

Estimativa do intervalo de tempo entre as paradas de decoking em fornos de pirólise

Estimate of the interval between the stops decoking in pyrolysis furnaces

Luciano Volcanoglo Biehl

Professor Doutor, Universidade Federal de Rio Grande
Rua Alfredo Huch, 475
96201-900, Rio Grande, RS, Brasil
lucianobiehl@furg.br

Telmo Roberto Strohaecker

Professor Doutor, Universidade Federal de Rio Grande do Sul
Av. Osvaldo Aranha, 66
90035-190, Porto Alegre, RS, Brasil
telmo@demet.ufrgs.br

Paulo Henrique Sanchez Cardoso

Professor Doutor, Universidade Federal de Rio Grande
Rua Alfredo Huch, 475
96201-900, Rio Grande, RS, Brasil
paulocardoso@furg.br

Cleiton Rodrigues Teixeira

Professor Doutor, Universidade Federal de Rio Grande
Rua Alfredo Huch, 475
96201-900, Rio Grande, RS, Brasil
cleitonteixeira@furg.br

Resumo

Os tubos que operam na pirólise de substâncias orgânicas sofrem degradação estrutural resultante dos mecanismos de carburização que, em geral, levam a falhas dos tubos. O tempo de vida dos tubos que operam no processo varia desde 10.000 horas até 40.000 horas, dependendo do grau de carburização sofrido durante a pirólise. Este trabalho teve como objetivo estimar o intervalo de tempo entre as paradas de decoking, relacionando as seguintes variáveis: difusão do carbono, temperatura, ferromagnetismo e a microestrutura formada. Foi realizada uma correlação entre a espessura carburizada e o respectivo campo magnético gerado pelos novos componentes intermetálicos. Os resultados indicaram que, para tubos que operam numa temperatura de 1050 graus Celsius, e tempo de operação até 10.000h, o tempo médio sugerido de paradas é de 435 horas. Já para um tubo que opera entre 10.000 horas e 20.000 horas, o tempo médio sugerido é de 370 horas. A

Abstract

Tubes operating in the pyrolysis of organic substances suffer structural degradation resulting from carburizing mechanisms that, in general, take the failures of the tubes. The lifetime of the tubes that operate in the process ranges from 10,000 hours to 40,000 hours depending on the degree of carburizing suffered during pyrolysis. This work had as objective to estimate the time interval between stops of decoking, relating the following variables: carbon diffusion, temperature, ferromagnetism and microstructure formed. There was a correlation between the thickness of carburized and its magnetic field generated by the new intermetallic components. The results indicated that for pipes operating at a temperature of 1050 degrees Celsius, and operating time up to 10.000h, the average time suggested stops is 435 hours. As for a tube that runs between 10,000 hours and 20,000 hours, the average time suggested is 370 hours. The estimated time between decoking the charts should be used as a complementary tool to the operator control, and not as

estimativa do intervalo de tempo entre as paradas de decoking deve ser utilizada como uma ferramenta complementar ao controle do operador, e não como única medida do processo.

the sole measure of the process.

Palavras-chave: carburização, pirólise, vida útil de equipamentos.

Key words: carburization, pyrolysis, life of equipments.

1. Introdução

Os fornos de pirólise de substâncias orgânicas representam, na indústria petroquímica, uma importante engrenagem no processo de produção do etileno. O diâmetro dos tubos dos fornos pode variar de 50 a 150 milímetros. Os tubos da fornalha do etileno alcançam temperatura entre 850°C e 1100°C. O calor aplicado à parede exterior do tubo da fornalha faz com que uma série de reações ocorra no seu interior. O etano é convertido no etileno, propileno, butadieno, água e coque. Com o aumento da temperatura, o etano é convertido mais rapidamente no etileno e seus subprodutos.

Por outro lado, a camada de coque formada nas paredes internas dos tubos, devido à grande quantidade de carbono no processo, age como um isolante além de estrangular os tubos, retardando a reação de etano em etileno. Para manter a taxa de conversão constante, a temperatura deve ser aumentada na fornalha, tendo como resultado um aumento no custo energético e aumento da temperatura da parede do tubo. Portanto, o acúmulo de coque torna-se um grande problema, sendo necessários de dois a três dias de parada para a retirada do mesmo. Este procedimento, denominado *decoking*, ocorre na média a cada 25 a 35 dias, contribuindo para o aumento nos custos de manutenção.

Este trabalho teve como objetivo estimar o intervalo de tempo entre as paradas de decoking, relacionando as seguintes variáveis: difusão do carbono, temperatura, ferromagnetismo e a microestrutura formada.

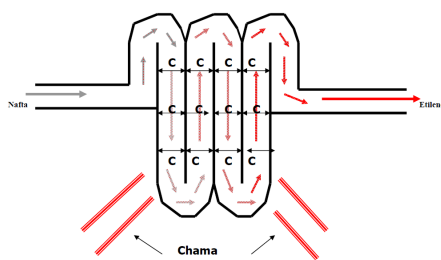


Figura 1: Esboço dos fornos de pirólise.

O acúmulo de coque tem outro efeito indesejável: a difusão do carbono no metal faz com que os tubos e encaixes da fornalha fiquem frágeis e susceptíveis à fratura. Por causa da carburização, os tubos devem ser substituídos entre 2 a 7 anos.

Segundo Rahmel *et al.* (1998), existem dois mecanismos principais de ataque em temperaturas elevadas por transferência de carbono: a carburização e a erosão metálica (*metal dusting*). A carburização pode ser entendida como uma etapa da erosão metálica, onde ocorre a formação de carbonetos internamente, comparável à oxidação ou sulfatação interna a qual ocorre, principalmente acima de 900°C. Na carburização, o coeficiente de atividade do carbono no metal é menor que 1. Já no mecanismo que

envolve a erosão metálica, o coeficiente de carbono passa a ser maior que 1, existindo forte tendência a formação da grafita, resultando na degradação do metal.

Conforme Brand *et al.* (1999), a profundidade de carburização é dependente principalmente do tempo e temperatura em que os tubos estão expostos. Já a taxa de precipitados formados é controlada pela capacidade dos elementos formadores de carbonetos atingirem a frente da reação. Como cromo e níquel e ferro encontram-se sob forma substitucional, a taxa de avanço da frente da reação é controlada pela difusão de carbono na matriz.

Para Kurlekar e Bayer (2001), a erosão metálica caracteriza-se pela desintegração de metais e ligas causadas pela carburização em atmosferas ricas em carbono. Neste mecanismo, uma fina poeira de partículas metálicas e carbono é formada e arrastada pelo fluxo de gás resultando na formação de "pits" ou um ataque generalizado. A formação de óxido de cromo na superfície do metal atua como uma proteção contra este fenômeno. Entretanto, com a ocorrência de quebras nesta barreira protetora, o metal exposto se torna suscetível ao ataque.

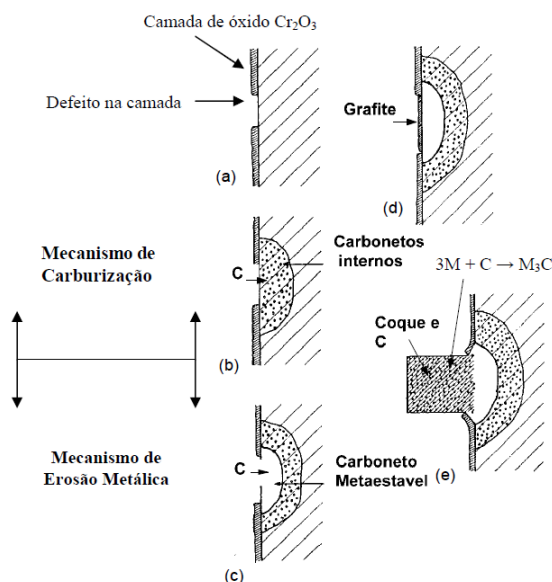


Figura 2: Desenho esquemático para o mecanismo de carburização e erosão metálica (Grabke, 1985).

O tempo de vida dos tubos que operam no processo de pirólise apresenta um elevado desvio padrão, variando desde 10 mil horas até 40 mil horas, dependendo do grau de carburização sofrido durante o craqueamento de hidrocarbonetos. Quanto maior o grau de carburização, menor a vida dos tubos.

Para Ganser *et al.* (1999), os fatores que atuam no intervalo de tempo entre as paradas relacionam-se com a difusão do carbono na liga; quanto menor a difusão, maior o intervalo de tempo entre as paradas. Na prática, este intervalo de tempo é determinado pela diminuição do rendimento da pirólise. Para a retirada do coque formado, a temperatura do sistema diminui para a faixa de 650°C a 700°C e, após a diminuição de temperatura, é introduzido no tubo, no lugar do hidrocarboneto, uma atmosfera rica em oxigênio, que retira o coque aderido, mas o carbono que se difundiu na liga não é retirado. Conforme as idéias de Tari *et al.* (2009) o tempo do processo de retirada dura de 24 a 36 horas, causando um prejuízo de uma centena de milhares de dólares. Atualmente o controle do tempo entre as paradas é realizado de maneira empírica. O operador do processo analisa periodicamente o rendimento do craqueamento do

hidrocarboneto. Uma diminuição do rendimento significa que o coque depositado na superfície interna está diminuindo o diâmetro interno, além de afetar a temperatura interna, devido ao coque agir como um isolante térmico. O operador de processo, para garantir o rendimento da pirólise, solicita ao operador do forno um aumento de temperatura.

Segundo Hendrix (2001), o aumento de temperatura garante o retorno da eficiência da pirólise, mas aumenta a difusão do carbono no tubo, propiciando então um maior efeito da carburização diminuindo, conseqüentemente, o tempo de vida útil do tubo. É importante, então, encontrar um intervalo de tempo ideal para que não prejudique a vida útil dos tubos e nem o rendimento da pirólise. Esse intervalo de tempo sempre será menor que o tempo dito pelo operador, que se preocupa somente com o rendimento da pirólise (uma temperatura muito alta de operação poderá diminuir sensivelmente a vida útil do tubo). Portanto, faz-se importante a estimativa dos tempos entre as paradas de decoking, relacionando este tempo com a difusão, o ferromagnetismo e a microestrutura.

De acordo com Shen *et al.* (2010), a matriz das ligas de Fe-Cr-Ni, após a carburização, não altera suas características. Testes de oxidação e carburização indicam que a taxa de oxidação é aumentada com a diminuição da magnitude da camada de óxido de cromo na zona carburizada. A camada de óxidos apresenta um comportamento ferromagnético na zona carburizada de tubos austeníticos.

Segundo Ferretti (2002), Silva *et al.* (2008) e Kasai *et al.* (2010), existe uma medida direta entre a espessura média carburizada e o campo magnético induzido, oriundo do ferromagnetismo dos carbonetos formados. Portanto, uma maneira interessante seria medir a espessura carburizada e correlacioná-la com a expectativa de vida do tubo, ou seja, quanto maior a zona carburizada, menor o tempo de vida residual do tubo.

2. Materiais e Métodos

As ligas utilizadas neste trabalho foram as da série HP, com 25%Cr e 35% Ni (HP40) e 35%Cr e 45% Ni (HPX), largamente empregadas em componentes petroquímicos que operam em tempos longos e temperaturas elevadas, principalmente na operação de pirólise de hidrocarbonetos. Foi utilizada para análise a liga HP40 (25%Cr e 35%Ni) usada por tempos de 10.000, 15.000 horas e 20.000 horas operando na faixa de temperatura de 1050 °C a 1100 °C e pressão de 0,5kg/cm², com diâmetro de 115,2 mm e espessura de 12,7 mm. O tempo entre a retirada do coque formado na superfície interna do tubo variou de 25 a 35 dias. As dimensões dos tubos fabricados com maior teor de cromo e níquel foram de 66 mm de diâmetro e 8,0 mm de espessura. A Figura 3 apresenta a serpentina do forno de pirólise de onde foram retiradas as amostras da liga com 25%Cr e 35% Ni.



Figura 3: Detalhe da serpentina do forno de pirólise de etileno de onde foram retiradas as amostras.

Primeiramente foi determinada a espessura média carburizada, pois o fenômeno de carburização não ocorre de maneira contínua, sendo que em determinadas regiões, a camada é mais fina quando comparada a outras.

A Figura 4 apresenta um esboço da camada carburizada. Para a correlação pretendida, faz necessário o desenvolvimento de uma metodologia pra a determinação da espessura média carburizada.

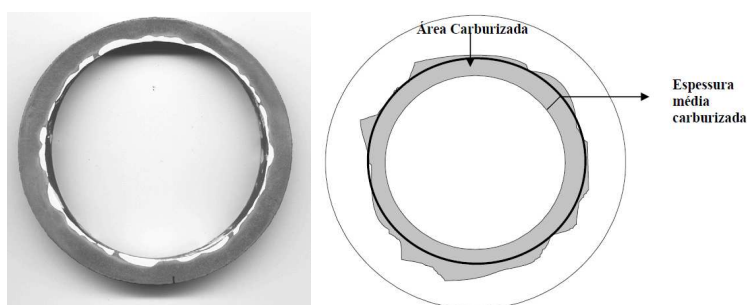


Figura 4: Esboço do grau de desuniformidade da camada carburizada.

Para encontrar a espessura média carburizada, efetuou-se o seguinte procedimento: foram cortadas três amostras transversais do tubo, ou seja, seis superfícies carburizadas. Para cada superfície, foi encontrada a área carburizada correspondente, através da análise de imagens e, após, utilizou-se a Equação (1) para encontrar a espessura média de cada área analisada. Ao final, a espessura média carburizada foi obtida através das médias das espessuras de cada área analisada, conforme Biehl (2002).

$$x_m = \sqrt{\frac{A_{carb} + \pi \cdot R^2}{\pi}} - R \quad (1)$$

Onde:

x_m: espessura média carburizada;

A_{carb}: área carburizada (medida através de análise de imagens);

R: raio interno do tubo.

A estimativa do tempo entre as paradas de decoking foi determinada relacionando a temperatura de trabalho, a espessura média carburizada e o ferromagnetismo existente na superfície interna dos tubos. A função obtida é apenas uma estimativa de tempos, e não valores absolutos. Os valores obtidos determinam situações com menores intervalos de parada, mas garante uma maior vida útil dos tubos. Estimou-se o tempo entre as paradas relacionando-se a difusão, o campo magnético induzido e uma constante microestrutural, que é obtida através de análises micrográficas.

A primeira premissa relaciona o intervalo de tempo entre as paradas e a espessura carburizada. Quanto maior a espessura carburizada, menor será o intervalo. A espessura carburizada é dependente da difusão do carbono na liga, seguindo a segunda Lei de Fick, temos a relação entre a espessura e o tempo de paradas de decoking.

Consideremos a solução da segunda lei de Fick,

$$\frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = 1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2(D \cdot t_{dc})^{0,5}} \right\}$$

e que desejamos atingir uma concentração de soluto em C_1 , para $C_x = C_1 = \text{cte}$, teremos:

$$\frac{x}{2(D \cdot t_{dc})^{0,5}} = \text{cte}$$

Supondo $C_1 = (C_s + C_o)/2$, teremos então:

$$x = (t_{dc} \cdot D)^{0,5} \quad (2)$$

Onde x é a espessura média carburizada medida indiretamente pelo ferromagnetismo existente nos tubos, sendo esta medida uma função da diferença de potencial. Da mesma maneira, o intervalo de tempo entre as paradas é inversamente proporcional a difusão, onde D é relação do coeficiente de difusão e a temperatura, dada por: $D = D_o \cdot e^{-Q/RT}$.

Isolando o termo " t_{dc} ", da equação [2] obtém-se a seguinte função:

$$t_{dc} = \frac{[f(V - V_o)]^2}{D_o \cdot e^{-Q/RT}} \quad (3)$$

Onde:

t_{dc} = Intervalo de tempo entre as paradas de decoking;

D_o : é o coeficiente de difusão, que para o fenômeno de difusão do carbono na liga Fe-Cr-Ni vale $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$;

Q : energia de ativação;

V : Potencial oriundo do campo magnético produzido pelo ferromagnetismo existente na superfície interna;

V_0 : Potencial oriundo do campo magnético obtido na parada anterior (caso seja a primeira parada, o valor de $V_0 = 0$)

Para a obtenção da estimativa do intervalo de tempo entre as paradas de decoking, foi necessária a montagem de uma curva de calibração entre a espessura média carburizada e o ferromagnetismo existente nessa região, conforme apresentado na figura 6. Para cada medida de espessura, obteve-se um valor de ddp, gerando uma função entre a espessura carburizada, x , e a medida da diferença de potencial, $V - V_0$.

As amostras foram induzidas magneticamente emitiram um campo magnético proporcional ao ferromagnetismo existente na camada carburizada. O campo magnético das amostras foi medido com um transdutor do tipo transformador, conforme a Figura 5, onde se obteve a medida indireta do campo magnético através da diferença de potencial.

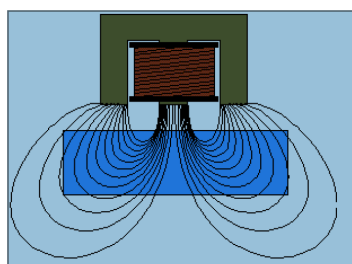


Figura 5: Transdutor de indução magnética.

Depois de obtida esta curva de calibração, gerou-se as simulações dos intervalos de tempo entre as paradas, através da Equação (3), demonstradas nas Figuras 7, 8 e 9. Para cada valor de espessura carburizada, gerou-se uma estimativa de tempo de parada, gerando no final uma curva de estimativas de tempo entre as paradas de decoking. As simulações ocorreram em três condições de tubos: até 10 mil horas de uso, entre 10 mil e 20 mil horas de uso e acima de 20 mil horas de uso e em duas temperaturas, 1050 °C e 1100 °C, pois o grau de degradação do material influencia diretamente o intervalo de tempo entre as paradas de decoking.

3. Resultados

A espessura média de carburização de 0,1 mm foi considerada uma medida padrão para a realização do decoking em relação à metodologia de estimativa de intervalo de tempo entre as paradas de limpeza de coque, ou seja, todo tubo que apresentar 0,1 mm de espessura média carburizada é recomendável à limpeza e retirada do coque aderido na superfície interna do tubo.

Para a obtenção da curva entre a camada média carburizada e o ferromagnetismo existente nesta camada foi montada uma curva relacionando a espessura média carburizada e a diferença de potencial medida através de um transdutor. A Figura 6 apresenta esta correlação.

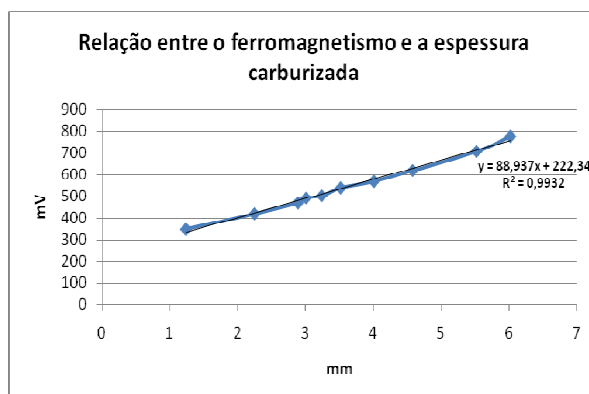


Figura 6: Relação existente entre o ferromagnetismo, medido através da ddp, e a espessura média carburizada.

A Figura 7 apresenta as estimativas dos intervalos de tempo de parada para o decoking de tubos que operam até 10.000 horas, em duas temperaturas de operação: 1050°C e 1100°C. Nota-se que para uma mesma espessura carburizada, por exemplo de 0,4 mm, o intervalo de tempo entre paradas é de 400 horas, a 1050°C, e 250 horas, para uma temperatura de trabalho de 1100°C.

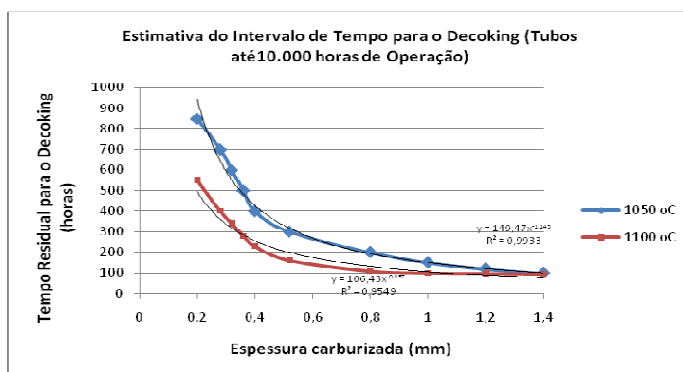


Figura 7: Estimativas dos intervalos de tempo para o decoking, em tubos que operam até 10.000 horas.

A Figura 8 apresenta as estimativas dos intervalos de tempo de parada para o decoking de tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas, em duas temperaturas de operação: 1050°C e 1100°C. Nota-se que para uma mesma espessura carburizada, por exemplo de 0,4 mm, o intervalo de tempo entre paradas é de 300 horas, a 1050°C, e 200 horas, para uma temperatura de trabalho de 1100°C.

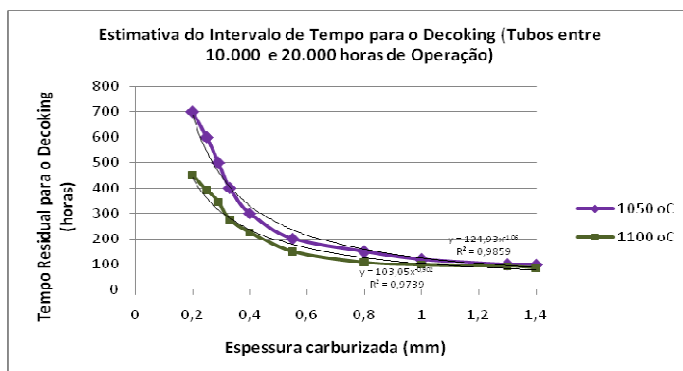


Figura 8: Estimativas dos intervalos de tempo para o decoking, em tubos que operam entre 10.000 e 20.000 horas.

A Figura 9 apresenta as estimativas dos intervalos de tempo de parada para o decoking de tubos que operam acima de 20.000 horas, em duas temperaturas de operação: 1050°C e 1100°C. Nota-se que para uma mesma espessura carburizada, por exemplo de 0,4 mm, o intervalo de tempo entre paradas é de 250 horas, a 1050°C, e 150 horas, para uma temperatura de trabalho de 1100°C.

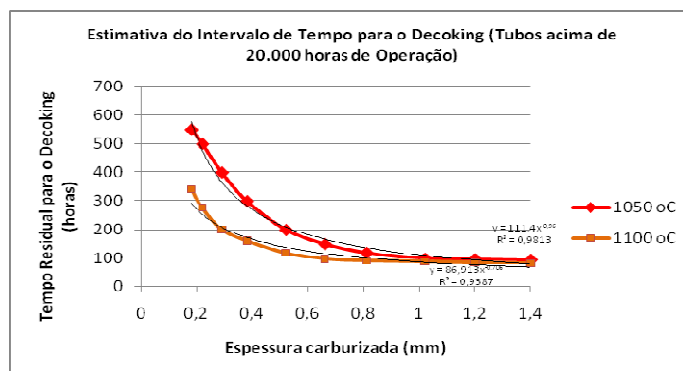


Figura 9: Estimativas dos intervalos de tempo para o decoking, em tubos que operam acima de 20.000 horas.

4. Discussão dos Resultados

A curva da estimativa do intervalo de tempo residual, na prática, poderá ser utilizada através da medição da camada carburizada, sendo esta obtida através de um transdutor que mede o ferromagnetismo da camada interna, concordando com as idéias de Silva *et al.* (2008). Após a medição, analisa-se o gráfico correspondente ao tempo de uso do tubo, determinando-se o tempo residual para a etapa de decoking. Por exemplo: depois da parada, encontrou-se uma camada equivalente a 0,4 mm. Se o tubo operou até 10.000 horas, o tempo residual de decoking é de 400 horas; se o tubo operou entre 10.000 e 20.000 horas, o tempo residual é de 300 horas e quando o tubo operou mais de 20.000 horas, o tempo residual para a etapa de decoking é de 250 horas. Estes dados valem para uma temperatura de 1050°C de operação. À medida que a temperatura de operação aumenta, o tempo residual de decoking cai exponencialmente.

O intervalo de tempo entre as paradas para a retirada do coque atualmente é realizado de maneira empírica, e é definido em função da diminuição do rendimento do craqueamento, acúmulo de coque e pelo aumento da temperatura do processo necessário para manter o rendimento da pirólise, visto que o coque e a liga não apresentam a mesma condutividade térmica. Neste caso não é levado em conta a difusão do carbono e a degradação do tubo, como demonstrado em Kurlekar *et al.* (2001). Este procedimento garante o maior tempo possível entre as paradas de limpeza, mas causa uma diminuição na vida útil do tubo, pois a exposição das ligas HP em temperaturas superiores a 1100°C poderá causar perdas significativas nas propriedades dos tubos. Um tubo sendo utilizado nas condições críticas, ou seja, quando suas paradas de limpeza de coque são efetuadas apenas pelo controle do operador, o intervalo de tempo de operação do tubo varia de 25 a 35 dias, com um intervalo médio de 30 horas destinados à retirada do coque depositado na superfície interna. Nestas condições, um tubo poderá durar de 10.000 horas até 40.000 horas. Mas utilizando a condição de risco, supõe-se que ele venha a durar 10.000 horas, com um intervalo de tempo de 35 dias para a retirada do coque (840 horas), ou seja, em 10.000 de uso, este forno faria 12 paradas, com 360 horas de limpeza. Supondo que a vazão de um forno é de 27 toneladas/hora de etileno, e que uma

tonelada de etileno vale aproximadamente \$ 300,00 dólares, tem-se despesas nas retiradas do coque que chegam a \$ 3.000.000,00 dólares. Uma possível maneira de diminuir as despesas geradas nas paradas é aumentar a vida útil do tubo, utilizando variáveis de processo que envolvam não somente a temperatura e o rendimento do craqueamento, como também variáveis metalúrgicas relacionadas com as transformações ocorridas no material. O intervalo de tempo estimado para a retirada de coque foi obtido relacionando-se a temperatura de processo, o valor relativo ao ferromagnetismo existente na superfície interna e a microestrutura, que é dependente do tempo de uso do material. Definiu-se a espessura carburizada de 0,1 mm como sendo a espessura limite para a limpeza dos tubos carburizados. Para tubos que operam numa temperatura de 1050°C, e tempo de operação até 10.000 horas, obteve-se um tempo médio entre paradas de 435 horas, ou seja, 23 paradas até 10.000 horas. Para tubos que operam de 10.000 até 20.000 horas, a temperatura de 1050°C, o tempo médio foi de 370 horas, ou seja, 27 paradas para a limpeza de tubos e tubos que operam acima de 20.000, o tempo médio entre paradas foi de 288 horas, equivalendo então à 35 paradas. Portanto um tubo que, utilizando o procedimento de estimar o tempo entre as paradas, à temperatura de 1050 °C, garantiria uma vida útil de no mínimo 30.000 horas, com 85 paradas, equivalendo 2.550 horas destinadas à limpeza dos tubos. O tempo de uso sem a utilização deste procedimento seria de 10.000 horas menos às 360 horas de limpeza, num total de 9.64 horas de uso. Utilizando o procedimento das estimativas de tempo, o tempo de uso seria de 30.000 horas menos 2.550 horas de limpeza, num total de 27.450 horas de uso. O mesmo raciocínio poderá ser utilizado para a temperatura de 1100°C.

Nas temperaturas de 1050°C e 1100°C, a utilização da estimativa do intervalo de tempo seria inadequada, pois aumentaria o número de paradas, o que torna o processo economicamente inviável, pois aumentaria muito o custo de limpeza, comparando com o preço do tubo. É mais vantajoso trocar o tubo mais vezes e fazer um menor número de paradas do que permanecer com um mesmo tubo um tempo maior, mas aumentando o número de paradas.

Utilizando a estimativa de intervalo de tempo, para temperaturas até 970°C, o processo não aumenta o número de paradas, mas garantiria uma vida superior a 20.000 horas. A estimativa do intervalo de tempo deve ser utilizada como uma ferramenta complementar ao controle do operador, e não como a única medida de processo. Isto se deve a duas situações:

Primeira situação: acúmulo de coque e elevada resistência da camada protetora de óxido de cromo, conforme Tari *et al.* (2009). Nesta situação, o coque vai acumulando-se na superfície interna do tubo, até estrangular o diâmetro interno não ocorrendo a formação da camada magnética, pois o carbono não ultrapassou a barreira da camada de óxido de cromo, portanto, através da estimativa do intervalo de tempo entre as paradas, o tubo teria um intervalo definido de uso, o que para o operador, isto não seria verdade, pois o rendimento do etileno estaria diminuindo e necessitando-se efetuar uma parada para a retirada do coque.

Segunda situação: ocorre acúmulo de coque, mas a camada, por algum motivo tornou-se menos resistente, proporcionando a difusão do carbono para o tubo, conforme Shen *et al.* (2010). Nesta situação, pode-se ter uma elevada camada carburizada, com um pequeno estrangulamento do diâmetro interno. Isto pode ocorrer porque o operador aumenta a temperatura para garantir o rendimento da pirólise. Mesmo com um tempo de uso pequeno, a sobretaxa de temperatura pode causar um aumento muito grande na camada carburizada. Neste caso, para o operador, o forno poderá trabalhar mais, mas se a camada carburizada chegar a um limite necessita-se efetuar a parada, mesmo que o coque não tenha estrangulado o tubo por

completo. Portanto, é necessário um controle conjunto do operador, através das variáveis de processo e também através do monitoramento da camada carburizada.

Este estudo abre campo para a determinação do tempo de vida do tubo, pois é através do tamanho da camada carburizada e do seu comprometimento com as propriedades da liga que se pode determinar então o tempo de vida de um tubo que opera em pirólise.

5. Conclusões

A estimativa do intervalo de tempo entre as paradas está intimamente relacionada com a espessura carburizada. À medida que a espessura carburizada aumenta, diminui a vida útil do tubo, e com isso se faz necessário intervalo de tempo de decoking maiores.

Os tubos que operam a uma temperatura de 1050°C apresentam intervalos de tempo entre as paradas que variam desde 400 horas, para tubos com menos de 10.000 horas de operação até 250 horas, para tubos com mais de 20.000 horas de operação.

Já para os tubos que operam em temperaturas de 1100°C, a situação é bem mais crítica, sendo que os tempos caem de 400 horas para 250 horas, apenas com o incremento de 50°C na temperatura.

O controle do tempo entre as paradas deve ser realizado paralelamente com a queda do rendimento da pirólise (estrangulamento do tubo pelo coque) e também com a avaliação da camada carburizada. Se a camada não evoluir ao longo do tempo, a variável de controle de processo é a diminuição do rendimento do craqueamento. Caso a camada aumente consideravelmente, mesmo sem o estrangulamento do tubo, deve-se fazer uma parada de limpeza, para que o mesmo não venha a romper por problemas metalúrgicos.

Referências

- BIEHL, L.V. 2002. *Estudo da carburização de tubos de ligas de Fe-Cr-Ni aplicadas em fornos de pirólise*. Porto Alegre, RS. Tese de Doutorado. UFRGS, 145 p.
- BRAND U.J.; BUHLER H.E.; KARDUCK M.; KOHLER S. 1999. Damage caused by oxidation and carburization at value of a dehydrating. *Praktische Metallographie*, **36**(1):406-422.
- FERRETTI, C. 2002. *Avaliação da utilização de sensores magnéticos para determinação de cementação em ligas Hp40*. Porto Alegre, RS. Dissertação de Mestrado. UFRGS, 157 p.
- GANSER A.; WYNNS K.A.; KURLEKAR A. 1999. Operational experience with diffusion coatings on steam cracker tubes. *Materials and Corrosion*, **50**(1):700-705. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(199912\)50:12%3C700::AID-MACO700%3E3.0.CO;2-0](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(199912)50:12%3C700::AID-MACO700%3E3.0.CO;2-0)
- GRABKE, H.J. 1985. Metal dusting of low and high alloy steels. *Corrosion Science*, **51**(9):711-720.
- HENDRIX D.E. 2001 Cast tube alloy performance in a ethylene pyrolysis test heater. *Materials Performance*, **38**(1):66-71.
- KURLEKAR A.; BAYER G.T. 2001. Enhance furnace tube resistance to carburization and coke formation- applying diffusion coatings on ethylene furnace tubes may increase run times between decoking. *Hydrocarbon Processing*, **80**(1):234-239.

- KASAI, N.; OGAWA, S.; OIKAWA, T.; SEKINE, K.; HASEGAWA, K. 2010. Detection of carburization in ethylene pyrolysis furnace tubes by a C core probe with magnetization. *Journal of Nondestructive Evaluation*, **29**(3):175-180. <http://dx.doi.org/10.1007/s10921-010-0075-3>
- RAHMEL, A.; GRABKE, H.J.; STEINKURSH, W. 1998. Carburization – Introductory survey. *Materials and Corrosion*, **49**(4):221-225. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(199804\)49:4<221::AID-MACO221>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(199804)49:4<221::AID-MACO221>3.0.CO;2-X)
- SHEN, L.-M.; GONG, J.-M.; TANG, J.-Q.; JIANG, Y. 2010. Study on the carburization resistance of Cr25Ni35Nb and Cr35Ni45Nb alloys for ethylene cracking furnace tube at high temperature. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, **44** (5).
- SILVA, I.C.; REBELLO, J.M.A.; BRUNO, A.C.; JACQUES, P.J.; NYSTEN, B. and DILLE, J. 2008. Structural and magnetic characterization of a carburized cast austenitic steel. *Scripta Materialia*, **59**(9):1010-1013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.07.015>
- TARI, V.; NAJAFIZADEH, A.; AGHAEI, M.H.; MAZLOUMI, M.A. 2009. Failure analysis of ethylene cracking tube. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **9**(4):316-322. <http://dx.doi.org/10.1007/s11668-009-9259-5>

Submissão: 05/02/2011

Aceite: 14/02/2011