, 2012)

Conforme relatado, o coque catalítico é o mecanismo inicial de formação de coque no início da campanha do forno. Este efeito de formação catalítica de coque é representativo apenas nas primeiras horas de operação. Após o período inicial, quando a superfície do metal exposta é reduzida, a taxa de crescimento do depósito é dominada pela contribuição das reações de radicais livres.

O coque pirolítico é formado em quantidade significativa por reações não catalíticas dos hidrocarbonetos da nafta em fase gasosa durante o craqueamento térmico, ocorrendo normalmente em temperatura próxima aos 800°C. Por este mecanismo, o coque de alta viscosidade é formado por reações de adição e decomposição na superfície do coque por compostos insaturados, principalmente em cadeias com estruturas alifáticas ou aromáticas, gerando um crescimento contínuo da estrutura do coque. O depósito e formação do coque catalítico pode ser visualizado na Figura 3-12.

A atividade do coque pirolítico é determinada principalmente:

- Pela temperatura de operação (COT);
- Pela pressão (COP – *Coil Outlet Pressure*);
- Relação DS/HC (Vapor de diluição/hidrocarbonetos);
- Pelas características de transferência massa da serpentina.

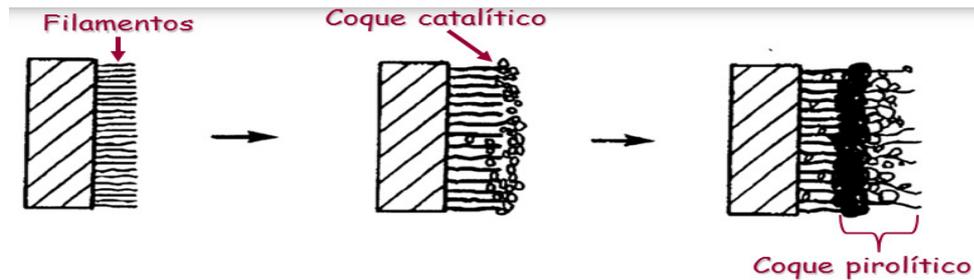


Figura 3-12 Evolução da formação de coque.
(BRASKEM, 2010)

Os procedimentos para remoção de coque das serpentinas dos fornos de pirólise da unidade devem ser realizados a cada 45 – 60 dias de operação. Este é o tempo médio previsto para que seja percebido um aumento de TMT da serpentina do forno, devido ao aumento da formação de coque no interior da serpentina. O procedimento é realizado pela equipe de operação para garantir a operação do forno com a TMT abaixo do limite superior, o que garante a integridade do material.

A expectativa para a vida útil das serpentinas dos fornos da unidade é completar pelo menos seis anos contínuos de operação. Ao longo dessa campanha, os tubos passam por diversos processos de fragilização do material como a carburização, nitretação e o aumento da fluência, que reduzem a ductilidade do material, além de choques térmicos e superaquecimentos causados pelas condições de operação e manobras como colocação e retirada de carga e o descoqueamento, sem especificar os transientes causados por paradas não programadas.

O mecanismo dominante de falha das serpentinas é uma ação combinada de carburização e redução da ductilidade, minimizando a capacidade de “escoamento” do material, quando submetido ao ciclo térmico. Isso resulta em abaulamento, fluência e ovalização dos tubos.

O segundo mecanismo de falha dominante é a fratura frágil durante *trips* do forno, o que pode resultar em grandes fissuras longitudinais em muitos tubos.

Resumidamente, a fratura dúctil, gerada por carburização e fluência, ocorre apenas após extensa deformação plástica e se caracteriza pela propagação lenta de trincas resultantes da nucleação e crescimento de micro-cavidades. Já a fratura frágil ocorre pela propagação rápida de trincas, acompanhada de pouca ou nenhuma deformação. Os dois mecanismos de falha podem ser visualizados nas Figuras 3-13 e 3-14 e serão mais detalhados ao longo da dissertação.



*Figura 3-13 Fratura dúctil em serpentina de forno de pirólise.
(BRASKEM, 2014)*



*Figura 3-14 Fratura frágil em serpentina de forno de pirólise.
(BRASKEM, 2013)*

Um terceiro modo de falha, mas não menos importante, é o superaquecimento dos tubos por formação de coque pontual, levando a fusão. Este pode ser causado pela restrição de fluxo devido à presença acentuada de coque, problema em válvulas de entrada, por exemplo, ou

operação inadequada de queimadores com incidência direta da chama do queimador sobre o tubo. Estes itens estão intimamente ligados a disciplinas operacionais para ajuste de maçarico, gestão de pirometria e de queimadores. As plantas petroquímicas possuem rotinas operacionais e procedimentos específicos para garantir a eficiência destes itens.

Conforme descrito, os quatro principais modos de falhas de serpentinas descritos na literatura são: carburização, fluência, fratura frágil e superaquecimento, mas os problemas mais recorrentes nesta unidade avaliada são: carburização, fluência e fratura frágil.

A carburização decorre da migração do carbono, proveniente da atmosfera rica em hidrocarboneto dentro da serpentina, para dentro da matriz metálica, causando a precipitação de carbeto, sob altas temperaturas. Este mecanismo ocasiona modificações nas propriedades dos materiais, que comprometem a resistência mecânica e soldabilidade, devido à geração de tensões entre as regiões carburizadas e não carburizadas, isto é, a carburização compromete a ductibilidade e a tenacidade da liga, especialmente a baixas temperaturas. O aumento de volume causado pela formação de carbeto também gera tensões mecânicas no metal.

As tensões localizadas são o motivo para ocorrência de trincas em serpentinas, principalmente em paradas de emergência ou para descoqueamento, pois a diminuição da ductibilidade e da tenacidade provocam fragilização do material a temperatura ambiente.

Durante as paradas programadas dos fornos, mede-se o teor de carburização ao longo das serpentinas dos fornos, visando garantir a eficácia do procedimento de descoqueamento ou necessidade de substituição do trecho da serpentina.

As principais causas da carburização são:

- ✓ Conversão do óxido de cromo em carbeto;
- ✓ Falta de camada protetora de óxido;
- ✓ Falha na camada de óxido devido à fluência;
- ✓ Material da serpentina.

As inserções de alguns elementos químicos, como Ni e Si, nas ligas das serpentinas podem reduzir a carburização. A Figura 3-15 traduz a correlação dos materiais e carburização.

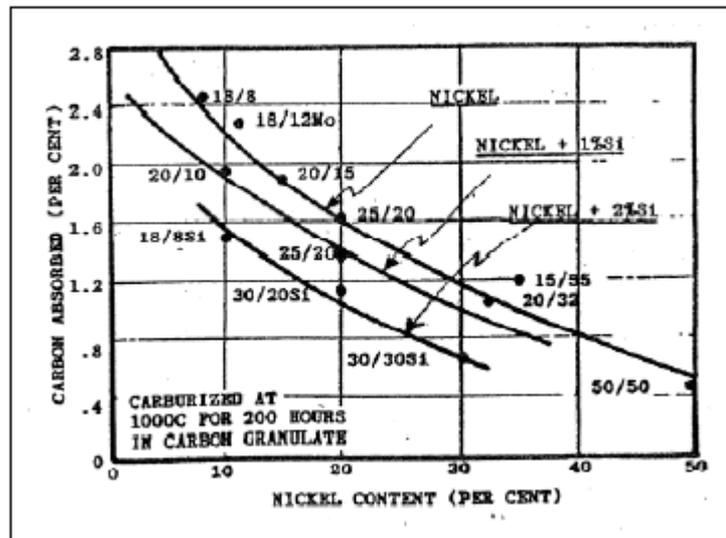


Figura 3-15 Influência do Ni e Si na prevenção de carburação.
(GOMMAS, 2001)

A fluência é um mecanismo complexo que reduz a ductibilidade do material, devido ao alongamento das serpentinas. A espessura da parede dos tubos da radiação é dimensionada com base na resistência a fluência.

A fluência é gerada por ciclos térmicos operacionais, seja por procedimento de descoqueamento, procedimentos de manutenção ou até mesmo paradas de emergência.

Durante a operação normal, o coque é formado no interior dos tubos. No final de campanha, a espessura do coque dentro da serpentina pode ser maior que 20 mm. O procedimento de descoqueamento prevê a gaseificação do coque, garantindo a limpeza dos tubos, mas durante o transiente entre a operação normal e o procedimento de descoqueamento ocorre variação de temperatura. O coeficiente de expansão térmica do metal é muito maior do que o coeficiente do coque. A dilatação é proporcional ao aumento de temperatura, mas não é a mesma para diferentes materiais, ou seja, mesmo para uma mesma variação de temperatura, a dilatação dos corpos não será a mesma para diferentes materiais, pois cada um tem um coeficiente de dilatação característico. Devido ao alto coeficiente de compressão do coque, o metal não consegue “quebrar” o coque. Isto causa *stress* no material, que são aliviados a medida que o procedimento de descoqueamento vai avançando. A taxa de deformação é proporcional a diferença do coeficiente de expansão térmica e o delta de temperatura, conforme mostrado na Figura 3-16.

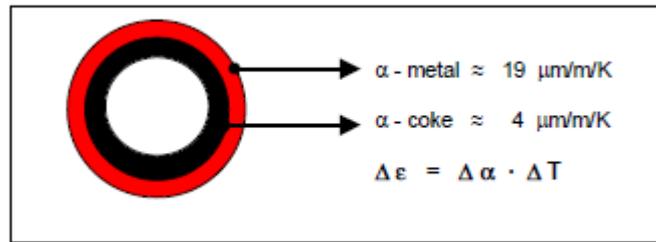


Figura 3-16 Influência do Ni e Si na prevenção de carburização.
(GOMMAS, 2001)

Durante o procedimento de descoqueamento, a temperatura cai entre 100 ~200°C, o que daria uma taxa de deformação de 0,15~0,30 %, correspondendo a um alto nível de stress do material. Durante a etapa seguinte, onde ocorre novamente um aumento de temperatura, este stress é aliviado devido à remoção de coque e à fluência do material. Durante cada ciclo, o tubo aumenta um pouco seu comprimento até que perca completamente a ductibilidade do material (Gommas, 2001).

A fratura frágil, conforme já mencionada, pode ser facilmente reconhecida como uma trinca longa longitudinal e ocorre em momentos de transiente de planta. Durante um trip, a temperatura pode variar abruptamente entre 500~700°C resultando numa taxa de deformação de 0,75-1,5%, considerada bastante alta.

Na Figura 3-17 se pode verificar que, a partir do meio da campanha da serpentina (3 anos) e de um determinado ponto de formação do coque, os tubos entram na “zona de material quebradiço” onde aumenta a probabilidade de haver trincas ou degola de tubos, durante eventos em que exista um choque térmico brusco nas serpentinas.

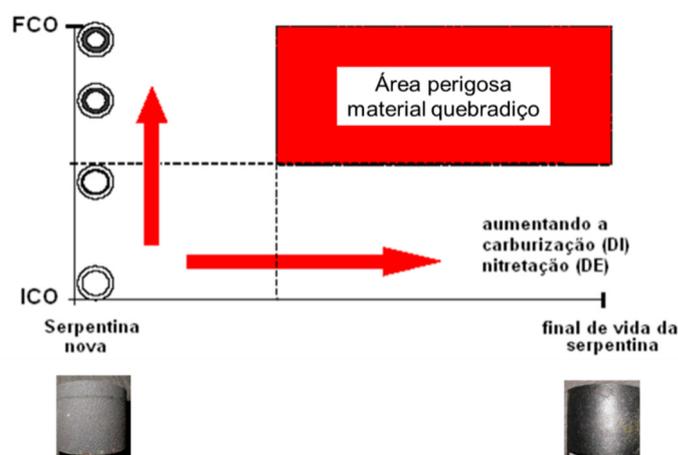


Figura 3-17 Zona de material quebradiço.
(GOMMAS, 2001)

As técnicas de avaliação da vida útil das serpentinas e as estratégias de inspeção devem levar em conta todos os mecanismos de falha relevantes e os possíveis motivos que podem gerar cada transiente.

Conforme já mencionado, o processo de craqueamento pirolítico com rendimento significativo em *HVC* se resume a conversão de hidrocarbonetos em olefinas em um ambiente extremamente agressivo, devido às altas temperaturas e tensões mecânicas aos quais estão submetidas as serpentinas dos fornos de pirólise.

A vida útil da serpentina é, portanto, dependente de parâmetros de processo e do material empregado. Além dos itens já comentados acima, pode-se destacar:

- **Ciclos térmicos:** este termo abrange os momentos de descoqueamento de serpentina e os procedimentos de ascendimento e apagamento do forno. Estes ciclos podem ser gerados por TMT alta, necessidade de limpeza de TLE, manutenções corretivas ou preventivas, falta de fornecimento de matéria-prima, baixa demanda comercial, entre outros. Faz-se necessário descrever cada motivo, pois este trabalho visará otimizar os parâmetros de processo para minimizar os ciclos térmicos.
- **Gestão de TMT:** Um dos principais limitantes da campanha dos fornos é a temperatura de metal dos tubos da radiação. Esta temperatura não deve estar acima do limite especificado do projeto, que fica em torno de 1.100°C.

O acompanhamento da TMT é de extrema importância para garantir que a serpentina do forno de pirólise não está operando acima da temperatura limite do material.

A maneira mais usual de se fazer medição da temperatura da serpentina é através pirômetro óptico. A medição de temperatura da parede é uma variável definida em cada planta industrial a depender de suas particularidades de operação, mas algumas regras valem para todas:

- Após aumento da vazão horária de carga de hidrocarboneto;
 - Após alteração da relação DS/HC;
 - Após alteração de COT dos fornos de pirólise;
 - E ou após um transiente térmico ou elétrico;
- **Procedimento de descoqueamento:** O coque depositado, além de contribuir para a carburização, aumenta o consumo de gás combustível no forno, diminui o

diâmetro interno da serpentina, aumentando a perda de carga e diminuindo a transferência de calor, levando a redução da eficiência do processo.

O processo de descoqueamento se resume a queima do coque depositado pela passagem de ar e/ou vapor pelas serpentinas dos fornos. A penalização do procedimento de descoqueamento reside no fato que ocorre uma carburização mais intensa na liga, acelerando a degradação do metal.

- **Procedimentos de ascendimento e apagamento do forno:** A taxa horária de ascendimento e apagamento dos fornos de pirólise também impacta fortemente na campanha da serpentina. A literatura recomenda uma taxa média entre 50~70°C/h.

- **Limpeza de TLEs:** a necessidade de limpeza de TLE gera ciclos térmicos no forno. A limpeza pode ser realizada através do descoqueamento dos TLEs ou limpeza mecânica. As opiniões dos especialistas não convergem quanto ao melhor método.

Avaliando o ciclo térmico na serpentina, o descoqueamento de TLE seria um melhor aliado, pois não se faz necessário apagar o forno para realizar a limpeza mecânica. Em compensação, existem artigos que relatam que o descoqueamento de TLE não favorece a formação de uma camada de óxido coesa na serpentina do forno, além de não possuir a mesma eficiência quanto a limpeza dos tubos, apresentando maior frequência de limpeza. Em compensação, a limpeza mecânica gera um ciclo térmico mais intenso, pois se faz necessário apagar o forno.

As plantas industriais mais novas tem investido em projetos cada vez mais robustos de TLEs, uma vez que este é causa para o aumento de ciclos térmicos, devido a necessidade de limpar mecanicamente ou através do procedimento de descoqueamento para manter a geração de vapor de alta pressão e conseqüentemente a eficiência energética do trocador. Resumidamente, plantas com TLEs pequenos requerem mais limpezas e conseqüentemente mais ciclos térmicos.

- **COT (*coil outlet temperature*):** esta temperatura é regulada pela admissão de gás combustível nos queimadores dos fornos. Quanto maior o COT, maior a carga térmica distribuída sobre a parede do material;
- **Razão DS/HC:** esta razão é quem regula a pressão parcial dos hidrocarbonetos e tempo de residência na serpentina. Uma baixa relação de DS/HC gera maior formação de coque na serpentina;

- **Vazão máxima de projeto de hidrocarboneto:** o forno possui uma carga de hidrocarboneto máximo por projeto. Operar acima da vazão de projeto sobrecarrega a serpentina do forno;
- **Correta operação dos queimadores:** queimadores com operação irregular podem gerar incidência de calor diretamente na serpentina dos fornos. Essa demanda de calor localizada sobrecarrega localmente a serpentina, impactando na vida útil;
- **Qualidade do gás combustível:** o gás combustível com material particulado, presença de líquido ou peso molecular diferente da especificação do queimador podem gerar retração ou deslocamento de chama, conforme Figura 3-18. Este item pode causar uma distribuição térmica inadequada ao longo da serpentina, além de possíveis eventos de segurança de processo;

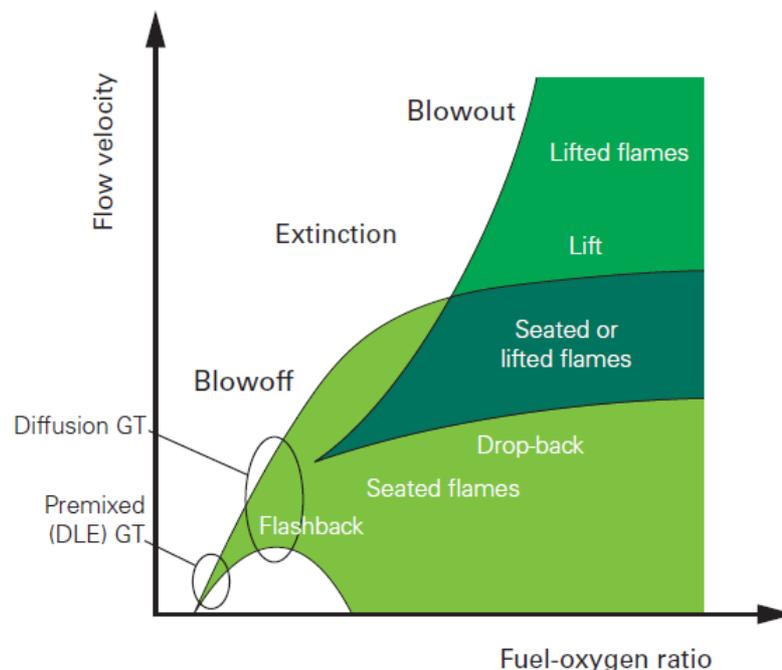


Figura 3-18 Regime da chama em função taxa gás combustível e oxigênio
(Guia de Intercambiabilidade de Gás e Qualidade do Gás, 2005)

- **Qualidade da matéria-prima processada e presença de contaminantes:** podem impactar no tempo de campanha, devido à formação de coque. Matérias-primas com altas taxas de olefinas favorecem a formação de coque, que aumenta a quantidade de ciclos térmicos previstos para o forno.
- **Material da serpentina:** Devido a estas condições, os materiais das serpentinas

dos fornos de pirólise tem sido ligas especiais, que minimizam os efeitos indesejados. As ligas austeníticas HP tem ganhado espaço neste universo. Estas ligas possuem geralmente 25% de cromo e 35% de níquel, e podem ou não, ser estabilizadas com nióbio. Outra liga bastante utilizada é 35% de cromo e 45% de níquel. O cromo é responsável por conferir boa resistência à corrosão e o níquel confere alta resistência a fluência.

Ainda assim, as ligas sofrem carburização quando expostas a altas temperaturas e em atmosferas, que contém carbono, pois o carbono penetra na liga levando a formação de carbeto, que causam degradação das propriedades do metal, podendo gerar falha do material;

- **Suportes e alinhamento da serpentina:** o suporte está responsável pelo alinhamento da serpentina. Projeto de suporte inadequado ou ausência de suportes pode manter a serpentina mais próxima dos queimadores, incidindo chama diretamente no tubo e má distribuição térmica, gerando zonas mais quentes do que outras e causando o efeito conhecido como “flecha”, como apresentado nas Figuras 3-19 e 3-20. Além disso, pode tensionar a serpentina em excesso causando maior a elongação por fluência.

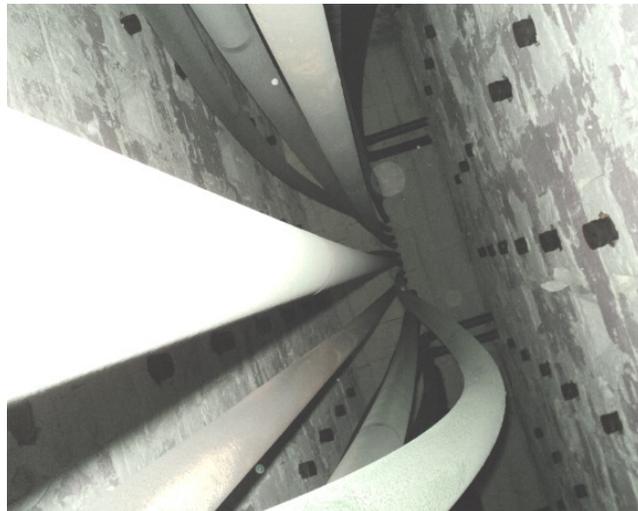


Figura 3-19 Efeito "flecha" em serpentina por suportes inadequados (BRASKEM, 2014)



*Figura 3-20 Serpentina desalinhada (uma sobre a outra).
(BRASKEM, 2010)*

A literatura tem detalhado diversos modos de falha, inclusive os modos mais frequentes entre os *crackers*, base nafta, mas cada unidade industrial apresenta particularidades que podem fugir da estatística levantada pela literatura, pois dependem dos parâmetros de operação, procedimentos de partida e parada, quantidade de descoqueamentos, distribuição da carga térmica na secção de radiação, a tecnologia da serpentina, a composição da matéria-prima processada, entre outros.

Neste capítulo foram detalhados os principais mecanismos de falha em serpentinas de fornos de pirólise, os aspectos críticos da operação de um forno e as estratégias de manutenção. Foram detalhadas as possíveis causas, sejam variáveis de processo, projeto e/ou de construção, que podem comprometer o tempo de campanha de um forno de pirólise. O próximo capítulo trará um levantamento histórico das intervenções realizadas nas serpentinas dos fornos nos últimos dois ciclos (18 anos), ocasionadas por trincas por fluência e choque térmico e também devido à troca de tubos de serpentina pela condição de carburização e/ou deformação.

4 LEVANTAMENTO HISTÓRICO DAS INTERVENÇÕES REALIZADAS NAS SERPENTINAS DOS FORNOS

Conforme já mencionado, a compreensão deste capítulo depende do entendimento dos termos “Repotencialização” e “Intervenção de manutenção”. O principal objetivo deste trabalho é aumentar o tempo de vida útil das serpentinas entre REPOTs, propondo as ações mais assertivas para atingimento da meta, considerando os principais modos de falha de serpentinas de fornos de pirólise da unidade. Como consequência de uma melhor operação do forno, também se espera reduzir as intervenções de manutenção.

O detalhamento dos modos de falha por forno é de bastante importância para o entendimento dos principais fatores, que causaram e que ainda podem causar a redução de campanha destes equipamentos.

A literatura tem detalhado diversos modos de falha, inclusive os modos mais frequentes entre os *crackers*, base nafta, mas cada unidade industrial apresenta particularidades que podem fugir da estatística levantada pela literatura, pois dependem dos parâmetros de operação, procedimentos de partida e parada, da quantidade de descoqueamentos, da distribuição da carga térmica na secção de radiação, da tecnologia da serpentina, da composição da matéria-prima processada, entre outros.

A Tabela 4-1 traz o tempo de campanha do forno entre REPOTs da unidade e o número de intervenções nas serpentinas dos fornos de nafta, que foram necessárias para atingir a campanha prevista de 5,5 – 6,0 anos.

Esta tabela detalha três momentos distintos:

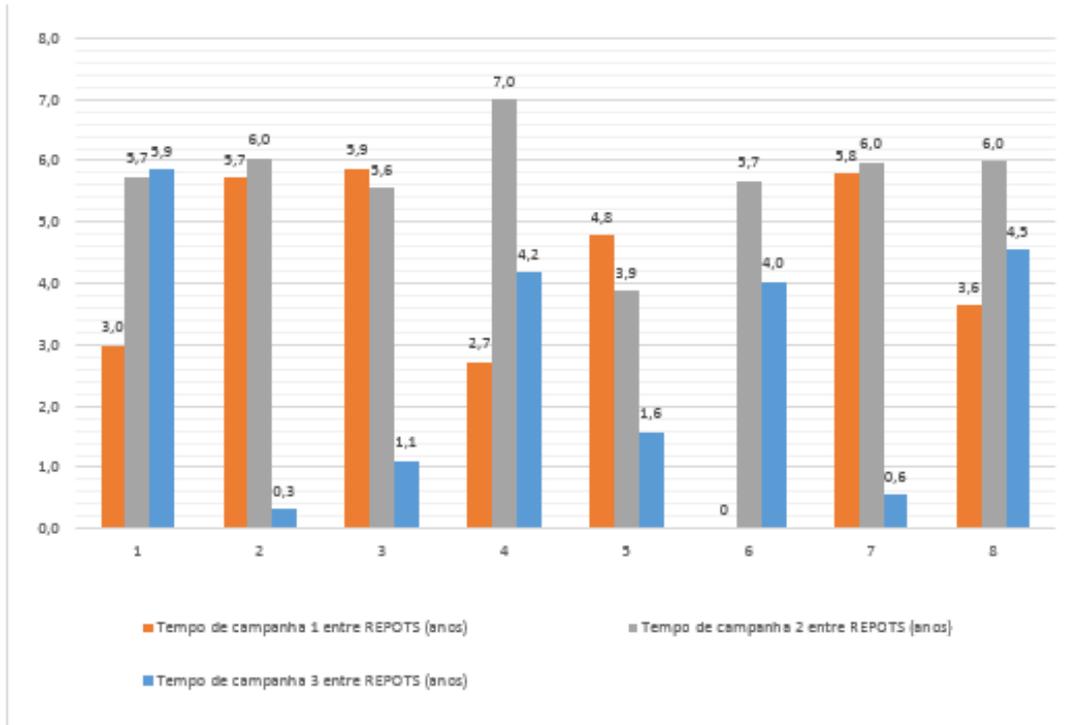
- As 1a. e 2a. campanhas refletem os últimos doze anos de operação; e
- A 3a. campanha é o ciclo atual.

*Tabela 4-1 Tempo de Campanha e número de falhas entre os fornos.
(Elaboração Própria)*

| | Forno 01 | Forno 02 | Forno 03 | Forno 04 | Forno 05 | Forno 06 | Forno 07 | Forno 08 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1ª CAMPANHA | | | | | | | | |
| Tempo de campanha 1 entre REPOTs (anos) | 3,0 | 5,7 | 5,9 | 2,7 | 4,8 | - | 5,8 | 3,6 |
| Nº de Falha ou intervenções nas serpentinas | - | 2 | 2 | 2 | 5 | - | 2 | 1 |
| 2ª CAMPANHA | | | | | | | | |
| Tempo de campanha 2 entre REPOTs (anos) | 5,7 | 6,0 | 5,6 | 7,0 | 3,9 | 5,7 | 6,0 | 6,0 |
| Nº de Falha ou intervenções nas serpentinas | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 3ª CAMPANHA (Em andamento) | | | | | | | | |
| Tempo de campanha 3 entre REPOTs (anos) | 5,9 | 0,3 | 1,1 | 4,2 | 1,6 | 4,0 | 0,6 | 4,5 |
| Nº de Falha ou intervenções nas serpentinas | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |

Percebe-se uma diferença significativa entre o tempo de campanha entres os fornos, entre as campanhas e entre o número de falhas nos períodos específicos, dificultando a definição

dos fornos que tem apresentado as maiores perdas materiais para esta unidade. As Figuras 4-1 e 4-2 facilitam a visualização do tempo de campanha e número de falhas por forno, mas ainda não ajudam a definir claramente os fornos com maiores perdas, pois um forno pode ter operado por sete anos, mas este tempo de campanha só foi conseguido, devido as diversas intervenções em serpentina, mascarando o tempo ‘real’ de campanha, sem ocorrências de falhas ou intervenções, que é o objetivo deste trabalho.



*Figura 4-1 Tempo de campanha dos fornos.
(Elaboração própria)*

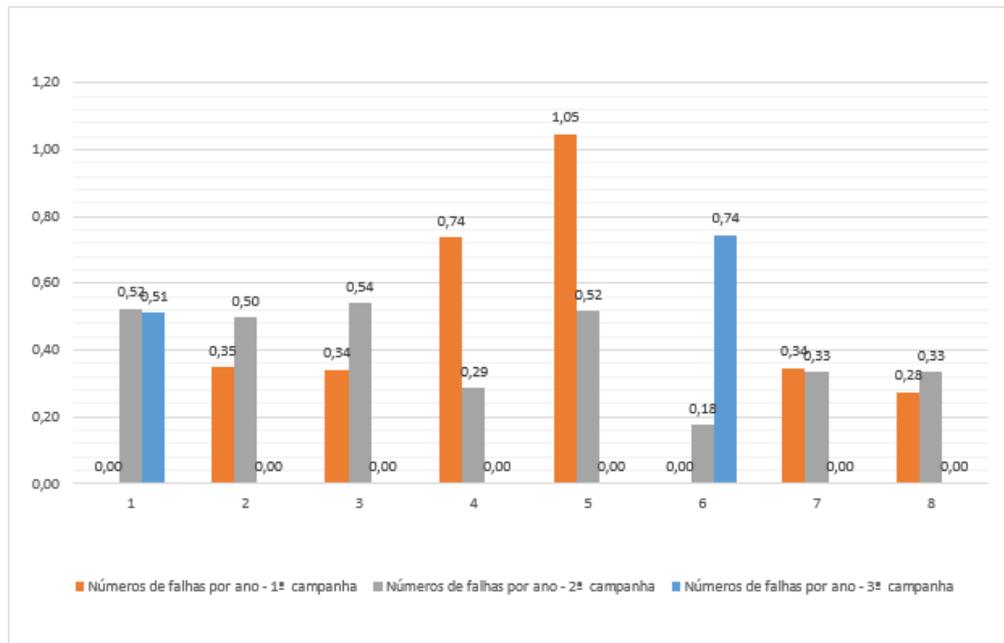


Figura 4-2 Número de falha por forno e campanha.
(Elaboração própria)

Diante do exposto, foi criado um indicador (número de falha de serpentina por tempo de campanha). O ideal é buscar o valor igual a zero, pois seu significado representa que não houve falha na serpentina, independentemente do tempo de campanha. Estes indicadores podem ser visualizados na Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Razão entre número de falhas por tempo de Campanha.
(Elaboração Própria)

| | Forno 01 | Forno 02 | Forno 03 | Forno 04 | Forno 05 | Forno 06 | Forno 07 | Forno 08 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Números de falhas por tempo - 1ª campanha | x | 0,35 | 0,34 | 0,74 | 1,05 | x | 0,34 | 0,28 |
| Números de falhas por tempo - 2ª campanha | 0,52 | 0,50 | 0,54 | 0,29 | 0,52 | 0,18 | 0,33 | 0,33 |
| Números de falhas por tempo - 3ª campanha | 0,51 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,74 | 0,00 | 0,00 |

O valor do indicador (número de falha de serpentina por tempo de campanha) igual a zero é uma meta bastante desafiadora, frente ao histórico da unidade, por isso podem ser utilizados os fornos 07 e 08, como referência para definir o *target* da taxa de falha por tempo de campanha, cujo indicador está em 0,33 falhas/ano de campanha. O forno 08, além de ter umas das menores taxas de falha, está operando há 4,5 anos, conforme Figura 4-1, sem apresentar falha nesta campanha, por isso é uma excelente referência como *benchmarking* da

unidade.

Avaliando a Tabela 4-2, os fornos **01, 02, 03, 04, 05 e 06** apresentam taxas de falhas maiores que o *Target*. Não foi possível mapear os dados da 1ª campanha dos fornos 01 e 06, mas os mesmos permanecem como escopo deste trabalho, pois o número de falha por ano das duas últimas campanhas esteve elevado.

Conforme mencionado, cinco fornos possuem altas taxas de falhas de serpentina na primeira ou segunda campanha. Esses indicadores traduzem o tamanho das oportunidades de melhoria existentes nesta unidade de produção de petroquímicos.

O escopo deste trabalho prevê a escolha três fornos: o primeiro será a referência, já definido como o forno 08, e os outros dois fornos serão os que apresentarem as maiores taxas de falha na segunda ou terceira campanha.

Avaliando a segunda campanha dos fornos de pirólise, os fornos 01, 02, 03, 05 e 06 seriam candidatos, mas o forno eleito foi o forno 03, pois apresentou a maior taxa de falha. O Forno 01 apresentou uma taxa de falha de 0,52. Os fornos 02 e 03 apresentaram taxas de falha de 0,50 e 0,54, respectivamente. O forno 05 apresentou uma redução significativa na taxa de falha das últimas campanhas de 1,05 para 0,52. O forno 06 teve uma taxa de 0,18, bem menor que o *benchmarking* atual.

Avaliando a terceira campanha dos fornos de pirólise, os fornos que falharam foram os fornos 01 e 06, mas o forno 06 apresentou uma taxa bem maior de falha que o forno 01. Além disso, o forno 06 teve um aumento brusco na taxa de falha quando se compara as duas últimas campanhas de 0,18 para 0,74.

Diante do exposto, os fornos escolhidos foram os 03 e 06, pois apresentam as maiores taxas de falha nas duas últimas campanhas.

Em contrapartida, o forno 08 possui as menores taxas de falha de todos os fornos dessa unidade, por isso foi escolhido como a referência de operação, isto é, suas variáveis de serão utilizadas como referência para comparar com os demais fornos, visando identificar oportunidades de otimização nos outros fornos.

Antes de prosseguir com as avaliações estatísticas dos fornos escolhidos, se faz necessário entender o conceito das ferramentas e o *software* utilizados no tratamento dos dados da dissertação.

4.1 FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS: HISTOGRAMAS, *BOXPLOT* E CAPABILIDADE.

O sigma (Σ) é uma letra do alfabeto grego, e também uma medida de variação utilizada

em estatística. No universo empresarial, a Sigma se refere à frequência com que determinada operação ou transação utiliza mais do que os recursos mínimos necessários para satisfazer o cliente, ou seja, ela determina uma **taxa de desperdício/desvio por operação**. Assim, você pode usar o Seis Sigma para calcular matematicamente o nível de desempenho dos processos da sua empresa e obter um diagnóstico (NA PRATICA.ORG, 2018).

Os sigmas representam algo como uma escala de qualidade, onde 1-sigma é o nível mais baixo, com alta quantidade de defeitos e grande potencial de perda de suas vendas devido à não-qualidade. Uma empresa que está no nível 6-sigma, que é o mais alto nível de excelência dentro da metodologia, tem apenas três defeitos em um milhão. As etapas a serem seguidas para um bom projeto 6 sigmas são:

Definir metas claras para as atividades e as melhorias almejadas. Essas metas serão os novos objetivos estratégicos do trabalho.

Mensurar o sistema existente. Antes de buscar melhorias, é importante entender como acontece atualmente cada etapa dos processos internos da empresa. A partir dessa análise, será possível estabelecer métricas válidas e confiáveis para ajudar a monitorar o progresso rumo às metas definidas no passo anterior.

Analisar o sistema atual. O objetivo desta análise é identificar caminhos para eliminar a lacuna entre os números atuais e as metas definidas anteriormente. É importante que essa análise seja fundamentada por dados sólidos e informações estatísticas.

Incrementar o sistema. Isso significa que você vai melhorá-lo, e não realizar mudanças estruturais. Nessa etapa, a sua capacidade criativa para encontrar novas soluções e melhorar os processos é um diferencial importante.

Controlar o novo sistema desenvolvido. O objetivo dessa etapa é garantir que as metas alcançadas serão mantidas a longo prazo (NA PRATICA.ORG, 2018).

Na etapa de medição, muitas ferramentas estáticas são utilizadas através do software Minitab. Sua interface é parecida com a de uma planilha eletrônica como Microsoft Excel ou Calc do OpenOffice, mas com a capacidade de executar análises estatísticas complexas. Alguns exemplos destas ferramentas são **histogramas, cp, ppu, ppk, cpu, ppm e boxplot**. Todos serão explicados ao decorrer deste capítulo.

Os **histogramas** permitem a identificação rápida do centro e a disseminação de seus dados. A construção de histogramas tem caráter preliminar em qualquer estudo e é um importante indicador da distribuição de dados, pois descrevem a frequência com que variam os processos e a forma de distribuição dos dados como um todo, mostrando onde a maioria dos dados operam, bem como os valores mínimo e máximo, se necessário verificar os limites de

especificação. Um histograma também revela se seus dados são em forma de sino ou não, e podem ajudá-lo a encontrar pontos de dados e *outliers* incomuns que possam precisar de uma investigação mais aprofundada. Os histogramas são baseados em área e não altura de barras. Em um histograma, a área da barra indica a frequência de ocorrências para cada “caixa”. É o produto de altura multiplicado pela largura do compartimento que indica a frequência de ocorrências dentro desta barra. Um modelo de histograma pode ser visualizado na Figura 4-3.

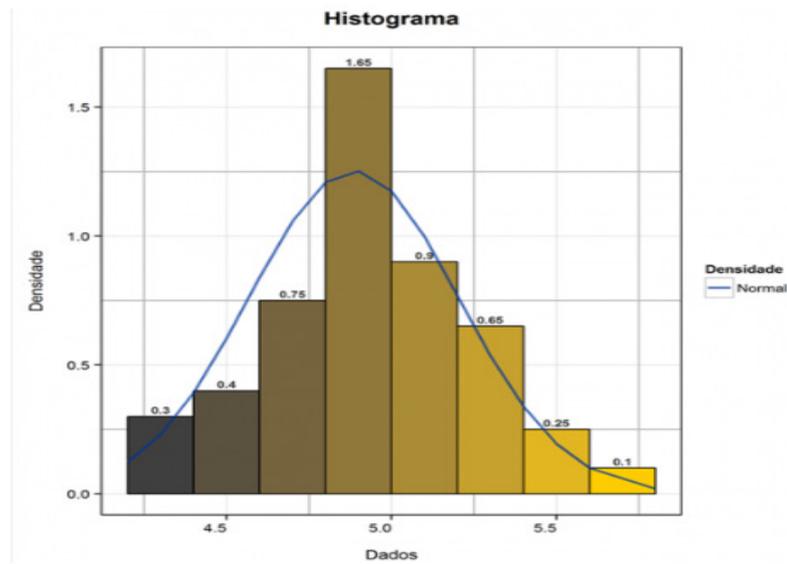


Figura 4-3 Modelo de Histograma.
(Portalaction, 2018)

Quase todos os processos possuem um limite inferior e/ou superior aceitável. A análise de capacidade mostra o quão regular o seu processo atende às especificações e fornece informações sobre como se pode melhorar um processo ruim. Algumas métricas de capacidade citadas com frequência incluem C_p e C_{pk} .

Índice de Capacidade Potencial (C_p) é uma medida de capacidade que não considera a localização do processo no campo de tolerância do produto. Para avaliar mais eficientemente a capacidade do processo foi introduzido no Japão o índice C_{pk} , que leva em conta não somente a variabilidade do processo como também sua localização com respeito aos limites de especificação. Por exemplo, um C_{pk} maior que 1, indica que o sistema está produzindo dentro das especificações ou requisitos. Se o C_{pk} for inferior a 1, o sistema está produzindo dados fora das especificações ou requisitos (SEIS SIGMA, 2018).

PPU é uma medida da capacidade global do processo com base em seu limite superior da especificação. PPU é uma razão que compara dois valores:

- A distância da média do processo para o limite superior de especificação (USL);

- A dispersão unilateral do processo (a variação $3\text{-}\sigma$) com base no desvio padrão global.

Em geral, os valores mais elevados de PPU indicam que o processo é capaz na cauda superior da sua distribuição. Os valores mais baixos de PPU indicam que talvez o processo precise de melhorias.

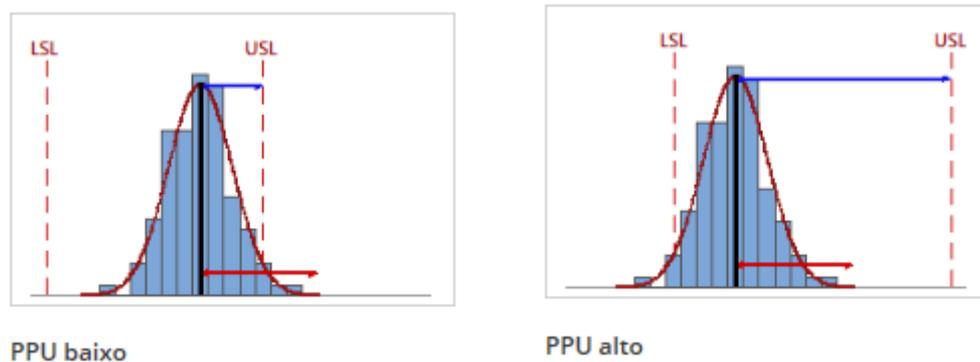


Figura 4-4 Modelo de PPU.
(MINILAB, 2018)

Ppk é uma medida da capacidade global do processo e é igual ao mínimo de PPU e PPL. Ppk é uma razão que compara dois valores:

- A distância da média do processo para o limite especificação mais próximo (USL ou LSL);
- A dispersão unilateral do processo (a variação $3\text{-}\sigma$) com base em sua variação global.

O Ppk avalia a localização e a variação global do processo. (MINILAB, 2018)

CPU é uma medida da capacidade potencial do processo com base em seu limite superior da especificação. CPU é uma razão que compara dois valores:

- A distância da média do processo para o limite superior de especificação (USL)
- A dispersão unilateral do processo (a variação $3\text{-}\sigma$) com base na variação dentro dos subgrupos;

Como CPU considera tanto a média do processo como a dispersão do processo, ele avalia a localização e a variação (dentro dos subgrupos) do processo (MINILAB, 2018).

As variáveis apresentadas podem ser visualizadas no gráfico de capacidade na Figura 4-5 e farão parte das avaliações desta dissertação, mas a principal delas é o **PPM**, que retrata os valores que estão dentro ou fora do limite definido como aceitável para o processo, podendo ser um limite mínimo ou máximo para o processo.

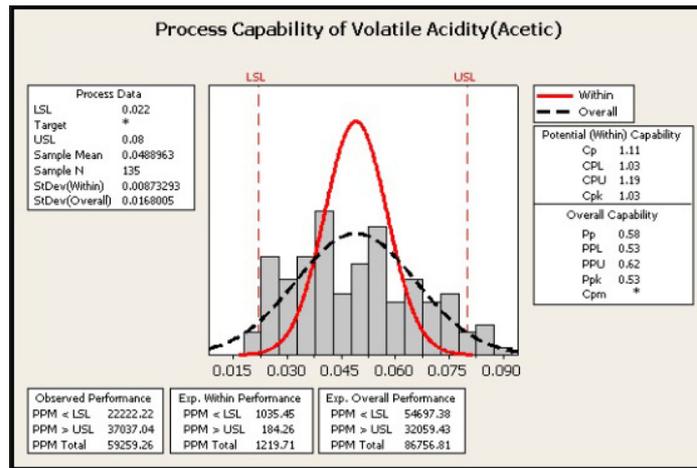


Figura 4-5 Modelo de gráfico para capacidade de processo.
(Elaboração Própria)

Já o **boxplot** é uma ferramenta gráfica para representar a variação de dados observados de uma variável numérica por meio de quartis (ver Figura 4-6, onde o eixo vertical representa a variável e o eixo horizontal representa o fator de interesse). O **boxplot** tem uma reta (*whisker* ou fio de bigode) que estende-se verticalmente ou horizontalmente a partir da caixa, indicando a variabilidade fora do quartil superior e do quartil inferior. Os valores atípicos ou *outliers* (valores discrepantes) podem ser plotados como pontos individuais. Os espaços entre as diferentes partes da caixa indicam o grau de dispersão, a obliquidade nos dados e os *outliers*. O **boxplot** também permite estimar visualmente vários estimadores como amplitude interquartil, *midhinge*, *range*, *mid-range*, e *trimean*. Em resumo, o **boxplot** identifica onde estão localizados 50% dos valores mais prováveis, a mediana e os valores extremos.

Essa ferramenta é frequentemente usada para analisar e comparar a variação de uma variável entre diferentes grupos de dados. Ver como exemplo a Figura 4-6.

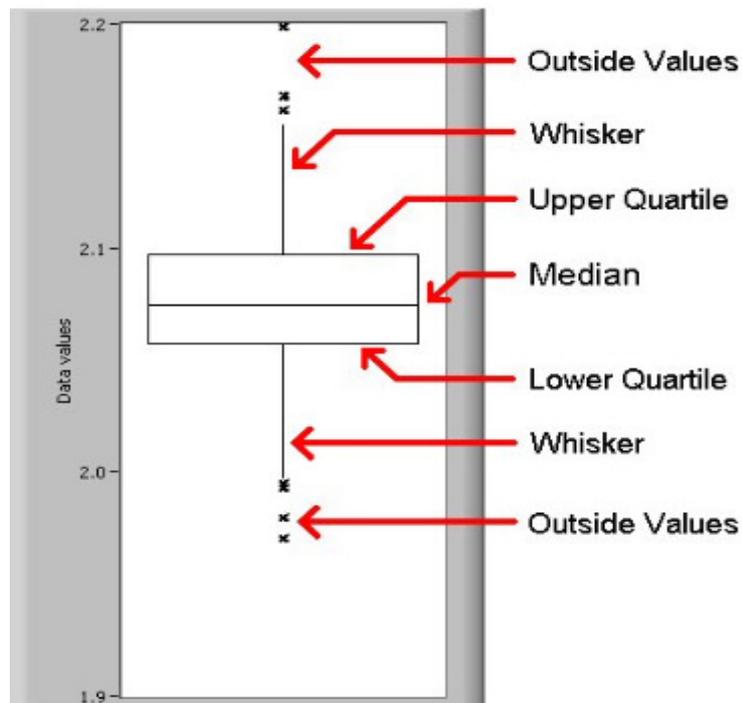


Figura 4-6 Modelo de Boxplot.
(L'ÎLE DES MATHÉMATIQUES, 2018)

Além das ferramentas estatísticas apresentadas também foi utilizada a matriz “causa x efeito” para priorizar as melhorias a serem implantadas neste projeto. A ferramenta possibilita uma avaliação concisa para as ações, equiparando os dois aspectos “esforço e impacto” de cada ação.

A matriz “causa x efeito” é construída através de um *brainstorming* com uma equipe multidisciplinar, em que são listadas todas as possíveis causas que impactem o objetivo do projeto. Feito isso, todos os itens são listados numa planilha em excel da ferramenta “Lean”, que classifica numericamente quão forte é a correlação da variável listada com o problema proposto e o esforço para mitigação. A classificação ocorre da seguinte forma:

- Correlação: é classificada como forte, quando os números variam entre 10 a 8. Média, quando variam entre 7 e 4 e por fim, baixa quando variam entre 3 a 1. Quando o valor é zero significa que não há correlação. Quanto maior o número, maior a correlação;
- Esforço: é classificada como alto (5 a 8) ou baixo (1 a 4), seguindo a mesma lógica para classificação da correlação.

A planilha já possui um cálculo pré-definido que leva em consideração a pontuação definida para cada categoria. Definidos os valores, a construção gráfica da Matriz Esforço x

Impacto é automática e está dividida em quatro quadrantes pelos dois eixos principais (x e y). O impacto, representado no eixo vertical (y), está relacionado aos benefícios que podem ser alcançados (eficiência, lucro, vendas, satisfação do cliente). O esforço, no eixo horizontal (x), também deve ser avaliado quantitativamente (recursos financeiros, pessoas envolvidas, tempo de execução). A combinação dos dois eixos define o esforço e impacto da ação.

Neste capítulo foi elaborado um levantamento histórico das intervenções realizadas nas serpentinas dos fornos nos últimos ciclos de REPOTS, ocasionadas por trincas por fluência e choque térmico e também devido a troca de tubos de serpentina pela condição de carburização e/ou deformação, além de um breve descritivo das ferramentas estatísticas geradas através do Minitab (NÃO É MINILAB!), que embasarão o entendimento do próximo capítulo, em que será realizada uma comparação entre a condição de operação dos fornos de pirólise dea unidade e os fatores mais relevantes. Nesta etapa do processo, serão avaliadas as condições operacionais e de manutenção para os três fornos de pirólise selecionados.

5 AVALIAÇÃO OPERACIONAL E HISTÓRICO DE MANUTENÇÃO DOS FORNOS DE PIRÓLISE:

Esta etapa da dissertação não visa detalhar o conceito e impactos de cada variável, mas sim avaliar a condição atual de cada variável nos fornos analisados.

5.1 AVALIAÇÃO OPERACIONAL DOS FORNOS 03, 06 E 08

As variáveis analisadas neste capítulo são:

- Taxa de falha de serpentina por ano, devido à trinca ou fluência;
- Ciclos térmicos por mês. Este termo abrange os momentos de descoqueamento de serpentina e apagamento do forno por demandas de manutenção preventiva, corretiva ou baixa demanda comercial.
- TMT (*tube metal temperature*) em °C;
- Vazão horária de carga de hidrocarboneto em t/h;
- COT (*coil outlet temperature*) em °C;
- Condição dos suportes mecânicos das serpentinas, detalhando se estão íntegros ou degradados;
- Taxa horária de acendimento (aquecimento) e apagamento (resfriamento) dos fornos em °C/h;
- Condição de operação dos queimadores;
- Qualidade do gás combustível;
- Qualidade da matéria-prima processada e presença de contaminantes.

As seis primeiras variáveis (taxa de falha por trinca ou fluência, ciclos térmicos, TMT, carga de hidrocarboneto, COT e condição dos suportes mecânicos das serpentinas) serão tratadas individualmente por forno e os valores de referência para estas variáveis podem ser visualizados na Tabela 5.1. A construção dos valores de referência para taxa de falha por trinca ou fluência e os ciclos térmicos foram desenvolvidas através de uma análise dos dados internos da unidade de pirólise, uma vez que não foram encontradas referências bibliográficas que pudessem servir como referência. Já a TMT, COT, vazão de hidrocarboneto e os suportes levam em consideração as condições de projeto e limites de materiais.

A curva de acendimento, a condição de operação dos queimadores, a qualidade do gás

combustível e a qualidade da matéria-prima processada serão discutidas numa única seção por se tratar de uma condição generalizada para todos os fornos de pirólise da unidade.

Tabela 5-1 Referência para as Variáveis de Processo.
(Elaboração Própria)

| Variáveis de Processo | Valor de Referência |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Taxa de falha / ano | $\leq 0,35$ |
| Ciclos térmicos / mês de operação | $\leq 0,50$ |
| TMT (°C) | ≤ 1080 |
| COT (°C) | $\leq 845^{\circ}\text{C}$ |
| Vazão de hidrocarboneto (t/h) | $\leq 100\%$ (*) |
| Relação DS/HC | $\geq 0,50$ |
| Situação dos suportes | Íntegro ou degradado |

(*) Este valor foi reportado em percentual para que pudesse ser divulgado neste trabalho acadêmico.

O sistema de suporte da serpentina de radiação é normalmente projetado para anular o desequilíbrio das forças e momentos, e também permitir que a serpentina de radiação e o crossover expandam e se movimentem o necessário em qualquer ciclo de aquecimento (expansão) ou resfriamento (contração). Porém, as taxas e extensão da elongação provocada pela fluência (creep) irão variar com os parâmetros operacionais, e é requerido fazer ajustes no sistema de suportes durante a vida da serpentina, para manter uma faixa de movimentação livre para evitar momentos e tensões nas serpentinas.

Cada suporte de mola é fornecido com um indicador de posição, com ambas posições esperadas, fria (*cold*) e quente (*hot*), claramente marcadas. Durante a instalação/montagem, a posição de cada suporte de mola em relação ao tubo suportado deve ser ajustada tal que o indicador de posição fique na esperada posição fria (*cold*). Durante a partida (*start up*) e a introdução da carga no forno de pirólise, a posição do suporte de mola deverá mover-se da posição fria para a posição quente. Porém, dois pontos devem ocorrer:

- A direção da expansão deverá ser do frio para o quente;
- E, o deslocamento total deverá ser menor do que o máximo deslocamento possível para o suporte de mola.

Se qualquer suporte de mola alcançar os limites de deslocamento (“*top out*” ou “*bottom out*”), não mais funcionará como um suporte de mola de carga constante e sim como um suporte fixo

e nesta condição, serão classificados como degradados, pois não exercem mais a função para os quais foram projetados.

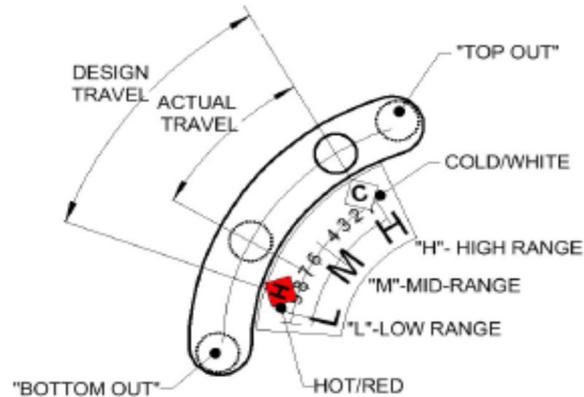


Figura 5-1 Indicador típico da posição do se suporte de mola.
(Considerações para manutenção de indicador típico de suporte de mola, 2009)

5.1.1 Forno 08, o forno referência

Este forno possui 5,5 anos de operação e, até o momento, não apresentou falha em serpentina. Ao completar o quarto ano de operação alguns trechos de serpentina foram substituídos preventivamente, devido à alta taxa de carburização e alongamentos de comprimento excessivos. Estes pontos foram substituídos por serem potenciais pontos de falha. Neste forno, os potenciais pontos de falha estavam localizados nos tubos de entrada da radiação de alguns passes nos tubos de saída, devido à elevada fluência, que possui forte correlação com o material da serpentina, que neste caso, é uma liga diferenciada, que favorece esse modo de falha.

Identificados os passes que apresentaram o maior potencial de falha, foi realizada uma avaliação estatística das variáveis de processo do forno durante as respectivas campanhas com o auxílio do Minitab, visando identificar o favorecimento dos mecanismos de falha.

Iniciando pela avaliação da TMT, percebe-se na Figura 5-2, que o forno 08 tem uma quantidade significativa de pontos acima do valor de 1080°C, temperatura de referência. Em alguns momentos, a TMT dos passes atingiu a temperatura de 1100°C, temperatura considerada a referência para ordenar a retirada dos fornos de pirólise de operação, visando integridade da

serpentina.

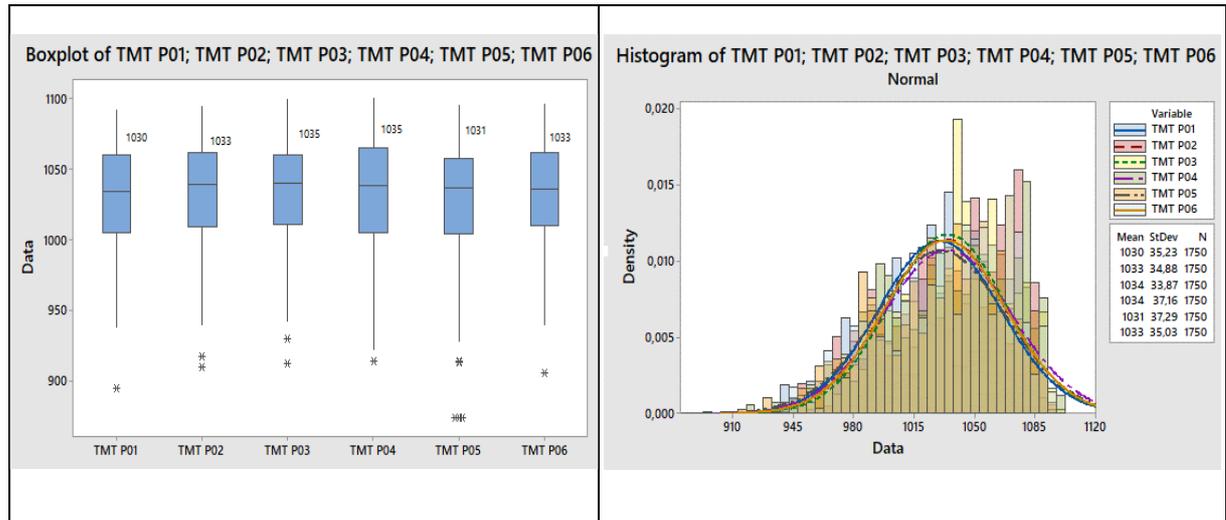


Figura 5-2 Boxplot e Histograma de TMT do forno 08.

(Elaboração Própria)

Avaliando a capacidade de cada passe para definir o percentual de dados acima do limite de 1080°C, conclui-se:

- ✓ P01 obteve 4,4% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- ✓ P02 obteve 6,9% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- ✓ P03 obteve 9,3% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- ✓ P04 obteve 8,8% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- ✓ P05 obteve 6,5% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- ✓ P06 obteve 7,3% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;

Estes valores podem ser visualizados nos gráficos da Figura 5-3 através do item PPM > USL, que significa *upper specification limit*, já detalhado no capítulo anterior.

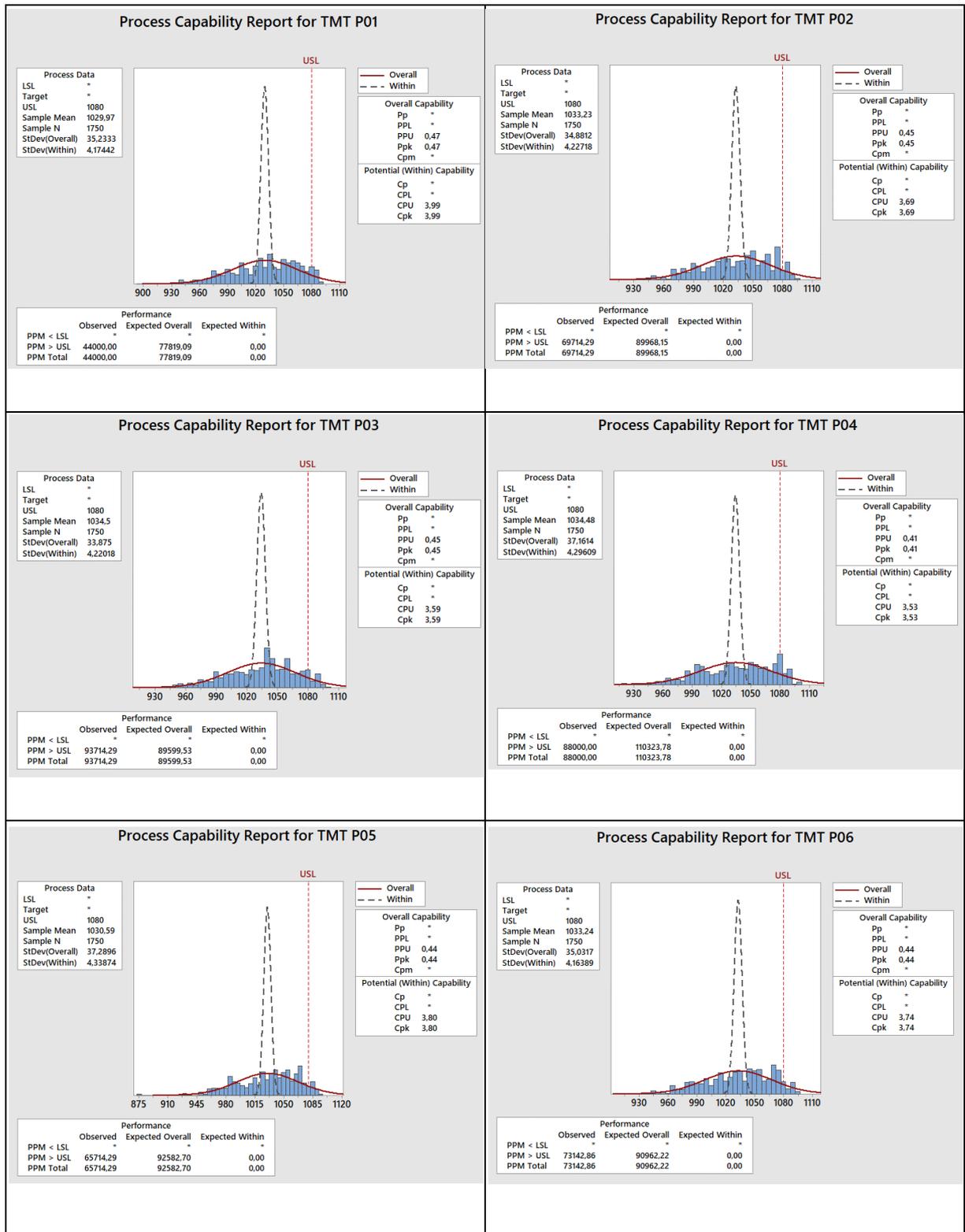


Figura 5-3 Capacidade para cada passe do Forno 8.
(Elaboração própria)

Ao comparar o COT médio, pode-se observar que houve um maior acúmulo de dados em zonas próximas a 845°C. O histograma da Figura 5-4 traz o COT do forno quando operam com nafta leve e nafta bruta.

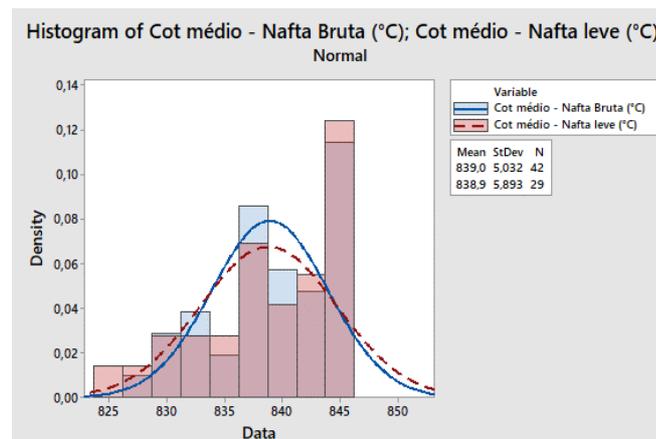


Figura 5-4 Histograma de COT médio.
(Elaboração Própria)

Em relação à carga de hidrocarboneto deste forno, a vazão sempre esteve abaixo de 100%, o que não traz nenhuma sobrecarga ou risco adicional ao forno.

A quantidade de ciclos térmicos está 8% acima do valor de referência, conforme Tabela 5-2.

Tabela 5-2 Ciclos Térmicos por mês de operação do forno 08.
(Elaboração própria)

| Ciclos Térmicos por mês do Forno 08 | | | |
|-------------------------------------|------|------------|--------|
| | Real | Referência | Desvio |
| Campanha Atual | 0,54 | 0,50 | 8% |

A Tabela 5-3 traz a distribuição em percentual das principais causas geradoras de ciclos térmicos deste forno durante as duas campanhas, mas antes de detalhar as causas geradoras dos ciclos térmicos, se faz necessária uma breve explicação conceitual de cada uma delas.

O termo TMT já foi explicado ao longo desta dissertação. A causa “suprimentos” e “comercial” são inerentes a disponibilidade de matéria-prima para ser processada nos fornos de pirólise e a demanda comercial dos clientes, respectivamente. A causa “TLE” é devido a necessidade de realizar descoqueamento ou hidrojato do trocador para manter a eficiência energética quanto a geração de vapor de 120 kgf/cm²g ou a integridade do material. A causa “Corretiva”, como o próprio nome diz, são intervenções de manutenção corretiva em outros componentes do forno, *ex-serpentina*, uma vez que não houve falha de serpentina na campanha avaliada.

A causa “base tempo” é o tempo máximo definido para operação contínua do forno até que se faça o descoqueamento do forno.

Tabela 5-3 Distribuição percentual de Ciclos Térmicos do Forno 08.
(Elaboração própria)

| Causa | Campanha Atual |
|-----------------------|----------------|
| TMT | 2,7% |
| SUPRIMENTOS/COMERCIAL | 18,9% |
| TLE | 21,6% |
| CORRETIVA | 10,8% |
| BASE TEMPO | 16,2% |
| OUTROS | 29,7% |

A relação DS/HC é quem regula a pressão parcial dos hidrocarbonetos na serpentina do forno. Uma baixa relação de DS/HC gera maior formação de coque na serpentina, aumentando a TMT do forno e conseqüentemente, os ciclos térmicos para realização do processo de descoqueamento. A relação DS/HC deste forno pode ser visualizada na Figura 5-5. Percebe-se que a relação DS/HC deste forno oscilou entre 0,48 e 0,64, sendo que a maior concentração de dados está acima de 0,50.

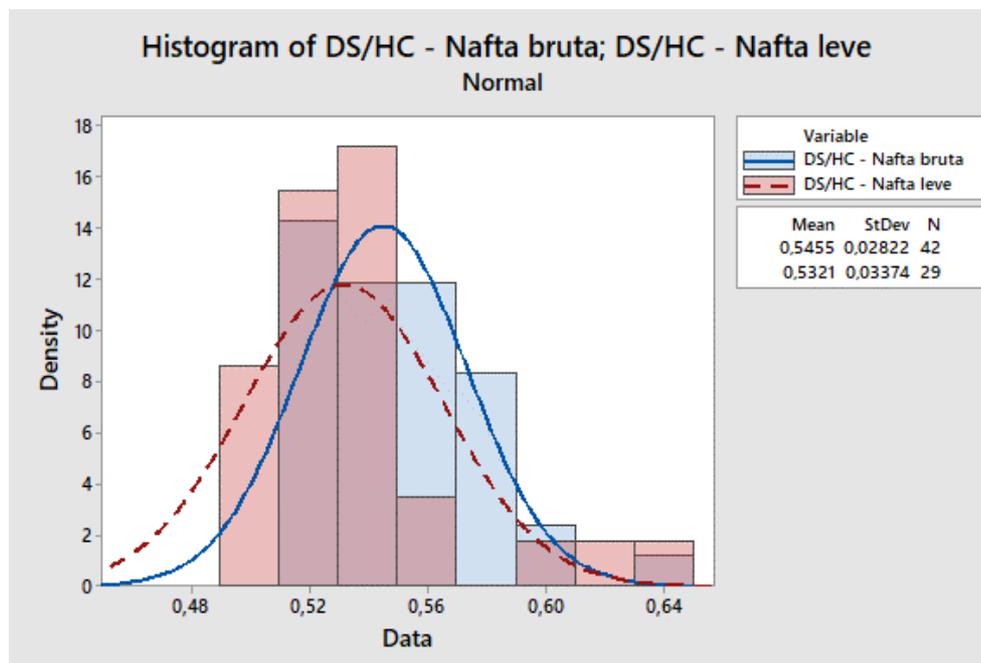


Figura 5-5 Histograma DS/HC para o Forno 8.
(Elaboração Própria)

Considerando que o forno está operando há 5,5 anos, sem que houvesse falha em serpentina, segue algumas constatações:

- Todos os passes operaram menos de 10% do tempo acima de 1080°C, o que não parece ser um problema para vida útil da serpentina. Por exemplo, no pior caso,

o passe P03 operou 9,3 % acima deste valor durante a sua campanha;

- Independentemente de o forno operar com nafta leve ou nafta bruta, pode-se observar que houve um maior acúmulo de dados em zonas próximas a 845°C, COT este que favorece a produção de etileno;
- O que chama atenção positivamente é a quantidade de ciclos térmicos por mês de operação que está bem próximo da referência. Esta pode ser a variável de operação mais importante para aumentar a vida útil da serpentina do forno.

Resumidamente, os parâmetros de processo não forneceram embasamento para justificar os potenciais problemas localizados nos tubos de entrada das serpentinas 1, 2 e 5. Diante do exposto, se fez necessário validar a condição dos suportes da serpentina deste forno, pois, conforme detalhado nos capítulos anteriores, existem diversos efeitos negativos associados a este tema.

Conforme Tabela 5-4, a condição degradada do suporte da serpentina dos passes 1,2 e 5 tem correlação com os potenciais perigos. O passe 4, mesmo apresentando os suportes deficientes, não teve a recomendação para a substituição preventiva. Suspeita-se que o desvio deste passe pode ter afetado os demais, mas não houve consequências para o mesmo.

Tabela 5-4 Condição dos Suportes das Serpentinas.
(Elaboração Própria)

| Forno 08 | |
|----------|---------------------|
| Passes | Condição do Suporte |
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |

Legenda

| | |
|--|---------------------|
| | Suportes degradados |
| | Suportes Íntegros |

5.1.2 Forno 06

Uma vez que não foi possível resgatar as informações da primeira campanha, serão avaliadas a segunda e terceira campanha.

Este forno possui uma característica bem peculiar quanto a taxa de falha, pois não existe uma relação objetiva entre os passes que falharam e a taxa de falha foi bem alta, quando comparado com a referência.

Tabela 5-5 Taxa de falha (falha por ano de campanha).

(Elaboração Própria)

| Forno 06 | |
|---|------|
| Números de falhas por tempo - 1ª campanha | x |
| Números de falhas por tempo - 2ª campanha | 0,18 |
| Números de falhas por tempo - 3ª campanha | 0,74 |

A Tabela 5-5 detalha que a taxa de falha desse forno nas duas últimas campanhas. A taxa de falha da segunda campanha esteve bem abaixo da referência. Já a taxa da terceira campanha está bem acima da referência. O que chama bastante atenção neste forno é o aumento significativo da taxa de falha, quando se compara as duas últimas campanhas, pois o valor subiu de 0,18 para 0,74.

Neste caso específico, as duas campanhas serão avaliadas tentando identificar as causas para o aumento significativo da taxa de falha deste forno. As falhas deste forno estão distribuídas entre os seguintes passes das serpentinas, conforme Tabela 5-6. Percebe-se que houve uma grande diferença no perfil de falhas deste forno. Na segunda campanha, apenas o P02 falhou, enquanto que, na terceira campanha, todos os passes tiveram falha, sendo que os passes 03 e 06 apresentaram os maiores valores.

Tabela 5-6 Taxa de falha por passe do Forno 06.

(Elaboração Própria)

| | 1° campanha | 2° campanha | 3° campanha |
|------------|--------------|-------------|-------------|
| P01 | Indisponível | 0,0% | 16,7% |
| P02 | Indisponível | 100,0% | 16,7% |
| P03 | Indisponível | 0,0% | 22,2% |
| P04 | Indisponível | 0,0% | 16,7% |
| P05 | Indisponível | 0,0% | 5,6% |
| P06 | Indisponível | 0,0% | 22,2% |

Comparando a TMT média entre as duas campanhas, é destoante o valor entre elas, conforme *boxplot* e histogramas dispostos na Figura 5-6.

Na segunda campanha, a TMT média esteve **sempre abaixo** de 1000°C. Já na terceira campanha, a TMT média esteve **sempre acima** de 1000°C.

Outro ponto importante pode ser visualizado nos histogramas das duas campanhas, onde a segunda campanha não apresentou dados em zonas acima de 1080°C. Diante do exposto, não foi necessário realizar a capacidade dos passes nesta campanha.

Em contrapartida, a terceira campanha apresentou um acúmulo de dados em zonas próximas e superiores a 1080°C, propiciando a necessidade de mais ciclos térmicos, devido a TMT elevada, atingindo algumas vezes valores de TMT de 1100°C.

| | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| TMT – 2° campanha do FORNO 06 | TMT – 3° campanha do FORNO 06 |
|--------------------------------------|--------------------------------------|

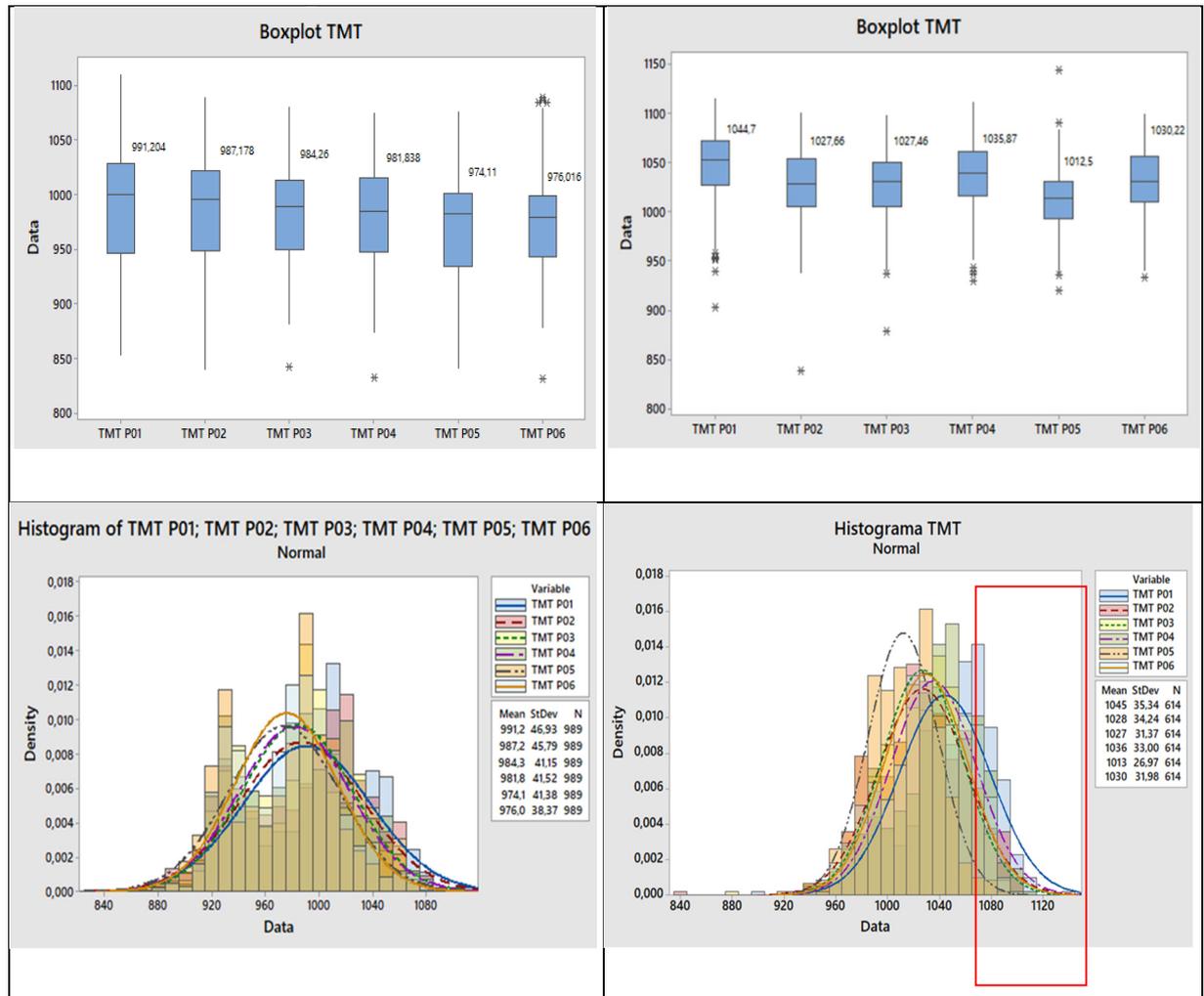
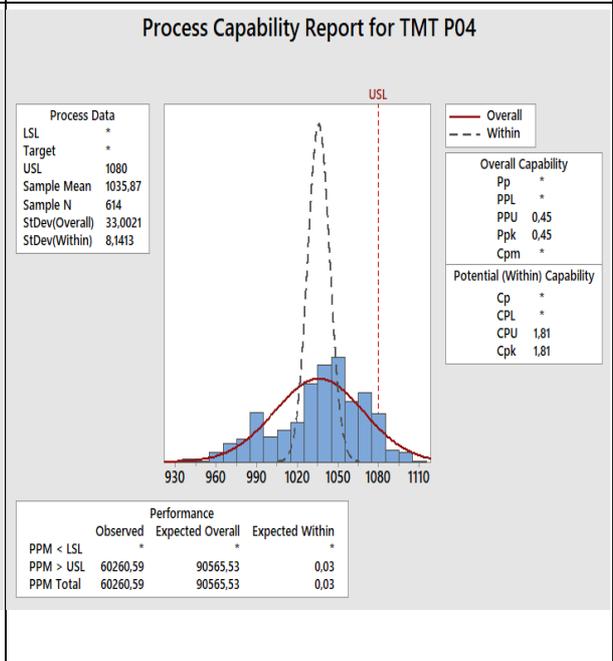
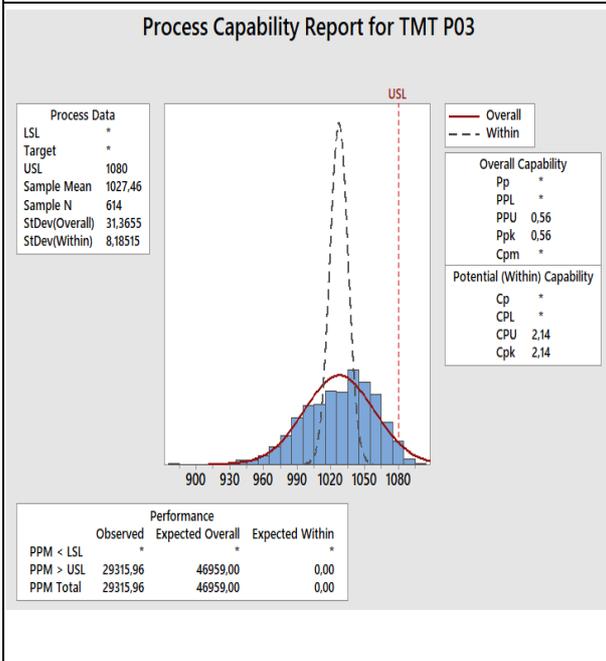
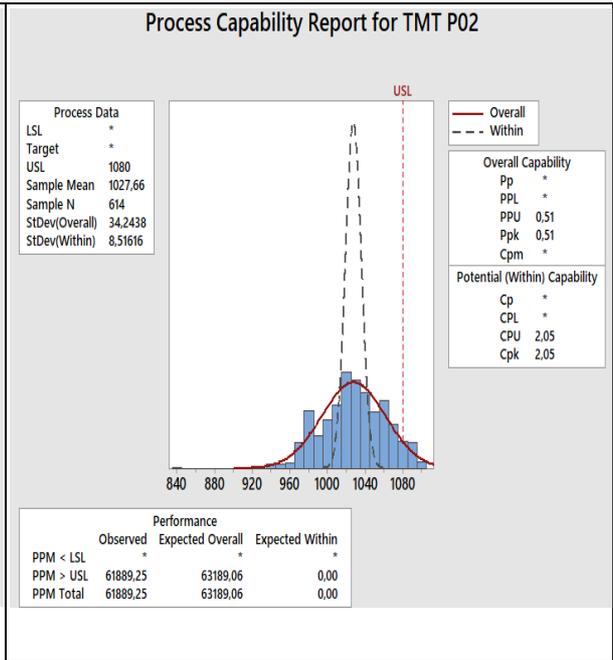
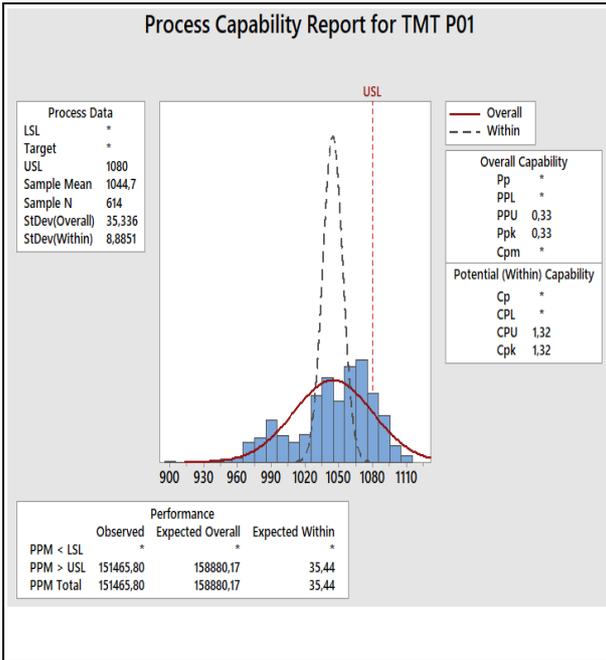


Figura 5-6 Box plot e histograma de TMT do Forno 06.
(Elaboração Própria)

Ao avaliar os passes individualmente da terceira campanha, pode-se perceber que de fato o P05 é o que apresenta, não só um menor número de intervenções, como uma menor TMT média durante a campanha. A TMT deste passe sempre esteve cerca de 15 a 20°C menor que os demais.

Avaliando-se, através da Figura 5-7, a capacidade de cada passe na 3ª campanha, a qual possui uma distribuição de falha entre passes, percebe-se que:

- P01 obteve 15,1% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- P02 obteve 6,2% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- P03 obteve 2,9% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- P04 obteve 6,0% dos dados acima de 1080°C durante a campanha;
- Já o P05 obteve apenas 0,5% dos dados acima de 1080°C durante a campanha; e
- O P06 obteve 2,3% dos dados acima de 1080°C durante a campanha.



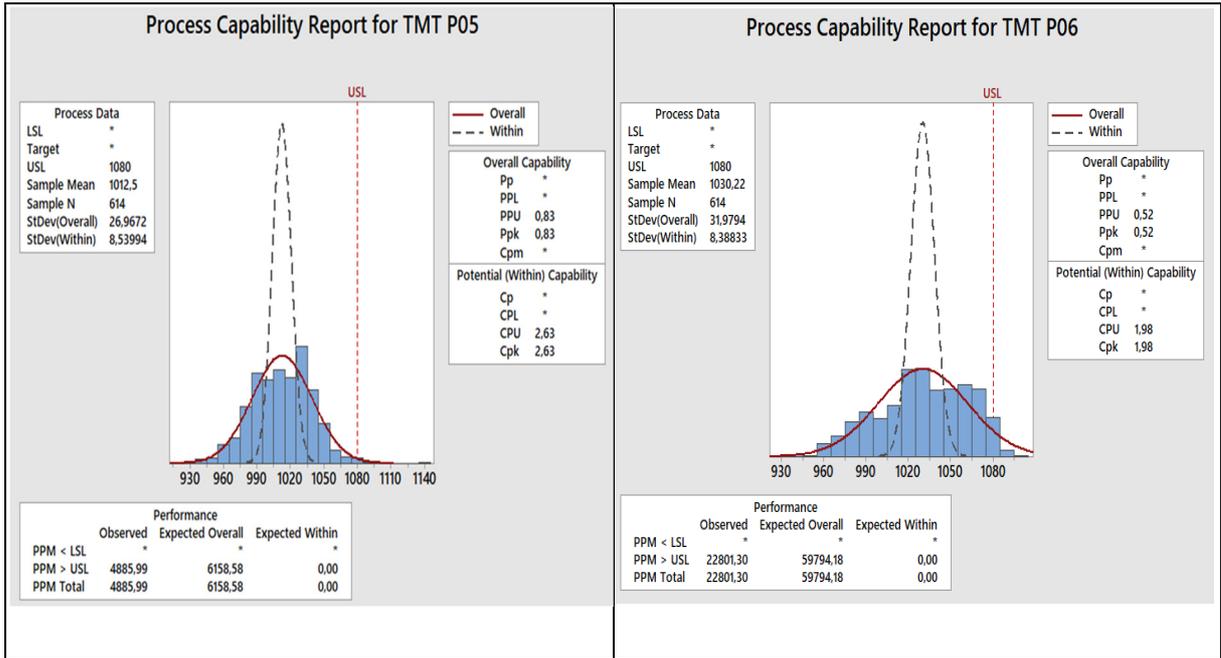


Figura 5-7 Capacidade para cada passe do Forno 6. (Elaboração própria)

Ao comparar o COT médio da campanha 2 com o da campanha 3 do Forno 06, pode-se observar que houve um maior acúmulo de dados em zonas próximas a 845°C na campanha 3 do que na campanha 2. Os histogramas da Figura 5-8 trazem o COT dos fornos quando operam com nafta leve e nafta bruta.

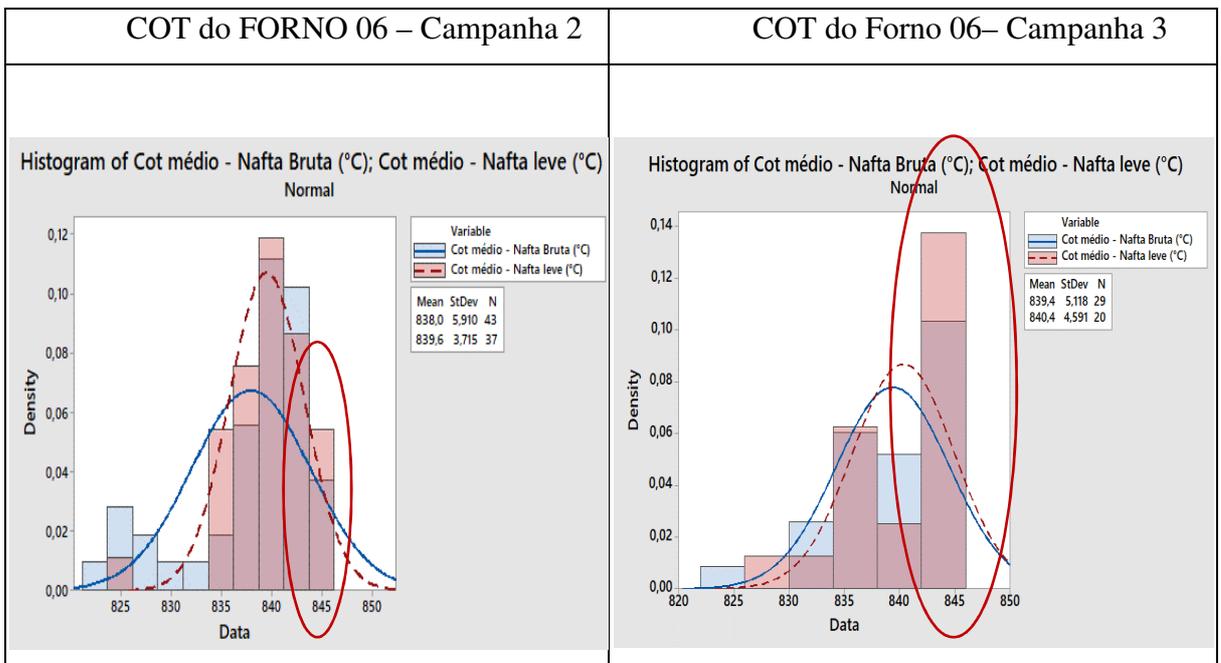


Figura 5-8 Histograma do COT do Forno 6. (Elaboração Própria)

Outra informação relevante é carga de hidrocarboneto do forno. Durante a campanha 2, o Forno 06 operou com uma média de nafta bruta de 90% da capacidade nominal de projeto com um desvio padrão em relação à média de 1,23 t/h. A média referente a nafta leve foi de 92,4% e o desvio padrão em relação a média foi de 1,03 t/h.

Durante a campanha 3, o Forno 06 operou com uma média de nafta bruta de 92,4% e desvio padrão em relação à média de 1,07 t/h. A média referente a nafta leve foi de 89,8% e o desvio padrão em relação a média foi de 1,02 t/h.

Iniciando as avaliações pelo ciclo térmico deste forno em cada campanha, a Tabela 5-7 traz o resumo comparativo entre ciclos.

Tabela 5-7 Ciclos Térmicos por mês de operação do Forno 06.
(Elaboração própria)

| Campanha | Real | Referência | Desvio |
|-----------------|--------------|-------------------|---------------|
| 1ª Campanha | Indisponível | 0,50 | Indisponível |
| 2ª Campanha | 0,58 | 0,50 | 16% |
| 3ª Campanha | 0,74 | 0,50 | 48% |

Comparando a 2ª e 3ª campanha, percebe-se que a quantidade de ciclos varia significativamente de uma campanha para outra. A 2ª campanha possui um índice de ciclo térmico próximo ao valor de referência. Já o índice da 3ª campanha está 48% maior do que a referência. A distribuição das causas para os ciclos térmicos deste forno durante as duas campanhas pode ser visualizada na Tabela 5-8.

Tabela 5-8 Distribuição percentual de Ciclos Térmicos do Forno 06.
(Elaboração própria)

| | 1ª Campanha | 2ª Campanha | 3ª Campanha |
|-----------------------|--------------|-------------|-------------|
| TMT | Indisponível | 0% | 31,30% |
| SUPRIMENTOS/COMERCIAL | Indisponível | 10,50% | 3,10% |
| TLE | Indisponível | 10,50% | 9,40% |
| CORRETIVA | Indisponível | 5,30% | 18,80% |
| BASE TEMPO | Indisponível | 5,30% | 15,60% |
| OUTROS | Indisponível | 68,40% | 21,90% |

O mapeamento da distribuição das causas geradoras de ciclos térmicos do Forno 06, na segunda campanha, não é muito conclusivo, pois quase 70% das informações não foram mapeadas. Diante do exposto, toda avaliação do forno será realizada utilizando os dados da 3ª campanha.

A relação DS/HC deste forno pode ser visualizada na Figura 5-9. Percebe-se que a relação DS/HC deste forno oscilou entre 0,30 e 0,68, sendo que metade das vezes esteve abaixo de 0,50, favorecendo a formação de coque e consequentemente a necessidade de realização de procedimento de descoqueamento.

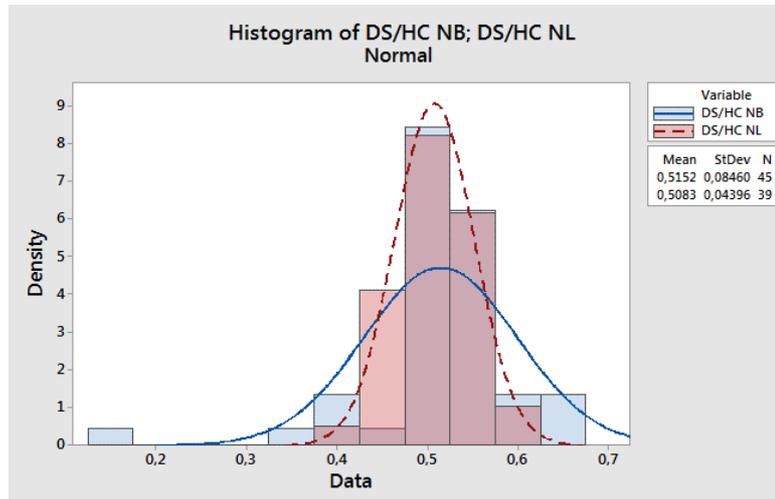


Figura 5-9 Histograma DS/HC para o Forno 06.
(Elaboração própria)

Considerando que o forno teve um aumento significativo da taxa de falha entre campanhas, alguns pontos nos chamam atenção:

- Todos os passes operaram pouco tempo com TMT acima de 1080°C, exceto o P01, que, na terceira campanha esteve 15% acima da referência. Nem por isso, ele apresentou maior taxa de falha, quando comparado as demais;
- Na segunda campanha, houve apenas falha do P02, mas não foi possível justificar o modo de falha;
- Conforme mencionado, o P05 na terceira campanha apresentou uma menor TMT média e um menor número de intervenções. A TMT deste passe sempre esteve cerca de 15 a 20°C menor que os demais, que reforça a importância de operar com TMTs mais baixas;
- Independentemente de operar com nafta leve ou nafta bruta, pode-se observar que houve um maior acúmulo de dados em zonas próximas a 845°C na campanha 3 do que na campanha 02, mas isso não traz risco a operação do forno;
- O que chama atenção para o item ciclos térmicos é que houve um aumento significativo da segunda campanha (0,58) para a terceira campanha (0,74);
- Uma vez que o forno operou com COT mais altos na terceira campanha, isto pode

justificar a maior quantidade de ciclos térmicos por TMT, isto é, 30% dos ciclos térmicos da terceira campanha foram gerados por TMT, já explicado anteriormente;

- Pode-se verificar que a condição dos suportes do forno está bem conservada, exceto pelo passe 2, conforme Tabela 5-9, o que pode justificar a falha deste passe na segunda campanha.

Tabela 5-9 Condição dos suportes do Forno 6.
(Elaboração Própria)

| Forno 06 | |
|----------|---------------------|
| Passes | Condição do Suporte |
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |

Legenda

| | |
|--|---------------------|
| | Suportes degradados |
| | Suportes Íntegros |

5.1.3 Forno 03

As campanhas avaliadas deste forno serão a primeira e segunda campanha, pois a terceira campanha ainda está acontecendo e até o momento, não houve intervenção de manutenção nas serpentinas do forno.

Tabela 5-10 Taxa de falha (falha por ano de campanha).
(Elaboração própria)

| Forno 03 | |
|---|------|
| Números de falhas por tempo - 1ª campanha | 0,34 |
| Números de falhas por tempo - 2ª campanha | 0,54 |
| Números de falhas por tempo - 3ª campanha | 0 |

A Tabela 5-10 demonstra que a taxa de falha desse forno na 1ª campanha esteve alinhada com a taxa de falha do forno referência (0,35). O mesmo não ocorre com a segunda campanha, quando a taxa sobe para 0,54. Neste caso específico, serão avaliadas as duas campanhas tentando identificar o motivo para o aumento significativo da taxa de falha deste forno. A Tabela 5-11 apresenta como as falhas deste forno estão distribuídas entre os seguintes passes das serpentinas.

Tabela 5-11 Falhas por passe no Forno 3.
(Elaboração Própria)

| | 1º campanha | 2º campanha | 3º campanha |
|------------|-------------|-------------|-------------|
| P01 | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| P02 | 25,0% | 0,0% | 0,0% |
| P03 | 25,0% | 40,0% | 0,0% |
| P04 | 16,7% | 20,0% | 0,0% |
| P05 | 25,0% | 0,0% | 0,0% |
| P06 | 8,3% | 40,0% | 0,0% |

Houve uma grande diferença no perfil de falhas deste forno. Na primeira campanha, todos os passes falharam, exceto o P01, devido a um evento de *blackout* na unidade. Já na segunda campanha, apenas os passes P03, P04 e P06 falharam.

Percebe-se que os passes que mais falharam na primeira campanha (P02, P03, P04 e P05) foram submetidos a temperaturas maiores que 1090°C durante vários momentos da campanha, enquanto que o P01 possuiu apenas 2% dos pontos acima desse valor. Não houve intervenção neste passe. Os demais passes apresentaram mais valores acima de 1090°C. O P02 possuiu 11%, o P03 10,7%, o P04 14,3%, o P05 2,4% e o P06 1,7%.

Também é possível observar que há uma densidade de pontos acumulados no valor de 1080°C e isto pode ter propiciado parte das falhas/deformações que ocorreram durante a primeira campanha.

Avaliando o histograma da segunda campanha na Figura 5-10, não foi observada nenhuma média de temperatura elevada que chamasse atenção. No entanto, é possível ver que, assim como na campanha 1 deste forno, há uma densidade de pontos acumulados no valor de 1080°C e isto pode ter propiciado parte das falhas/deformações que ocorreram durante a campanha.

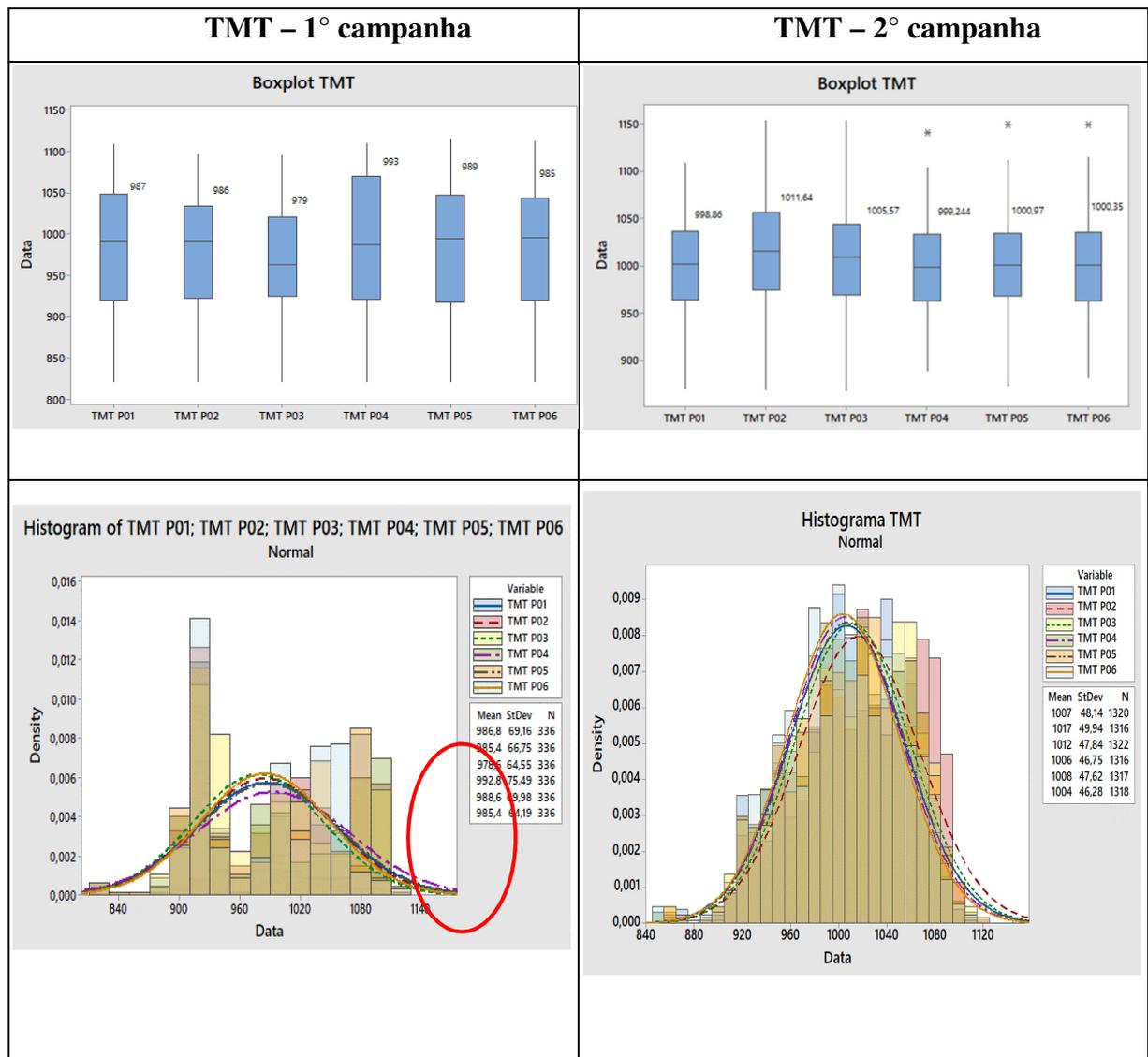


Figura 5-10 Boxplot e Histograma de TMT do Forno 03.
(Elaboração Própria)

A intervenção referente à trinca no P04 ocorreu no dia 26/12/2014, segundo dados da inspeção. Ao avaliar as TMTs neste dia, foi observado que o P04 teve um brusco aumento de temperatura, o que atesta um problema localizado neste passe, enquanto os outros se

mantiveram uniforme, conforme visto na Tabela 5-12.

Tabela 5-12 TMT do Forno 06 no período de 22 a 24/12.
(Elaboração Própria)

| Período | TMT P01 | TMT P02 | TMT P03 | TMT P04 | TMT P05 | TMT P06 |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|-------------|----------|
| 22/12/14 00:00:00 | 1011,550903 | 1046,080444 | 1003,213745 | 1009,160767 | 1006,38678 | 1028,03 |
| 23/12/14 00:00:00 | 1008,112305 | 1035,83606 | 1004,020752 | 1010,160645 | 1006,959961 | 1028,378 |
| 24/12/14 00:00:00 | 1012,528625 | 1042,212891 | 1001,043457 | 1015,870056 | 994,9356079 | 1017,664 |
| 25/12/14 00:00:00 | 1021,636841 | 1038,776123 | 1004,075989 | 1016,134583 | 1003,748108 | 1025,779 |
| 26/12/14 00:00:00 | 1021,921814 | 1037,977417 | 1018,448853 | 1046,624878 | 1002,358643 | 1022,211 |

Ao comparar o COT médio da campanha 1 com o da campanha 2 do forno 06, se verifica que houve um maior acúmulo de dados em zonas próximas a 845°C na campanha 2 do que na campanha 1. Os histogramas na Figura 5-11 trazem o COT dos fornos quando operam com nafta leve e nafta bruta.

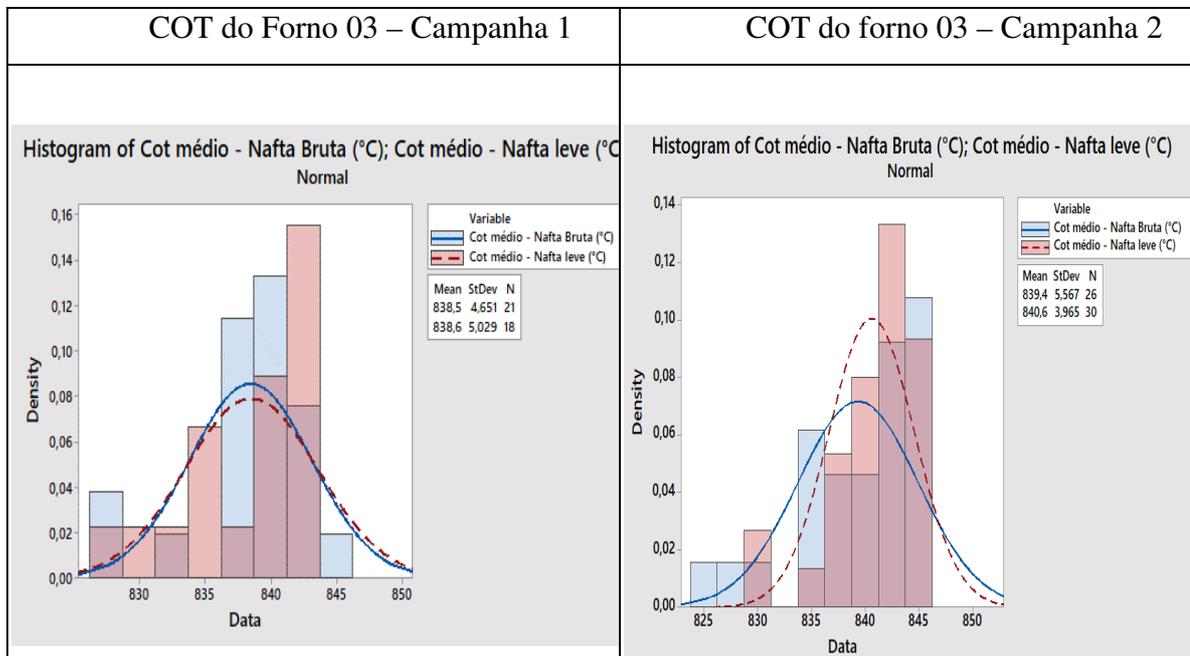


Figura 5-11 Histograma de COT do Forno 03.
(Elaboração Própria)

Durante a campanha 1, o Forno 03 operou com uma média de nafta bruta de 89% da capacidade nominal de projeto e desvio padrão em relação à média de 0,92 t/h. A média

referente a nafta leve foi de 88,3% e o desvio padrão em relação a média foi de 1,09 t/h.

Durante a campanha 2, o Forno 3 operou com uma média de nafta bruta de 88,5% e desvio padrão de 0,96 t/h. A média referente a nafta leve foi de 90% e o desvio padrão foi de 0,89 t/h.

Iniciando as avaliações pelo ciclo térmico deste forno em cada campanha, a Tabela 5-13 apresenta o número de ciclos térmicos por campanha. Não foi possível levantar o histórico de ciclos térmicos da primeira campanha deste forno.

Tabela 5-13 Ciclos Térmicos por mês de operação do Forno 03.
(Elaboração própria)

| | Real | Referência | Desvio |
|--------------------|-------------|-------------------|---------------|
| 1ª Campanha | - | 0,50 | - |
| 2ª Campanha | 0,62 | 0,50 | 24% |
| 3ª Campanha | - | 0,50 | - |

O indicador ciclo térmico por mês durante a segunda campanha foi de 0,62. Portanto, o forno foi submetido a mais ciclos térmicos do que o esperado. O maior fator responsável pelos ciclos térmicos deste forno foi TMT elevada, conforme Tabela 5-14.

Tabela 5-14 Distribuição percentual de Ciclos Térmicos do Forno 03.
(Elaboração Própria)

| | 1ª Campanha | 2ª Campanha | 3ª Campanha |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| TMT | - | 22,5% | 0,00 |
| SUPRIMENTOS/COMERCIAL | - | 2,5% | 37,50 |
| TLE | - | 17,5% | 25,00 |
| CORRETIVA | - | 12,5% | 12,50 |
| BASE TEMPO | - | 5,0% | 0,00 |
| OUTROS | - | 40,0% | 25,00 |

O mapeamento da distribuição das causas geradoras de ciclos térmicos do Forno 03 não é conclusivo, pois 40% das informações não foram mapeadas, estando classificadas como outros. Diante do exposto, toda avaliação do forno será realizada utilizando os dados da 3ª campanha.

A relação DS/HC deste forno pode ser visualizada na Figura 5-12. Percebe-se que a relação DS/HC deste forno oscilou entre 0,44 e 0,70, sendo que a maior concentração dos dados esteve acima de 0,50, o que justifica a quantidade menor de ciclos térmicos, quando comparado com o forno anterior.

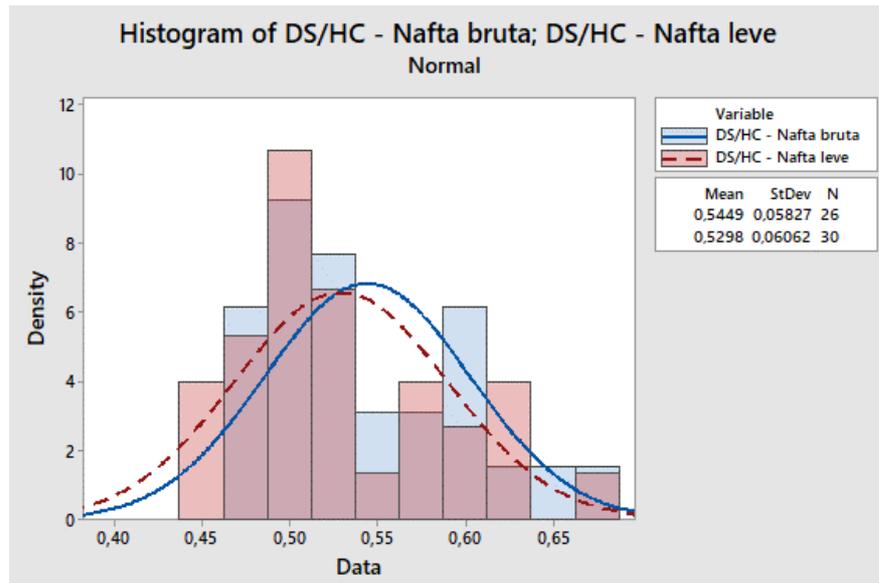


Figura 5-12 Histograma DS/HC do Forno 3.
(Elaboração Própria)

O TLE desse forno possui menor capacidade que os demais, por isso se faz necessário hidrojetear ou descoquear o TLE com uma frequência mais alta. As condições dos suportes das serpentinas também requerem atenção, pois todos os passes estão com os suportes degradados, como mostra a Tabela 5-15.

Tabela 5-15 Condição Dos suportes do Forno 03.
(Elaboração Própria)

| Forno 03 | |
|----------|---------------------|
| Passes | Condição do Suporte |
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |

Legenda

| | |
|--|---------------------|
| | Suportes degradados |
| | Suportes Íntegros |

5.2 AVALIAÇÃO OPERACIONAL DAS DEMAIS VARIÁVEIS

5.2.1 Curva de ascensão e apagamento dos fornos de pirólise

A unidade possui dois procedimentos muito bem definidos para acendimento e elevação de temperatura dos fornos do pirólise, procedimento que precede a colocação de carga de hidrocarboneto no forno de pirólise.

O primeiro deles trata da condição de retorno do forno de manutenção, quando há a substituição de refratário da câmara de radiação ou da secção de convecção dos fornos e por isso, se faz necessário curar o refratário, antes de colocar o forno em operação. Neste procedimento, a taxa de elevação do forno solicitada é de 50°C/h. Essa taxa está bem conservativa e dentro da faixa recomendada pela licenciadora, não trazendo malefícios ao tempo de vida útil da serpentina.

O outro procedimento se aplica quando não há a substituição de refratário. Neste caso, a taxa de elevação permitida é de 100°C/h, comprometendo, portanto, a vida útil, pois os fornos que possuem mais ciclos térmicos submetem o material a este nível de stress mais frequentemente, o que reduz a vida útil da serpentina.

Quando se trata de apagamento do forno, que é mais crítico que o acendimento, a taxa permitida é de 100°C/h.

O mecanismo de falha dominante em serpentinas de radiação de fornos de pirólise é uma combinação de danos por carburização com danos de fluência, provocados por ciclos de deformações decorrentes de queda de temperatura com presença de coque nos tubos. Uma queda de temperatura da ordem de 100°C a 200°C é suficiente para induzir o rompimento frágil de tubos com aparecimento de várias trincas longitudinais de grandes dimensões. (Santana, 2012).

Diante do exposto, recomenda-se uma taxa horária máxima de 70°C/h, sendo o praticado na unidade é uma taxa de 100°C/h.

5.2.2 Condição de operação dos queimadores

Diariamente está prevista uma inspeção da condição de chama de todos os maçaricos dos fornos. Além disso, é necessário validar a pressão dos ramais de gás combustível, já que a quantidade de energia cedida pelo queimador é proporcional a pressão de operação do ramal, por isso se faz necessário buscar mínimas diferenças de pressão para garantir uma boa

distribuição térmica entre passes. Algumas possibilidades podem afetar a pressão dos ramais de gás combustível (*fuel gas* – FG), são elas:

- Desbalanceamento de carga, filtro de FG sujo ou muitos maçaricos bloqueados/sujos no mesmo ramal podem gerar desvio de pressão entre ramais;
- Erro de indicação de vazão de carga pode gerar desvio de pressão entre ramais, pois o controle vai ajustar o FG para regular o COT individual de cada passe.
- Problemas de instrumentação podem gerar divergência entre pressões, por exemplo, o controle pede 2% de abertura de MV, mas a válvula abre verdadeiramente no campo 4%, inserindo mais energia do que o necessário. Este problema é constante nestes fornos.

Os registros manuais de leitura de campo detalham recorrentes desvios de pressão entre ramais de gás combustível para todos os fornos, mas não foi identificada incidência de chama diretamente na serpentina.

5.2.3 Qualidade do gás combustível

Os combustíveis industriais apresentam em sua composição alguns dos seguintes elementos ou compostos:

Carbono

Hidrogênio

Oxigênio

Enxofre

Nitrogênio

Água

Cinzas

Sabe-se que carbono e hidrogênio são os elementos que mais contribuem para o poder calorífico dos combustíveis. A atual composição de gás combustível da unidade reflete uma pequena diferença da composição de projeto pelo aumento do teor de N₂, mantendo ainda as boas condições de operação dos queimadores, pois não há alteração no número de Wobbe.

A importância do número de Wobbe está ligada a intercambialidade de gases para uma mesma aplicação ou queimador. A relação do Poder Calorífico e a raiz quadrada da densidade relativa têm a ver com a quantidade de energia (por volume) que é possível passar por determinado orifício com a queda de pressão correspondente. Em outras palavras, no que se refere à potência de um dado queimador, gases com o mesmo número de Wobbe vão apresentar o mesmo desempenho energético. (BIZZO, 2003)

5.2.4 Qualidade da matéria-prima processada:

Matérias-primas processadas com alto teor de olefinas reduzem significativamente a campanha do forno de pirólise. Esta redução de campanha se traduz no aumento de formação de coque e conseqüente necessidade de descoqueamento dos fornos de pirólise, aumentando os ciclos térmicos dos fornos. A matéria-prima processada nesta unidade apresenta o teor de olefinas e di-olefinas bem abaixo do limite definido pela licenciadora, mas em alguns momentos se faz necessário processar uma matéria-prima mais pesada com teor de olefinas mais alto, mas ainda assim não há violação do limite quanto ao teor de olefinas. Mesmo respeitando o limite, é possível perceber uma redução da campanha dos fornos, pois os valores de TMT ou por necessidade de limpeza dos TLE's, já que os limites são atingidos mais rapidamente do que quando se processa nafta com baixo teor de olefinas.

Neste capítulo foi realizada uma comparação entre a condição de operação dos fornos de pirólise da unidade e os fatores mais relevantes, que podem comprometer a vida útil da serpentina, que foram levantados no capítulo anterior desta dissertação. Nesta etapa do processo, foram avaliadas as condições operacionais, de suporte, composição de carga e de manutenção para três fornos de pirólise.

No próximo capítulo, será realizado um resumo da condição operacional de cada forno, além da matriz “esforço e impacto” para definir as ações que serão priorizadas para os fornos de pirólise da unidade e definição das melhores práticas para fornos de pirólise.

6 MATRIZ ESFORÇO IMPACTO E AÇÕES DE CONTROLE

Este capítulo traz a matriz de “esforço e impacto” para definir as ações que serão priorizadas para os fornos de pirólise da unidade e a definição das melhores práticas. Não é possível quantificar a contribuição de cada ação, mas foi possível validar as que tiveram forte influência no desempenho dos fornos avaliados neste trabalho. Estas variáveis estão destacadas em vermelho na Tabela 6-1. Os itens em vermelho traduzem as variáveis de processo que operaram fora da faixa de referência e que com certeza influenciaram no tempo de vida útil da serpentina

Visando atendimento integral do objetivo deste capítulo, se faz necessário resumir os dados estatísticos descritos no capítulo 5 para que se possa validar as principais causas para redução do tempo de vida útil das serpentinas, conforme detalhado na Tabela 6.1 e 6.2.

Tabela 6-1 Resumo das variáveis de referência dos Fornos 08/06 e 03.

(Elaboração própria)

| Descrição | Variáveis de Referência | Forno 08 | Forno 06 | Forno 03 |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Taxa de falha / ano | ≤ 0,35 | Não houve* | 0,74 | 0,54 |
| Ciclos Térmicos / mês de operação | ≤ 0,50 | 0,54 | 0,74 | 0,62 |
| TMT [°C] | ≤ 1080 | ≤ 1080 | ≤ 1080 | ≥ 1080 |
| COT [°C] | ≤ 845°C | ≤ 845°C | ≤ 845°C | ≤ 845°C |
| Vazão de Hidrocarboneto [t/h] | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 | ≤ 1 |
| Relação DS/HC | ≥ 0,50 | entre 0,48 e 0,64 | entre 0,30 e 0,68 | entre 0,44 e 0,70 |
| Situação dos suportes de serpentina | Íntegra | Degradada | Íntegra | Degradada |

*Houve substituição preventiva de trechos da serpentina deste forno

*Tabela 6-2 Distribuição das causas geradoras de Ciclos Térmicos nos Fornos 08/06 e 03.
(Elaboração própria)*

| Causas geradoras | Forno 08 | Forno 06 | Forno 03 |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| TMT | 2,7% | 31,3% | 0,0% |
| TLE | 21,6% | 9,4% | 25% |
| CORRETIVA | 10,8% | 18,8% | 12,5% |
| BASE TEMPO | 16,2% | 15,6% | 0,0% |
| COMERCIAL/SUPPLY | 18,9% | 3,1% | 37,5% |
| OUTROS | 29,7% | 21,8% | 25,0% |

Diante do exposto, se faz necessário tecer algumas considerações gerais:

- Os fornos da planta poucas vezes foram submetidos ao processo de descoqueamento pelo motivo ‘base tempo’;
- O principal motivo para geração de ciclo térmico dos Fornos 08 e 03 é devido a alta temperatura de TLE, que compromete a geração de vapor saturado de alta pressão ou por atingir valores próximos ao limite do material. O projeto do TLE destes dois fornos apresenta a menor área de troca térmica, o que demanda maiores números de intervenções de manutenção para garantir a temperatura adequada;
- O principal motivo de ciclo térmico do Forno 06 é TMT, que tem como principal causa, a operação com a relação DS/HC muito distante da de projeto. Os Fornos 08 e 03 também operaram em alguns momentos com razões DS/HC menores do que as de projeto, mas os valores sempre estiveram mais próximos dos de projeto;
- O projeto de dos suportes de serpentina dos fornos precisa ser reavaliado, pois boa parte da dos suportes existente está degradada. O que realça esta necessidade é que o Forno 08 não apresenta grandes desvios quando se compara os parâmetros de operação e do projeto, mas teve substituição preventiva de

tubo de serpentina, exatamente nos passes aonde os suportes se apresentaram degradados. O forno 06 também apresentou falha na segunda campanha no passe 2, passe este que apresenta deteriorização dos suportes;

- A taxa de elevação e resfriamento dos fornos da unidade está muito mais alta do que a recomendada pela licenciadora;
- Os três principais fatores causadores de ciclos térmicos ainda são relacionados a temperatura de operação do TLE, TMT e Comercial/Supply;
- O ponderamento entre as possíveis causas para redução de vida útil e o esforço para eliminação da possível causa pode ser visualizada na matriz esforço x impacto, disposta na Figura6-1. Nesta matriz estão dispostos diversos “x” numerados de 1 a 33, onde cada um significa uma possível causa para redução de vida útil. A equivalência entre o “x” e a possível causa pode ser visualizado na Tabela 6.3.

Tabela 6-3 Descrição das possíveis causas que reduzem o tempo de vida útil das serpentinas.
(Elaboração própria)

| | |
|-----|--|
| x1 | Falta de indicação de vazão de HC |
| x2 | Falta de indicação de vazão de DS |
| x3 | Indicação falsa de vazão de HC |
| x4 | Indicação falsa de vazão de DS |
| x5 | Ciclos térmicos por temperatura de TLE |
| x6 | Ciclos térmicos por TMT |
| x7 | Ciclos térmicos por suprimentos/comercial |
| x8 | Ciclos térmicos por "base tempo" |
| x9 | Ciclos térmicos por corretiva |
| x10 | Suportes de serpentina |
| x11 | TMT acima do projeto |
| x12 | COT acima do projeto |
| x13 | Falta da Dosagem de enxofre na carga |
| x14 | Razão DS/HC fixa para nafta bruta ou leve |
| x15 | Razão inadequada DS/HC |
| x16 | Razão inadequada de ar/DS durante o descoqueamento |
| x17 | Qualidade/contaminante da nafta |
| x18 | Qualidade do gás combustível |
| x19 | Montagem da serpentina após REPOT |
| x20 | Projeto da serpentina (material) |
| x21 | Manutenção e limpeza de queimadores |
| x22 | Procedimento de parada de forno |
| x23 | Procedimento de partida de forno |
| x24 | Projeto dos queimadores |

| | |
|-----|---|
| x25 | Pino guia |
| x26 | Sujeira na convecção |
| x27 | Inspeção da chama e Ajuste de queimador pela operação |
| x28 | Gestão de pirometria inadequada |
| x29 | Filtros dos queimadores |
| x30 | Falha no procedimento de descoque |
| x31 | Pré-oxidação de serpentina após REPOT |
| x32 | Protetor de erosão do TLE |
| x33 | Controle de carga térmica |
| x34 | Escopo de inspeção/preventiva |
| x35 | Distribuição não uniforme da carga entre os passes |

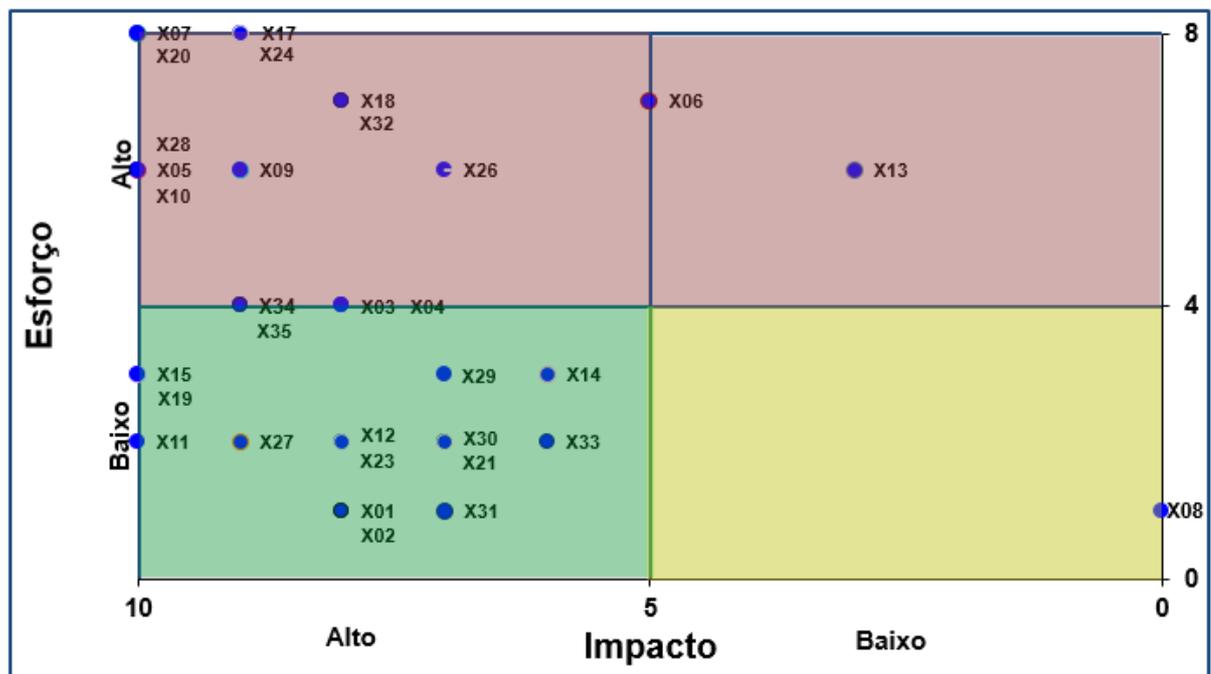


Figura 6-1 Matriz Esforço x Impacto.
(Elaboração própria)

A área destacada em verde traduz as ações que possuem baixo esforço para serem implantadas e que apresentam grande impacto no resultado deste trabalho. As tabelas 6.4 e 6.5 detalham as ações que serão priorizadas, pois se pôde verificar que há influência direta na vida útil da serpentina e a maior parte delas possui baixo esforço e alto impacto, quando alteradas.

Tabela 6-4 Descrição das possíveis causas que reduzem o tempo de vida útil das serpentinas com baixo esforço e alto impacto.

(Elaboração própria)

| | |
|-----|---|
| x1 | Falta de indicação de vazão de HC |
| x2 | Falta de indicação de vazão de DS |
| x3 | Indicação falsa de vazão de HC |
| x4 | Indicação falsa de vazão de DS |
| x11 | TMT acima do projeto |
| x12 | COT acima do projeto |
| x14 | Razão DS/HC fixa para nafta bruta ou leve |
| x15 | Razão inadequada DS/HC |
| x19 | Montagem da serpentina após REPOT |
| x21 | Manutenção e Limpeza de queimadores |
| x22 | Procedimento de parada de forno |
| x23 | Procedimento de partida de forno |
| x27 | Inspeção da chama e Ajuste de queimador pela operação |
| x29 | Filtros dos queimadores |
| x30 | Falha no Procedimento de descoque |
| x31 | Pré-oxidação de serpentina após REPOT |
| x33 | Controle e distribuição de carga térmica |
| x34 | Escopo de inspeção/preventiva |
| x35 | Distribuição não uniforme da carga entre os passes |

Tabela 6-5 Descrição das possíveis causas que reduzem o tempo de vida útil das serpentinas com alto esforço e alto impacto.

(Elaboração própria)

| | |
|-----|--|
| x5 | Ciclos térmicos por temperatura de TLE |
| x9 | Ciclos térmicos por corretiva |
| x10 | Suportes de serpentina |
| x16 | Razão inadequada de ar/DS durante o descoqueamento |
| x28 | Gestão de pirometria inadequada |

Agora se faz necessário analisar todos os “xs” detalhados na matriz Esforço x Impacto e avaliar as ações de mitigação e de controle para cada unidade. A tratativa de cada "x" se dará por ordem crescente, isto é, iniciará pelo x1 até o x35.

- x1, x2, x3 x4 e x35: Problemas relacionados a indicação de vazão Carga de Hidrocarboneto e Vapor de Diluição e distribuição por passe de serpentina.

Percebe-se que uma das principais causas para operar com a relação DS/HC errada, é devido a problemas de medição de vazão individual de carga de hidrocarboneto e vapor de diluição dos fornos, desrespeitando-se, portanto, a relação DS/HC recomendada para minimizar

o coqueamento da serpentina dos fornos e dos TLEs. Diante do exposto, deve-se manter uma rotina de verificação das indicações de vazão destes instrumentos, que apresentam obstruções constante nas tomadas de medição, gerando falsas indicações. Além disso, o elemento primário de medição precisa ter trecho reto disponível a montante e a jusante da placa para realizar a medição de forma fidedigna. O *layout* das tubulações da unidade não provia a distância mínima necessária e por isso, recomendou-se substituir as placas de orifício concêntricas existentes para medição de vapor de diluição, por um modelo de uma empresa, que não precisa de uma distância tão longa, favorecendo a indicação correta de vazão. Estas últimas são placas de quatro orifícios e minimizam o efeito da inexistência do trecho reto da tubulação.

Estas configurações apenas suavizam o efeito, pois a solução definitiva para a medição correta, seria garantir que o fluido atinja a velocidade sônica e com isso, a vazão correta por passe, para que se tenha a distribuição de hidrocarbonetos mais uniforme entre os passes. O dispositivo que garante o atingimento da velocidade sônica é um simples bocal, instalado na entrada da serpentina, conforme Figura 6-2. A teoria por trás desta tecnologia é a mesma disponível para o escoamento compressível em bocais. O diâmetro do bocal leva em consideração as propriedades da mistura HC/DS de modo a manter o escoamento sônico na seção de saída, garantindo uniformidade de vazão na entrada de todas as serpentinas.

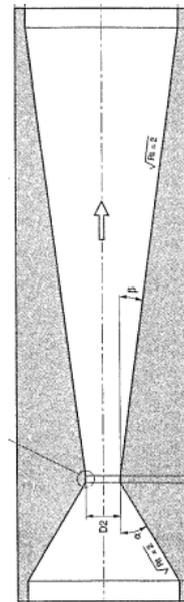


Figura 6-2 Modelo de bocal para fluidos compressíveis.
(Braskem, 1995)

- x5: Ciclos térmicos gerados por alta temperatura de TLE:

Nesta unidade, existem dois projetos de TLE. Os fornos 08 e 03 possuem TLEs menores do que o do forno 06 e por isso, precisam ser hidrojateados com maior frequência para restabelecer a temperatura de operação ótima. Esta causa tem sido a maior contribuinte para geração de ciclos térmicos nestes fornos e a substituição do projeto do TLE certamente é uma solução. Esta ação está prevista neste trabalho, mas possui um esforço altíssimo em função das alterações estruturais necessária para instalação do novo equipamento, além da compra do próprio equipamento, não justificando o alto custo de investimento.

Para minimizar esta opção, recomenda-se operar estes fornos, que possuem projetos menores de TLE, com a relação DS/HC maior do que a de projeto, visando minimizar o coqueamento dos trocadores e conseqüentemente a necessidade de apagamento do forno para intervenções mecânicas de manutenção. Além disso, está sendo proposto operar com o COT mais baixo para os fornos em questão. Para isto, foi simulado via SPYRO®, o perfil de rendimento dos fornos de pirólise, o qual é função das características da matéria-prima, da relação DS/HC e do COT (*coil outlet temperature*).

A alteração de COT de 840°C para 830°C trará uma redução de cerca de 2,5% na produção de etileno e um aumento de 7% de propeno para carga destes fornos que possuem TLEs menores.

- x9: Ciclos térmicos gerados por ações corretivas:

Avaliando todas as intervenções corretivas (exceto serpentina), se percebe que as disciplinas TLE, Periféricos de Caldeiraria e Instrumentação lideram a quantidade de ações corretivas, seguidas por falhas em *fitting quench*, componentes Mecânicos e Elétricos, conforme Tabela 6.6.

TLE é sempre um tema bastante discutido nesta unidade, pois além de gerarem mais ciclos térmicos devido a necessidade de hidrojateamento para recuperar a temperatura ótima de operação, este também tem sido protagonista na lista de ciclos térmicos gerados por ação corretiva.

O principal item de instrumentação que tem causado parada de forno é a falha do termopar que monitora a COT do forno. Hoje, este termopar é uma liga especial que contém Boro na sua composição química e garante uma resistência mecânica maior ao instrumento. Todos os fornos já possuem esta melhoria implementada.

Tabela 6-6 Distribuição das corretivas por disciplina.

(Elaboração própria)

| Disciplina | Corretiva (%) |
|-------------------------|---------------|
| Elétrica | 8,9 |
| Instrumentação | 20,0 |
| Mecânica | 15,5 |
| Periféricos Caldeiraria | 20,0 |
| Fitting Quench | 15,6 |
| TLE | 20,0 |

- x10: Suportes de serpentina:

O projeto dos suportes das serpentinas dos fornos de pirólise da unidade é o original, desde quando houve a partida da planta, em 1979. Vários *revamps* para aumento da capacidade nominal da unidade aconteceram ao longo do tempo e foram processadas naftas de diferentes composições com parâmetros de processos distintos, além da alteração de materiais de algumas serpentinas. Entretanto não foi realizada uma avaliação técnica, visando a qualificação dos suportes atuais para as diferentes condições supracitadas.

Após levantamento das condições de operação dos suportes das serpentinas dos fornos, identificou-se uma enorme oportunidade para este tema, pois todos apresentaram condições inadequadas de operação.

Por isso, a equipe de especialistas da Braskem e da licenciadora da serpentina dos fornos de pirólise estão engajados em reavaliar um novo projeto para suportes destes sistemas, prevendo, além da compensação do peso da serpentina e do coque formado ao longo da campanha entre descoques, o efeito de fluência, que é inerente a operação do forno e o responsável pela maior parte das falhas de serpentina. Este fenômeno é de difícil modelagem, pois considera, além do número de ciclos térmicos, a severidade das tensões geradas nestes ciclos. Esta avaliação não será detalhada neste trabalho.

- x12: COT acima do projeto:

Esta não tem sido uma variável violada ao longo das campanhas de fornos da unidade, logo não se faz necessárias ações adicionais de controle para esta variável. O que se faz necessário garantir é que os COTs continuem sendo respeitados, através dos procedimentos existentes.

- x14, x15 e x16: Razões adequadas de DS/HC e AR/DS:

Estas são duas variáveis chaves para a operação do forno e para o processo de descoqueamento de fornos de pirólise. A razão DS/HC correta durante a operação garante a redução de coque nas serpentinas e nos TLEs, conseqüentemente a campanha continua sem formação de coque localizado com possível geração de pontos quentes ao longo da serpentina. A relação AR/DS adequada durante o procedimento de descoque garante que não haja queima descontrolada em nenhum ponto ao longo da serpentina. O grande desafio para validar esta razão é a medição de AR, pois os instrumentos de medição de vazão padrão existentes no mercado ou não possuem o range adequado para a faixa de operação deste procedimento ou apresentam diversas interferências que comprometem a precisão da medição. Por exemplo, não foi recomendada a utilização de medidor tipo vórtex, devido à baixa performance para pequenas vazões. A necessidade de trecho reto implicará em rearranjo da tubulação, além de ser necessário uma interligação elétrica para alimentação dos medidores. A placa de orifício não foi recomendada, devido a alta incerteza na vazão de fluxo mínimo. Para minimizar esta condição, seria necessário instalar dois medidores de pressão diferencial, um para range baixo e outro para range alto. Esta condição também se aplica para a instalação de manômetros nas linhas de impulso. A necessidade de trecho reto implicaria em rearranjo da tubulação, além da necessidade de interligação elétrica para alimentação.

Após profunda prospecção tecnológica, foi identificado um medidor de vazão importado que atende a todas as especificações da planta, pois apresenta ampla faixa de operação, indo de 1:100, não há necessidade de adequação de tubulação para instalação, além de impor uma baixa perda de carga. Todos os benefícios justificam a sua escolha, mas não se pode deixar de destacar que o esforço para implementar em termos de investimento é bem alto. Cada medidor custa em média R\$ 60 mil reais, totalizando um investimento de R\$ 360 mil reais por forno, sem contabilizar as adequações de caldeiraria necessárias e revisão de projeto para implementação. A Braskem acatou essa recomendação do grupo técnico e já está sendo implementado nos fornos de pirólise da unidade.

- x19: Montagem de serpentina após REPOT:

O procedimento de montagem da serpentina possui diversos passos, que vão desde a instalação da serpentina dentro da radiação do forno, alinhamento e ajuste dos suportes até processos específicos de soldagem. Segue roteiro macro validado pela tecnologia da serpentina.

- Instalação da serpentina e conexão com o sistema dos suportes ;
- Instalação do *crossover* e conexão com sistema dos suportes ;
- Instalação dos demais componentes;
- Balanço de carga da serpentina e *crossover*;
- Instalação e soldagem dos tubos de saída;
- Ações importantes antes da partida.

- x22 e x23: Procedimento de Partida e Parada do Forno:

O mesmo procedimento de partida aplica-se a todos os fornos da unidade. A partir de agora, será necessário visitar o procedimento para garantir uma taxa de elevação e resfriamento média entre 50-70°C/h. Atualmente, a taxa de elevação e apagamento está em torno de 100°C/h.

Além disso, está sendo realizado um trabalho juntamente com a equipe de automação da unidade para viabilizar um procedimento de partida automática dos fornos, em que a elevação de carga de hidrocarboneto, do COT e os ajustes das relações de DS/HC serão realizados pelo próprio sistema, conforme modelo configurado no controle avançado da Aspen®, ao invés de realizar colocação do forno exclusivamente com as malhas em manual, sendo os parâmetros alterados pelo operador.

- x11 e x28: Procedimento para gestão de pirometria:

É possível realizar uma dissertação completa sobre este tema, pois ainda existe muita discussão sobre este assunto seja pelo procedimento tido como correto, errado ou sobre os avanços tecnológicos para os pirômetros.

Existe uma periodicidade para realizar a medição de TMT dos fornos e um procedimento associado a isto, pois quando a TMT de qualquer um dos passes atinge valores maiores ou iguais a 1080°C, se faz necessário reduzir COT e carga para respeitar o limite e programar a retirada do forno para desaquecimento.

Além disso, também está sendo realizado um trabalho juntamente com a equipe de automação da unidade para viabilizar um procedimento automático para ajuste dos parâmetros dos fornos, baseado nos resultados do monitoramento da TMT.

O mercado tem evoluído bastante em projetos de câmeras termográficas para

monitoramento *on line* de TMT em fornos de pirólise, mas ainda não se conhece aplicações industriais para fornos de pirólise que processam nafta. Acredita-se que a proposta da Haldor Topsoe@ seja uma das mais arrojadas, conforme Figura 6.3, pois possui câmera com *software* aplicado, que proporciona uma série de benefícios: monitoramento *on line* da TMT, com possibilidade de comunicação entre sistemas que ajustem os parâmetros do forno para condicionar a TMT. Também será possível avaliar a performance dos queimadores, a condição da chama e identificar situações de emergência como, *hotspots* ou ruptura de serpentina e planejar melhor a manutenção do forno, considerando o histórico de operação ao longo da campanha.

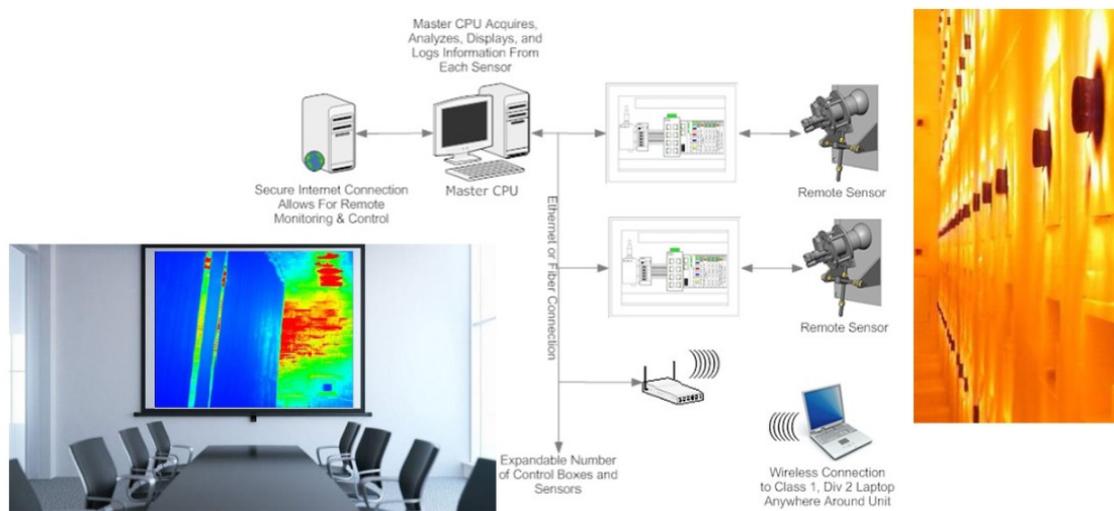


Figura 6-3: Modelo de Software para monitoramento *on line* de TMT.

(HALDOR TOPSOE, 2018)

- x34: Alterar o escopo de manutenção/inspeção:

O Forno 08 possui 5,5 anos de campanha, sem ter havido falha, mas não se pode desconsiderar que houve substituição preventiva de tubos da radiação, seja por alta carburização e/ou alongamentos. Estes tubos foram substituídos no quarto ano de campanha do forno. Nesta unidade só há intervenção de manutenção planejada quando o forno completa um ano e meio e três anos. Diante do exposto, se faz necessário alterar o plano de inspeção dos fornos, visando garantir minimamente sua inspeção visual a partir do quarto ano de campanha.

Desta forma, será possível realizar substituições preventivas de trechos de serpentina e avaliações periódicas dos parâmetros de processo e de manutenção, que justifiquem as substituições preventivas, ajustando-as para garantir a operação segura dos fornos.

A carburização de tubos de pirólise causa problemas como perda de soldabilidade,

resistência à corrosão e ductilidade, o que pode resultar em microfissuras. Atualmente, existe no mercado técnicas que permitem uma inspeção abrangente dos danos da carburização em serpentinas de fornos de pirólise. O sistema utiliza diferentes tipos de tecnologia (correntes eletromagnéticas, por exemplo) para medir o aumento do diâmetro e o aumento da permeabilidade devido à carburização. É uma ferramenta que permite a inspeção ao longo de todo o comprimento dos tubos, além de não precisar da montagem de andaimes. Este tipo de tecnologia fornece aos operadores informações precisas para auxiliar na previsão da vida útil restante do tubo, agendando a substituição oportuna do tubo e evitando falhas no tubo a jusante. Os resultados são apresentados, conforme relatórios mostrados nas Figuras 6.4 e 6.5.



Figura 6-4 Modelo de monitoramento de defeito em serpentina.
(QUEST INTEGRITY, 2017)

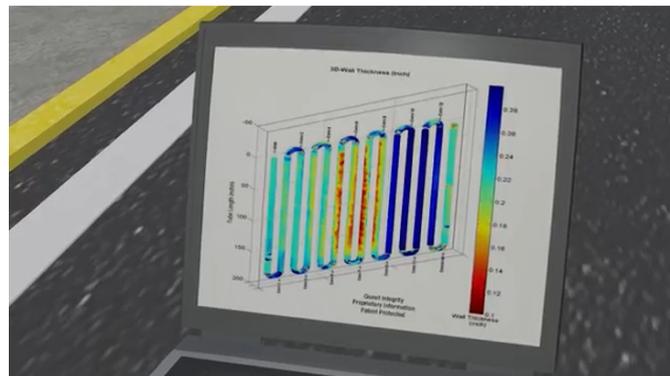


Figura 6-5 Modelo de monitoramento de defeito em serpentina.
(QUEST INTEGRITY, 2017)

- x21, x 27 e x29: Gestão da operação de maçaricos de forno:

A operação inadequada de queimadores, com a incidência direta da chama do queimador sobre o tubo ou má distribuição térmica, pode favorecer a formação localizada de coque e/ou *stress* do material. Ao identificar uma chama desregulada, o operador de campo da unidade,

durante a inspeção de maçarico, faz o ajuste de ar ou solicita a limpeza dos filtros de combustível, pois atualmente são as principais causas para má operação do queimador. Quando há a necessidade de apagar o queimador, por qualquer motivo, não se tinha muitas orientações complementares em relação a distribuição térmica ao longo da serpentina. Após discussão técnica com a licenciadora do queimador e serpentina, definiu-se que diante da necessidade de apagar um queimador, há também a orientação para apagar o queimador posicionado na mesma direção, mas na parede oposta ao que foi apagado, para que se mantenha uma distribuição térmica uniforme por todo diâmetro da serpentina.

- x30 e x33: Procedimento de descoqueamento de serpentina e Controle e distribuição de Carga Térmica do forno.

Quando se fala em Procedimento de Descoqueamento, duas oportunidades sempre são levantadas. A primeira delas é a correta relação AR/DS durante o procedimento de descoqueamento, já discutida no item x16.

A outra é em relação a correta operação do forno, que minimiza a formação de coque durante a operação contínua, implicando em uma quantidade menor de ciclos de ciclos térmicos, que podem prolongar a vida útil da serpentina. Um item que tem bastante correlação com a vida útil é a carga térmica e distribuição térmica do forno.

O controle de COT dos fornos de pirólise são divididos em:

- Controle de COT médio; e
- Controle de COT individual por cada passe.

O controle de COT médio é executado através do envio de *set points* para o controlador de temperatura, que por sua vez atua em cascata sobre o controlador de carga térmica do forno (QC), de forma a manter a temperatura média de saída das serpentinas no valor desejado.

O balanceamento do COT é definido como a diferença entre o COT do passe e o COT médio de todos os passes do forno. Por filosofia, o controle é feito de modo que os COTs de todos os passes sejam iguais e por isso, não haja diferença de COT entre nenhum passe.

Ao avaliar estas malhas, percebeu-se que caso a quantidade de energia cedida para um passe esteja frequentemente desproporcional frente aos demais passes e isso agravava a formação de coque e sobrecarregava a serpentina, aumentando consideravelmente a TMT do passe. Diante do exposto, ajustou-se os controles que passaram a não ser tão rigorosos assim. Hoje, existe uma faixa de diferença no balanceamento do COT aceitável, ou seja, este não precisa ser rigorosamente igual a zero, ele pode variar dentro de um faixa aceitável, denominado

de "limites flexíveis", permitindo que haja distribuições térmicas menos intensas do que com os controles rígidos.

- x31: Procedimento de pré-oxidação da serpentina:

A carburização é o enriquecimento da liga do tubo em carbono (C) e a formação de carbonetos, que ocorre no processo de craqueamento em temperaturas superiores a 800°C. É um mecanismo de corrosão no metal, caracterizado pela penetração do C (gerado no processo de pirólise) na matriz da liga, alterando as características mecânicas, reduzindo a ductilidade, resistência e fluidez e deixando-o mais suscetível aos danos devido aos esforços, ou a tensão de flexão ou à clivagem térmica. (Admar, 2014)

O aumento da temperatura de operação do forno garante um maior rendimento em eteno, mas aumenta a taxa de difusão do carbono no tubo, propiciando então um maior efeito da carburização diminuindo, conseqüentemente, o tempo de vida útil do tubo.

A estimativa do intervalo de tempo entre os Repots está intimamente relacionada com a espessura do metal da serpentina carburizado. O esperado é que a serpentina dure cerca de 52.000 horas, porém uma alta taxa de carburização pode reduzir esse tempo significativamente.

O nível de carburização dos tubos é medido com um aparelho chamado de “medidor de carburização” que é um indutor magnético da empresa Kubota. O resultado do monitoramento é dado na unidade IK (índice Kubota), sendo considerado aceitável valores abaixo de 50 IK. Essas medições são realizadas pela inspeção nas intervenções de manutenção do forno, onde é traçado a taxa de carburização do forno e realizado a análise crítica desses valores com a perspectiva de campanha da serpentina.

Após o procedimento de retirada de carga do forno para HSS (*hot stand by* – etapa em que o forno está com temperatura em torno de 750°C passando apenas vapor pela serpentina, aguardando apenas o momento para alinhar carga de HC) ocorre uma redução brusca da quantidade de energia térmica cedida pelos maçaricos para compensar a redução da vazão mássica de nafta que passava pelas serpentinas, com isso as temperaturas de parede dos tubos caem de 100 a 200°C, gerando deformação nestes da ordem de 0,15 a 0,30%.

Quando há uma queda de temperatura no forno (retirada de carga do forno para decoque ou *trip*), o tubo metálico comprimirá o depósito de coque devido a diferença de coeficiente de dilatação térmica, sem, porém, conseguir quebrá-lo ou esmagá-lo, gerando uma tensão trativa acentuada no tubo de metal. Esta tensão será aliviada durante a execução do procedimento de decoque. A deformação do tubo será proporcional a diferença do coeficiente de expansão

térmica e da variação de temperatura. Para cada ciclo de operação e decoque acontece a ocorrência de uma deformação permanente em função do explicado anteriormente.

A camada de Cr_2O_3 e Al_2O_3 atua como uma barreira físico-química ao transporte das espécies, separando a superfície do metal da atmosfera da carga craqueada. Esta camada é formada na superfície do metal a partir da reação dos metais presentes na serpentina com o oxigênio presente na atmosfera interna do tubo (vapor de diluição). As camadas de óxido favoráveis a minimização do coque catalítico são formadas a partir de Al, Si, Cr e Mn. Os mais empregados são Cr_2O_3 e Al_2O_3 . Camadas de óxidos formadas a partir de Ni e Fe não são favoráveis a reduzir a formação do coque catalítico, sendo inclusive catalisadores para a sua formação. Estas camadas de óxidos são formadas:

- 1) Na partida de uma serpentina nova, expondo o metal a um ambiente rico em oxigênio, ou outros químicos, que interagem com a superfície a uma determinada temperatura, estabilizando a camada formada. Este procedimento é conhecido como *pré-oxidação de serpentina* e é praticado em todos os fornos que acabaram de retornar de REPOT nesta unidade da Braskem;
- 2) Em condições de decoque da serpentina, formando camadas de óxidos resistentes a difusão do carbono no metal. O problema neste caso é que além da camada de óxido de alumínio e cromo formadas, são formadas também camadas de óxido de níquel e ferro;
e
- 3) A camada de cromo tende a ir reduzindo com o tempo, pois existe uma migração do Cr para o coque, que é removido durante o decoque, conforme Figura 6-6. Isto cria a oportunidade dos demais metais difundirem para a superfície e ocorre a formação do óxido de ferro e níquel, além de facilitar a difusão do carbono no metal, alterando as propriedades metalúrgicas. Este é o processo natural de envelhecimento dos tubos e, com este processo, os problemas metalúrgicos surgem como fragilização e carburização.

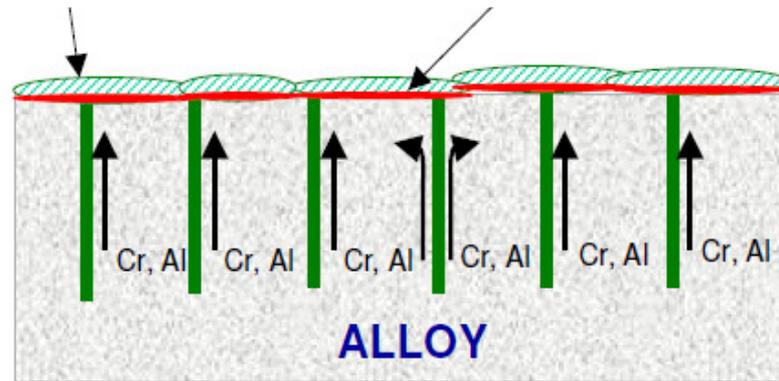


Figura 6-6 Camada de óxido protetor.
(BRASKEM, RT 2014-001)

Neste capítulo foi realizada a matriz de “esforço e impacto” para definir as ações que devem ser priorizadas para os fornos de pirólise da unidade e a definição das melhores práticas do seu monitoramento. A mensuração da eficácia das ações adotadas para aumento de campanha só poderá ser validada após um ciclo inteiro, previsto para 2023.

No próximo capítulo será definida uma metodologia de acompanhamento dos fornos de pirólise, objetivando a extensão de sua campanha, bem como serão tecidas as principais conclusões do estudo e sugestões para aprofundamento e trabalhos futuros.

7 METODOLOGIA DE ACOMPANHAMENTO E CONCLUSÕES

Neste capítulo será definida uma metodologia de acompanhamento dos fornos de pirólise, visando estender seu ciclo operacional entre REPOTS através do aumento de vida útil da serpentina dos fornos de pirólise. São apresentadas as principais conclusões do estudo e sugestões para aprofundamento e trabalhos futuros.

Cada capítulo desta dissertação teve sua importância para a construção do raciocínio e, conseqüentemente, para o entendimento da problemática de falhas em fornos de pirólise. Está claro que não é um processo linear e muito menos de fácil quantificação e controle, pois a maior parte das recomendações para aumento de vida útil da serpentina não possui o seu *set point* automatizado, isto é, não faz parte de sistemas de controle que operam em malha fechada em sistema supervisão disponível na sala de controle. Por conseguinte, depende muito fortemente da *disciplina operacional* e *acompanhamentos de campo*. Este é o grande desafio para o sucesso deste projeto.

Os projetos de forno de pirólise, mesmo sendo muito parecidos na sua essência, apresentam diversas particularidades que não permitem reproduzir na íntegra os projetos e as boas práticas de uma unidade para outra. O que é um problema para uma unidade industrial, não chega a incomodar na outra, mas a metodologia de avaliação deste trabalho pode ser replicada para as demais áreas.

Ainda assim, diante de tudo que foi apresentado, a maior parte dos conceitos e a metodologia utilizada para o monitoramento dos fornos pode ser aplicada como um direcionador para trabalhos futuros nas demais unidades.

Pode-se verificar recomendações, que vão desde o condicionamento da medição de carga dos fornos, revisão de procedimento de acendimento e apagamento dos fornos, alterações dos parâmetros de processo para reduzir a quantidade de ciclos térmicos, alterações de parâmetros de processo que garantam tempos de campanha maiores entre as operações de descoqueamento dos fornos e TLEs, e menores necessidades de limpeza de TLEs, até sensibilização da importância dos projetos adequados de suportes das serpentinas, pois existem falhas em determinados passes que estão relacionadas a inadequação dos suportes das serpentinas dos fornos de pirólise. Isto significa que se deve priorizar ações com baixo esforço/custo para serem implementadas e que apresentem grandes impactos no resultado.

Pode-se dizer que a vida útil da serpentina depende de um conjunto de melhores práticas e que cada uma delas, de igual importância, deve ser avaliada e acompanhada durante toda sua

operação. Todos os itens avaliados foram devidamente detalhados no capítulo 6 desta dissertação, tendo sido citados 35 itens de possíveis causas de redução do tempo de vida útil de uma serpentina, como apresentado na Tabela 6-3. A diferença entre estes está no fato que alguns requerem altos esforços (altos investimentos) para serem implementados e outros não.

Percebe-se que diversos itens, que influenciam no tempo de vida útil da serpentina, foram citados nesta dissertação e apenas parte deles serão implementados. Os escolhidos são os itens críticos para esta unidade industrial, seja porque resgatam as condições básicas de projeto, trazem atualizações tecnológicas importantes ou porque definem as melhores práticas de operação, considerando sempre a relação custo e benefício para cada melhoria

Diante do exposto, as principais recomendações para um melhor monitoramento de um forno de pirólise, e que devem ser adotadas, gerando uma nova metodologia de acompanhamento são:

1. Alteração da taxa de acendimento e apagamento dos fornos de pirólise de 100°C/h para a 50 °C/h;
2. Diariamente está prevista uma inspeção da condição de chama de todos os maçaricos dos fornos. Além disso, é necessário validar a pressão dos ramais de gás combustível, já que a quantidade de energia cedida pelo queimador é proporcional a pressão de operação do ramal, por isso se faz necessário buscar mínimas diferenças de pressão para garantir uma boa distribuição térmica entre passes. O sucesso desta rotina depende fortemente da disciplina operacional e conhecimento do operador;
3. A rotina para avaliação de TMT é de extrema importância para garantir a operação do forno dentro dos limites especificados do material. Está sendo desenvolvido um *software* pela equipe da Braskem e empresa parceira, no qual será possível transferir os dados do pirômetro diretamente para o sistema supervisório e conseqüentemente para o controle avançado, que reduzirá automaticamente a carga de hidrocarboneto e/ou COT, conforme matriz de priorização de ações, além de sinalizar necessidade de realizar descoque do forno de pirólise por TMT, gerando uma restrição de segurança para o forno. Um comparativo entre o modelo de gestão atual e o modelo proposto pode ser visualizado na Figura 7.1. O novo modelo está totalmente alinhado com o conceito de indústria 4.0 tanto discutido pelas empresas, que visam modernização dos seus processos de trabalho para otimizar o tempo do operador;

COMPARATIVO

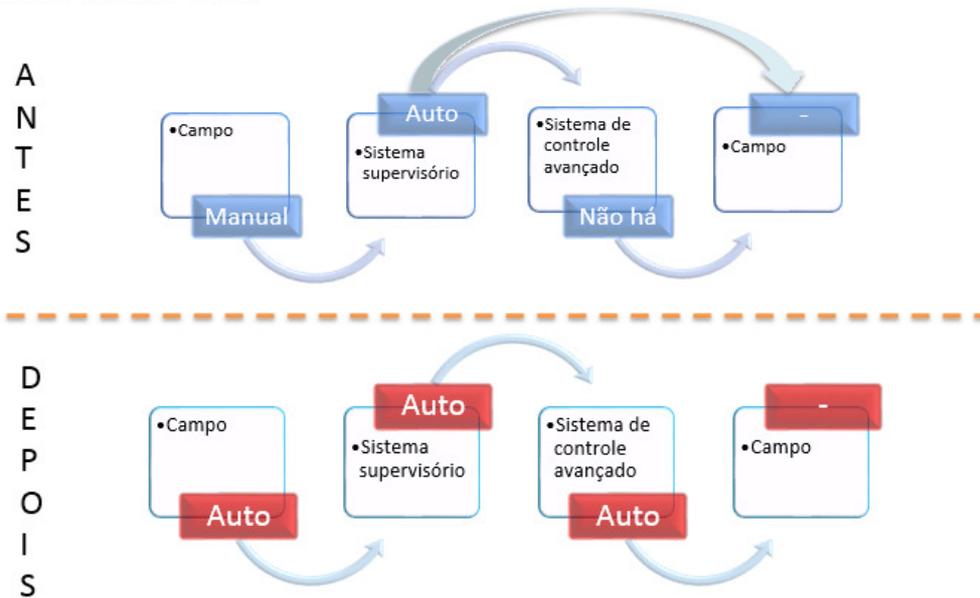


Figura 7-1 Comparativo entre operação atual e posterior de todo o processo de gestão de pirometria (Elaboração Própria)

4. Novos projetos de suportes de serpentina. Os projetos atuais previam apenas a compensação do peso da serpentina e do coque formado entre campanhas. Hoje, a equipe da Braskem está prospectando novos projetos juntamente aos licenciadores que irão considerar, além da compensação do peso da serpentina e do coque formado ao longo da campanha entre descoques, também considerará o efeito de fluência, que é inerente a operação do forno e o responsável pela maior parte das falhas de serpentina. É um fenômeno de difícil modelagem, pois considera, além do número de ciclos térmicos, a severidade das tensões geradas nestes ciclos, que hoje tentou-se traduzir em taxa horária de elevação e a pagamento de forno, conforme descrito no item 1 deste capítulo;
5. Inserção de medidores mássicos para medir corretamente a vazão de HC nos fornos de pirólise e novos medidores para medir corretamente a vazão de AR nos fornos de pirólise durante o procedimento de descoqueamento, pois as duas variáveis são chaves para a operação do forno e para o processo de descoqueamento de fornos de pirólise.
6. Instrução de Trabalho que define as melhores práticas operacionais dos fornos de pirólise para minimizar a taxa de depósito nos TLEs, como redução de COT e alteração de razão DS/HC, a depender da nafta processada. Estas ações prezam por aumentar o tempo de campanha entre limpezas destes trocadores de calor e consequentemente reduzindo as intervenções de manutenção nos fornos e os ciclos térmicos com

- apagamento e ascendimento dos fornos de pirólise. O custo médio anual gasto da empresa com hidrotrato de TLE por forno com área de troca térmica maior é de R\$ 225.000,00. Já o custo médio anual por forno com TLE com área de troca térmica menor é de R\$ 455.000,00. O padrão de ciclos térmicos severos, onde se deve apagar o forno para realizar intervenção de manutenção, devido a necessidade de hidrotrato de TLE, é de três ciclos por ano. Existem fornos com TLEs pequenos que tem demandado seis ciclos. Este aumento na quantidade de ciclos térmicos reduz a vida útil da serpentina destes fornos, impactando no objetivo da Braskem em aumentar o tempo entre REPOT;
7. Desenvolvimento de modelo para predição de falhas em serpentina de fornos de pirólise desenvolvido juntamente com uma empresa parceira para predizer a vida útil remanescente de serpentina e por fim correlacionar com as variáveis de processo que mais impactaram neste resultado, para que a operação possa atuar de forma preventiva para aumentar a vida útil da serpentina. As etapas para construção deste modelo podem ser visualizadas Figura 7.2.

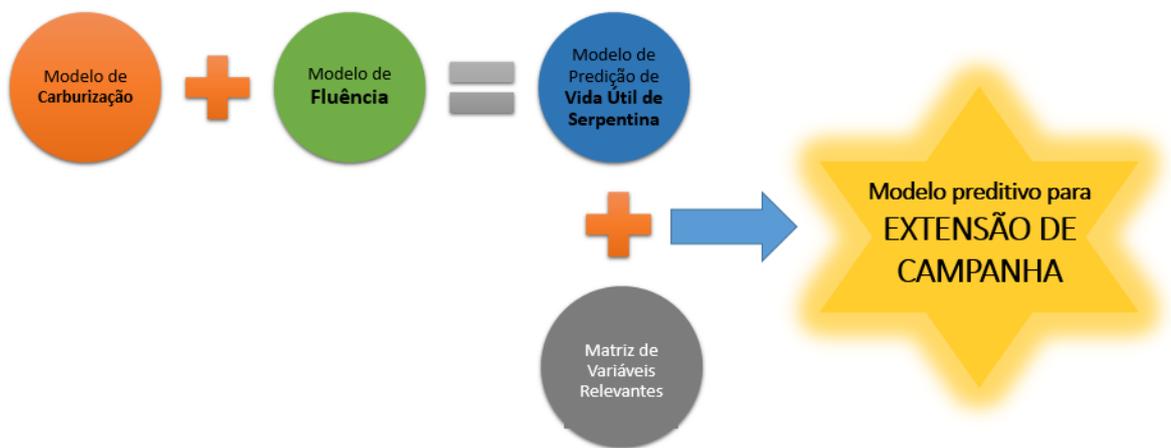


Figura 7-2 Etapas para construção do modelo preditivo para extensão de campanha (Elaboração própria)

Como sugestões para trabalhos futuros, semelhante ao que foi realizado, recomenda-se:

1. Replicar a metodologia de avaliação e acompanhamento para outros fornos de pirólise, já que boa parte dos itens avaliados nesta dissertação são críticos para todos os projetos e operação de fornos de pirólise;
2. Buscar os projetos mais novos de suportes de serpentina para amortecer os movimentos inerentes ao material;
3. Realizar EVTE para substituição de serpentina por novas ligas, que reduzam o

modo de falha das serpentinas atuais;

4. Avaliar novas tecnologias para instalação de câmeras termográficas e realizar EVTE destes investimentos;
5. Avaliar novas tecnologias para realização de inspeção de danos em serpentinas, que corroborem com as manutenções base “condição” e não mais base tempo. Realizar EVTE destas novas tecnologias.

REFERÊNCIAS

ALBRIGHT, Lyle F. **Forney Hall of Chemical Engineering**, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 1991–1994

BIZZO, Waldir A. Combustíveis. In: _____. **Geração, distribuição e utilização de vapor** (Apostila de curso) Campinas: Unicamp, 2003. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP2.pdf>>. Acesso em 01 out. 2018.

BRITO, Paulo Henrique Dantas de. **Formação de coque e processo de decoque nos fornos de pirólise brito**. Braskem, 2010

BUENO, Admar Jorge Machado. **IT- 2013-001 - Avaliação da Formação do Coque nas Serpentinhas dos Fornos de Pirólise da UNIB 1 BA**. Braskem, 2013.

CIMATEC/UFBA, 2010. 103p. Dissertação de Mestrado.

DUBLIN. **Inspeção termográfica de componentes ou equipamentos de processo**. Disponível em: <<http://www.eletrodublin.com.br/inspecoes-termograficas.html>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

ELETRODUBLIN. **Inspeção termográfica de componentes ou equipamentos de processo**. São Paulo: Dublin. Disponível em: <<http://www.eletrodublin.com.br/inspecoes-termograficas.html>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

FADIGAS C., O Futuro da Indústria Química. In: **Encontro Anual da Indústria Química**, ABIQUIM, 2013.

FLIR. **Câmeras de demonstração**. Disponível em: <<https://www.flir.com.br/applications/professional-tools/>>. Acesso em 01 set. 2018.

FROMENT, G.F. **Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons**. *rev Chem Eng*, 1990.

GOMMANS, R., JAKOBI, D. **Typical failures in pyrolysis coils for ethylene Cracking**. *Materials and Corrosion*, 54, n. 11, 2003

GOMMANS, R., JAKOBI, D. Typical Pyrolysis Coil Failures and How to Combat Them. In: **14th Ethylene Producers Conference**, Paper n. 98e, New Orleans, LA, AIChE, Spring National Meeting, 2002.

GOMMANS, Rob. Different types of pyrolysis coil failure. In: **European Ethylene Symposium**, 3rd, 21-22 May 2001, Nümbrecht.

GRABKE, H. J., Carburization – A high Temperature Corrosion Phenomenon. **MTI Publications**, n. 52, St. Louis, Elsevier Science, Amsterdam, New York, 1998.

HALDOR TOPSOE. **Asset protection and optimal performance**. 2017. 39 slides.

HOEFEL, J. A. S.; Industria Petroquímica no Brasil, 1993.

HOLMEN, Anders; LINDVAAG, Odd A.; TRIMM, David L. **Coke formation during Steam Cracking of hydrocarbons**. Part 2. Effect of preoxidation and Prereduction of the Reactor Surface. Department of Industrial Chemistry, University of New South Wales, Australia. (Manuscript received 27 September 1984 and accepted 9 May 1985).

HOLMEN, Anders; LINDVAAG, Odd A.; TRIMMA, David L. **Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons**. Part 2. Effect of Preoxidation and Prereduction of the Reactor Surface. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 35A, pp. 358-364, 1985.

INTERNATIONAL GAS UNION. **Guidebook to Gas Interchangeability and Gas Quality**, 2011. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/312739627/Gas-Interchangeability-2011-v6-HighRes>>. Acesso em: 03 fev. 2018.

JASKE, C. E.; VISWANATHAN. NACE Paper #90213. **Predict Remaining Life of Equipment in High Temperature/Pressure Service**. NACE. Corrosion '90.

KARRS, Mark S; WEBB, Ken. **Radiant Coil Spring Hanger Maintenance Considerations, 2009**. AICHE.

KARIMZADEH, Ramin; RAHIMI, Nazi; GHASHGHAEI, Mohammad. Feedstock Effects on Selecting the Appropriate Coil Configuration for Cracking Furnaces. **World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, vol. 4, n. 2, 2010.

Khodamorad SH, Haghshenas Fatmehsari D, Rezaie H, Sadeghipour A. Analysis of ethylene cracking furnace tubes. **Eng Fail Anal**, 2012; 21, pp. 1–8.

KOPINKE, F.; BACH, G. New results about the mechanisms of TLE fouling in steam crackers. **J Anal A Pyrol**, cap. 9, 27, 325, 1993.

KUMAR, P. Modelling of naphtha pyrolysis. In: **Ind eng Chem Proc Des**.

KUMAR, P.; KUNZRU, D. **Kinetics of coke deposition in naphtha**.

LEITE L. F. **Olefinas Leves: Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos**. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. pp. 4; 21-59.

L'ÎLE DES MATHÉMATIQUES. Disponível em: <https://www.ilemaths.net/img/forum_img/0506/forum_506497_1.jpg>. Acesso em: 11 set. 2018.

LUMMUS. **Ethylene Furnace Training Course, Terminology**. Bloomfield, New Jersey, 2010.

MANTOVANI FILHO, Armando. **Curso de queimadores**. 2010. 132 slides.

MATEŠA, B.; SAMARDŽIĆ, I.; BODENBERGER, R.; SACHS, B. P.; PECIĆ, V. Eddy current inspection in processing furnace remaining life prediction. In: **International Conference, IIW**, 10-11 July 2008, Graz, Austria. Safety and Reliability of Welded

Components in Energy and Processing Industry. pp. 359-364.

Measurement in single-pass internal cylindrical grinding. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2006.

MINILAB. **Capacidade global para Análise de capacidade entre/dentro.** Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/quality-and-process-improvement/capability-analysis/how-to/capability-analysis/between-within-capability-analysis/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/overall-capability/#ppu>>. Acesso em: 11 set. 2018.

MULLINGER, P. *Industrial and Process Furnaces*, 1ª Edição, Elsevier, pp. 413-453, 2008.

NA PRÁTICA.ORG. **Entenda a ferramenta Seis Sigma para eficiência de projetos.** Disponível em: <<https://www.napratica.org.br/entenda-a-ferramenta-seis-sigma-para-eficiencia-de-projetos/#.W5hkvU2ovmI>>. Acesso em: 11 set. 2018.

NADOLNY, K.; PLICHTA, J. **Comparative method of thermovision temperature**

PARKS, S. B., SCHILLMOLLER, C. M. **Use alloys to improve ethylene production.** Hydrocarbon Processing. 1996.

PCE ITALIA. **Camera Termografica PCE-TC 31.** Disponível em: <<http://www.pce-italia.it/html/dati-tecnici-1/camera-termografica-ir-4010.htm>>. Acesso em: 10/10/2018.

PERRONE, Otto Vicente; FILHO, Amilcar Pereira da Silva. Processos Petroquímicos.

PERRY, Robert. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, section 5, 1999.

PORTAL ACTION. **Histograma.** Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/estatistica-basica/16-histograma>>. Acesso em: 11 set. 2018.

QUEST INTEGRITY. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=flUKuiD-Uso>>. Acesso em: 10 fev. 2017.

SANTANA, Paulo Moura Bispo. **Influência da Carburização na Falha de Tubos da Radiação de Fornos de Pirólise.** Orientador: Sergio Rodrigues Barra. Bahia-Salvador:

SANTANA, Paulo Moura Bispo; BARRA, Sergio Rodrigues Barra. **Avaliação dos danos por alta temperatura em ligas austeníticas utilizadas em fornos de pirólise, 2012.**

SANTOS, M. et al. **Effect of severe operation conditions on the degradation state of radiant coils in pyrolysis furnaces.** Elsevier: Engineering Failure, 2015.

SEIS SIGMA. **Como calcular Cp e Cpk na análise de capacidade?** Disponível em: <<https://www.fm2s.com.br/como-calcular-cp-e-cpk/>>. Acesso em: 11 set. 2018.

TECHNIP FMC. **TECHNIP ethylene simulation software, SPYRO, Product overview.** Disponível em: <www.technip.com/sites/default/files/technip/page/attachments/SPYRO_descr.pdf >. Acesso em: 07 set. 2018.

TECHNIP FMC. **TECHNIP ethylene simulation software, SPYRO, Product overview.** Disponível em: www.technip.com/sites/default/files/technip/page/attachments/SPYRO_descr.pdf. Acesso em 02 dez. 2018.

VIANA, Ana Carolina Carvalho. **Otimização de fornos de pirólise.** 2005. Dissertação de mestrado.

ZHANG, Zhaobin. Pretreatments of Coils to Minimize Coke Formation in Ethylene Furnaces. **Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China**