



Desenvolvimento de Unidade Protótipo para Avaliação de Fouling

Mateus de Souza Brasil da Silva

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Iris Medeiros Júnior, M. Sc.

Marco Antônio Gomes Teixeira, D. Sc.

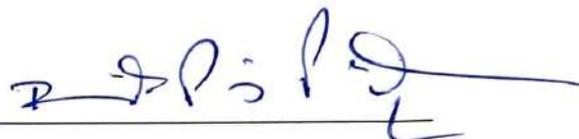
Agosto de 2022

Desenvolvimento de Unidade Protótipo para Avaliação de Fouling

Mateus de Souza Brasil da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:



Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

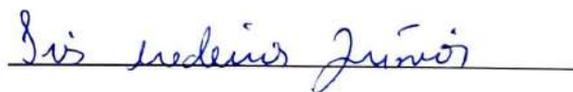


Hercílio de Angeli Honorato, M.Sc.

Orientado por:



Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.



Iris Medeiros Júnior, M.Sc.



Marco Antônio Gomes Teixeira, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2022

Silva, Mateus de Souza Brasil da.

Desenvolvimento de Unidade Protótipo para Avaliação de Fouling / Mateus de Souza Brasil da Silva. - Rio de Janeiro, 2022.

48 f.

Orientadora: Monica Antunes Pereira da Silva.

Coorientador: Iris Medeiros Junior.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Coqueamento Retardado. 2. Fouling. 3. Coque. 4. Projeto Final. I. Silva, Monica Antunes Pereira da, orient. II. Júnior, Iris Medeiros, coorient. III. Marco Antônio Gomes Teixeira, coorient. IV. Desenvolvimento de Unidade Protótipo para Avaliação de Fouling.

Ao meu filho, Bento, por toda
força e alegria que sempre me dá.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus pais, por todo amor, carinho, incentivo, persistência e entenderem que a educação é o bem mais precioso que poderiam me dar. Muito obrigado por tudo.

Às minhas irmãs, simplesmente por serem quem são. Sou muito grato por ter vocês em minha vida.

À minha esposa, Jenifer, por não desistir e seguir ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu filho, Bento, que por mais que seja tão pequeno, não sabe o tamanho da força que me dá todos os dias.

À minha professora e orientadora, Mônica, por me ensinar e guiar por todos os momentos que precisei durante a faculdade.

Aos meus orientadores, Iris e Marco Antônio, pelos ensinamentos e amizade. Ao Iris, por me guiar na minha primeira experiência profissional e no meu TCC, sempre procurando extrair o meu máximo.

E a todos que fizeram parte dessa jornada e contribuíram para que eu conseguisse chegar aqui, muito obrigado!

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

DESENVOLVIMENTO DE UNIDADE PROTÓTIPO PARA AVALIAÇÃO DE FOULING

Mateus de Souza Brasil da Silva

Agosto, 2022

Orientadores: Prof^ª. Mônica Antunes Pereira da Silva., D. Sc.

Iris Medeiros Júnior, M. Sc.

Marco Antônio Gomes Teixeira, D. Sc.

Nos dias atuais, existe a necessidade de se conhecer a tendência de formação de coque e estabilidade de óleos, petróleos e derivados do processo de refino. Essa necessidade vem da procura em maximizar a eficiência e a lucratividade em processamentos térmicos das frações do petróleo, para produzir quantidades maiores de produtos de alto valor agregado, a partir de derivados de baixo valor agregado do refino, como o resíduo de vácuo e asfáltico. Uma prática recorrente em refinarias é processar misturas de diversos petróleos e derivados, comumente chamadas de *blends*. Cada *blend* tem características específicas e umas das mais importantes e menos compreendida é a sua estabilidade e a tendência de formação de coque em pontos indevidos de processos térmicos. O trabalho busca desenvolver uma metodologia para análise da formação de coque em variados tipos de resíduos de vácuo, vindos de fontes diferentes. Foram desenvolvidos métodos específicos para a realização de ensaios no protótipo desenvolvido especificamente para esse trabalho, Unidade de Instabilização de Carga. Essa unidade promove o aquecimento controlado e retenção do coque formado. Os resultados obtidos basearam-se na massa de coque formado por diferentes cargas, sendo essas massas medidas no procedimento, permitindo a geração de índices de coqueamento que comparam as cargas quanto a essa tendência de formação.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
INTRODUÇÃO.....	12
1.1. MOTIVAÇÃO E CENÁRIO ATUAL	12
1.2. OBJETIVOS	13
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. O PETRÓLEO	15
2.2. O PETRÓLEO COMO FONTE DE ENERGIA	17
2.3. O REFINO	17
2.3.1. DESSALINIZAÇÃO	18
2.3.2. DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA	19
2.3.3. DESTILAÇÃO À VÁCUO.....	19
2.3.4. CRAQUEAMENTO	19
2.3.5. CRAQUEAMENTO TÉRMICO	20
2.3.6. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	21
2.3.7. COQUEAMENTO RETARDADO	23
2.3.8. PARTÍCULAS PRECURSORAS DO COQUE	25
2.3.9. SATURADOS.....	26
2.3.10. AROMÁTICOS	26

2.3.11. RESINAS	26
2.3.12. ASFALTENOS	27
2.3.13. FORMAÇÃO DE COQUE	28
2.3.14. FOULING	29
MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. DESCRIÇÃO DA UNIDADE DE INSTABILIZAÇÃO DE CARGA (UIC)	31
3.2. PROCEDIMENTOS	35
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS	37
3.3.1. TERMOGRAVIMETRIA (ATG)	37
3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de refino do petróleo (YAMANISHI, 2007).	18
Figura 2. Esquema simplificado de uma unidade do tipo <i>furnace cracking</i> (SOUZA, 2013).	20
Figura 3. Esquema simplificado de uma unidade do tipo <i>soaking cracking</i> (SOUZA, 2013).	21
Figura 4. Representação esquemática do arranjo dos equipamentos em uma unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (BRASIL <i>et al.</i> , 2012).	22
Figura 5. Representação das correntes de entrada e saída de uma UFCC e a distribuição de produtos em percentagem mássica (BRASIL <i>et al.</i> , 2012).....	23
Figura 6. Representação esquemática de uma UCR (SOUZA, 2013).	24
Figura 7. Imagem adaptada do modelo proposto para o arranjo de saturados (s), aromáticos (a), resinas (r) e asfaltenos (A) no RV (ELLIS <i>et al.</i> , 1998).....	25
Figura 8. Modelo de estrutura para resinas (SOUZA, 2013).	27
Figura 9. Modelo de estrutura para asfaltenos (SOUZA, 2013).	28
Figura 10. Vista frontal da UIC.	31
Figura 11. Vista traseira da UIC.	32
Figura 12. Esquema da UIC.	33
Figura 13. Par de resistências de um forno.	33
Figura 14. Composição do sistema de encaixe dos tubos.....	34
Figura 15. Imagem do programa customizado.	34
Figura 16. Imagem dos gráficos gerados.	35

Figura 17. Imagem do sólido formado e depositado na parede do tubo do forno 2, da corrida 1 com RV A.	39
Figura 18. Imagem do sólido analisado por MEV.....	40
Figura 19. Perfil de perda de massa por ATG.	41

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo (CARREGOSA, 2019)	15
Tabela 2. Classificação do petróleo por °API (ANP, 2000)	16
Tabela 3. Composição do sólido depositado na parede dos tubos na corrida 1 do RV A por MEV-EDS.....	40
Tabela 4. Resultados das réplicas na UIC com RV A.	42
Tabela 5. Resultados das réplicas na UIC com RV B.	43
Tabela 6. Resultados das réplicas na UIC com RASF.....	44

INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO E CENÁRIO ATUAL

Frente ao cenário nacional, é sabido que a grande parte do petróleo nacional é pesado, mais denso e escuro do que o leve, e que quanto mais intensas forem essas características, menor será a formação de derivados leves e médios como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene e diesel que possuem um maior valor agregado. Em contrapartida, o óleo pesado dá origem a uma maior quantidade de resíduo asfáltico, também chamado de “fundo de barril” (CAMARGO *et al.*, 2006).

Cada vez mais o processo de “fundo de barril” torna-se fundamental para a sobrevivência das refinarias cujas margens de lucros se tornam continuamente mais estreitas. Fato que justifica a existência das Unidades de Coqueamento Retardado (UCR), permitindo o processamento de frações residuais de petróleos em derivados mais valorizados (CAMARGO *et al.*, 2006).

As Unidades de Coqueamento Retardado são uma solução para a transformação do “fundo de barril” em derivados nobres. Em média 50% são convertidos em diesel, 10% em gasolina, 10% em GLP e os outros 30% em coque (CAMARGO *et al.*, 2006).

O coque brasileiro tem alto valor agregado quando comercializado como matéria-prima nobre para a indústria de alumínio, pois contém baixo teor de enxofre.

Para produzir o coque nas refinarias emprega-se processos de conversão que dão origem a formação de sedimentos e depósitos indesejáveis em seus equipamentos, resultando na diminuição do tempo de campanha e, conseqüentemente, na perda de rentabilidade das unidades (SWAIN, 2003).

O surgimento de sedimentos, *fouling*, está associado à perda de equilíbrio do meio a ser processado, seja por fornecimento de energia térmica ou por misturas de cargas (óleos crus, resíduos leves e pesados), o primeiro por promover a alteração na estabilidade do meio e o segundo por obter misturas com maior propensão à formação de depósito quando submetidas ao estresse térmico (SWAIN, 2003).

Considerando que os lucros das unidades de refino precisam ser maximizados e problemas com depósitos são cada vez mais frequentes, surgiu a ideia de desenvolver uma unidade para avaliar a formação de *fouling* empregando condições similares às utilizadas nas Unidades de Coqueamento Retardado. Assim, a Unidade de Instabilização de Carga (UIC) é um protótipo que visa avaliar a formação de depósitos em tubos dos fornos de coqueamento retardado, possibilitando a classificação

de cargas em relação à formação de coque. Os resultados obtidos poderão contribuir para a redução de custos com paradas prematuras devido às deposições severas ou para permitir o aumento de processamento de cargas das unidades.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho visa contribuir para obtenção de uma ferramenta de acompanhamento que permita a mistura de cargas com diferentes potenciais de formação de depósitos, obtendo uma mistura ótima que minimize a deposição nos equipamentos da unidade operacional. Nesta linha, definiram-se os seguintes objetivos específicos:

- Estabelecer uma metodologia para a Unidade de Instabilização de Carga;
- Analisar diferentes cargas utilizadas em Unidades de Coqueamento Retardado (resíduos de vácuo) a fim de correlacionar a quantidade de coque formada;

Alcançando-se os objetivos definidos, o protótipo desenvolvido poderá ser utilizado posteriormente para classificar inúmeros resíduos de vácuo, em função da quantidade de depósito formada, de acordo com a necessidade estabelecida.

1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos descritos a seguir:

O capítulo de Introdução apresenta o cenário atual no qual está inserida a Unidade de Instabilização de Carga e a necessidade de se prever a formação de *fouling* nas Unidades de Coqueamento Retardado, citando as motivações para o estudo deste tema e os objetivos do presente trabalho.

No capítulo de Revisão Bibliográfica são abordados temas para contextualizar o cenário em que a Unidade de Instabilização de Carga foi concebida. Entre esses temas estão: uma breve explicação sobre o que é o petróleo, um breve panorama de sua exploração mundial, explicações objetivas sobre os processos de dessalinização (dessalgação), destilação atmosférica, destilação à vácuo, craqueamento térmico e catalítico, coqueamento retardado, partículas precursoras do coque e sua importância em sua formação.

O capítulo de Materiais e Métodos traz uma descrição da Unidade de Instabilização de Carga e dos procedimentos envolvidos no desenvolvimento da metodologia.

O capítulo de Resultados e Discussão apresenta os resultados e a discussão com base nos experimentos realizados na Unidade de Instabilização de Carga e uma correlação com os depósitos formados.

Por fim, o capítulo de Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros exhibe as principais conclusões e sugestões frente aos resultados obtidos.

Em sequência, tem-se as Referências Bibliográficas utilizadas neste trabalho de conclusão de curso.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O PETRÓLEO

O petróleo bruto é uma mistura majoritária de moléculas de carbono e hidrogênio em concentrações variadas. Trata-se de uma substância escura e oleosa. Quando extraído das rochas em forma líquida é denominado óleo bruto, se extraído em estado sólido é denominado asfalto e semissólido, betume (GAUTO *et al.*, 2016).

Segundo a *American Society for Testing and Materials – ASTM*, “O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo em hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados” (GAUTO *et al.*, 2016).

Os hidrocarbonetos são os componentes majoritários do petróleo, o restante é formado em sua maioria por complexos organometálicos, sais ácidos orgânicos, gás sulfídrico, enxofre elementar, gases e água (GAUTO *et al.*, 2016).

A composição elementar média do petróleo está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo (CARREGOSA, 2019)

Elemento	Porcentagem mássica (%)
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogênio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,006 a 9,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V, ...)	0,3

O petróleo pode ser classificado pela sua densidade ou grau API a partir da seguinte equação (SPEIGHT, 2001):

$$^{\circ}\text{API} = \left(\frac{141,5}{\text{Densidade do petróleo}} \right) - 131,5 \quad (1)$$

A Tabela 2 apresenta uma classificação do petróleo com base no grau API.

Tabela 2. Classificação do petróleo por °API (ANP, 2000)

°API	Classificação do Petróleo
API > 40	Extra Leve
40 > API > 33	Leve
33 > API > 27	Médio
27 > API > 19	Pesado
19 > API > 15	Extra Pesado
API < 15	Asfáltico

Petróleos com °API superiores a 33 (Extra Leve e Leve) são de base parafínica, entre 33 e 19 (Médio e Pesado) são de base naftênica, enquanto os petróleos abaixo de 19 (Extra Pesado e Asfáltico) são de base aromática (FILGUEIRAS *et al.*, 2014).

O grau API influencia diretamente a viabilidade econômica dos campos de produção, pois petróleos com maiores valores de grau API apresentam um maior valor agregado (FILGUEIRAS *et al.*, 2014).

2.2. O PETRÓLEO COMO FONTE DE ENERGIA

Atualmente, o petróleo é a principal fonte de energia mundial, sendo responsável por cerca de 33% da matriz energética, fato alcançado no final dos anos de 1960 (D'ALMEIDA, 2015). No Brasil, no ano de 2021, a produção total acumulada de petróleo foi de 1,060 bilhão de barris de petróleo e 48,8 bilhões de metros cúbicos de gás natural, totalizando uma produção de 1,367 bilhão de barris de óleo equivalente (ANP, 2021).

A produção do pré-sal responde por 72,4% da produção nacional, em barris de óleo equivalente, enquanto as produções do pós-sal e terrestre representam em média 21,5% e 6,1%, respectivamente, da produção total no país (ANP, 2021).

2.3. O REFINO

O refino de petróleo se baseia em processos de separação (destilação atmosférica e à vácuo), conversão (reforma catalítica, craqueamento catalítico e coqueamento retardado) e processos de tratamento (hidrotratamento, tratamento cáustico, tratamento *Merox*, tratamento *Bender*, tratamento DEA) (MEYERS, 2004). Um fluxograma simplificado do processo de refino é apresentado na Figura 1.

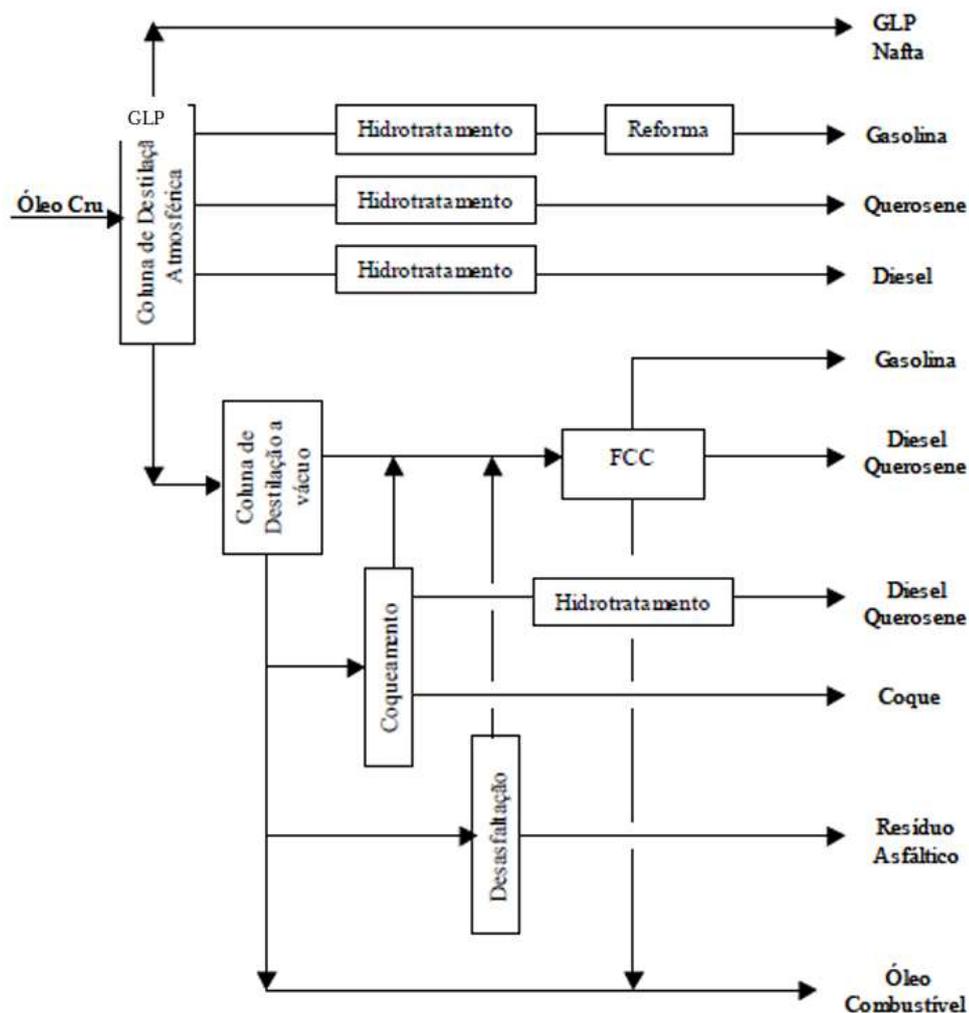


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de refino do petróleo (YAMANISHI, 2007).

2.3.1. DESSALINIZAÇÃO

O objetivo deste processo é remover sal e água presentes no óleo cru. O óleo é aquecido e misturado com água. A mistura resultante é decantada para retirar a água e o sal dispersos originalmente no óleo (MEYERS, 2004). Este processo também é conhecido como dessalgação.

Caso a remoção de água salina não seja eficiente ocorrerá a hidrólise dos sais, principalmente dos cloretos de cálcio e magnésio, gerando assim o ácido clorídrico (HCl) no processo de destilação (MEYERS, 2004).

Como o HCl é um gás corrosivo, ele poderá promover corrosão no topo das torres de destilação, constituindo um grande problema para a operacionalidade do processo de refino (MEYERS, 2004).

2.3.2. DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

A destilação atmosférica é normalmente a etapa inicial de transformação realizada em uma refinaria de petróleo, logo após a dessalinização. O petróleo é aquecido em um forno localizado antes da torre fracionadora e então é enviado para ser fracionado em uma torre de destilação que possui pratos perfurados em várias alturas (GARY *et al.*, 2019).

Nessa etapa, a corrente de entrada deve estar aquecida a temperatura máxima de 400°C, para evitar a formação indesejável de coque. Nessas condições de temperatura e pressão, os produtos de topo são GLP e nafta leve condensados, os produtos laterais são óleo diesel, nafta pesada e querosene, sendo o produto de fundo chamado de resíduo atmosférico (RAT) (GARY *et al.*, 2019).

2.3.3. DESTILAÇÃO À VÁCUO

O resíduo atmosférico, obtido no fundo da torre de destilação do processo anterior, é levado para uma outra torre de destilação, onde seu fracionamento ocorrerá a uma pressão inferior a pressão atmosférica. Nesta torre serão obtidos destilados denominados genericamente de gasóleos. O gasóleo leve constitui mais uma parcela de óleo diesel (KHAN *et al.*, 1994).

O resíduo de fundo da destilação a vácuo é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou poderá ser usado como óleo combustível pesado. Este resíduo é denominado de resíduo de vácuo (RV) (KHAN *et al.*, 1994).

2.3.4. CRAQUEAMENTO

Este processo quebra as moléculas de hidrocarbonetos pesados, convertendo-as em gasolina e outros destilados leves com maior valor agregado. Os dois principais tipos são o craqueamento térmico e o catalítico fluidizado. O craqueamento térmico utiliza calor para efetuar a conversão de moléculas grandes em outras menores, enquanto o catalítico fluidizado emprega um catalisador, obtendo assim uma maior seletividade na produção de gás liquefeito e nafta (MEYERS, 2004).

2.3.5. CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Este processo de decomposição térmica tem, principalmente, três objetivos: redução da viscosidade de correntes residuais, produção de destilados leves a partir de cargas residuais e redução da produção de óleo combustível (NEGIN e VAN TINE, 2004).

No refino, é possível encontrar dois tipos de unidades de craqueamento térmico: *furnace cracking* e *soaking cracking*. A primeira do tipo *furnace cracking*, é o processo em que há apenas uma unidade de fornalha (NEGIN e VAN TINE, 2004). A Figura 2 apresenta o esquema simplificado de uma unidade de craqueamento térmico do tipo *furnace cracking*.

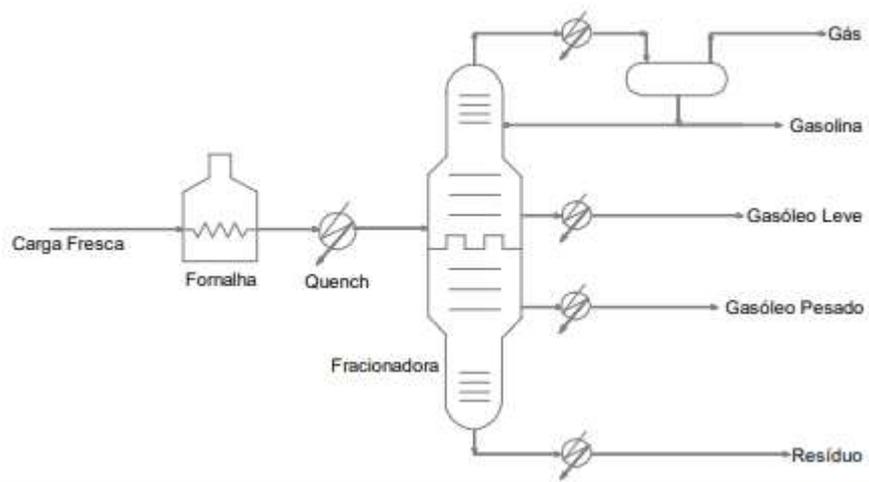


Figura 2. Esquema simplificado de uma unidade do tipo *furnace cracking* (SOUZA, 2013).

O segundo tipo de unidade encontrada é do tipo *soaking cracking*, onde além de uma fornalha, existe um vaso de maturação. A maioria das reações acontece no vaso de maturação e como o vaso proporciona um maior tempo de residência, quando comparado ao processo de *furnace cracking*, apresenta uma maior formação de gás, nafta e gasóleo (NEGIN e VAN TINE, 2004). A Figura 3 apresenta um esquema simplificado de uma unidade de craqueamento térmico do tipo *soaking cracking*.

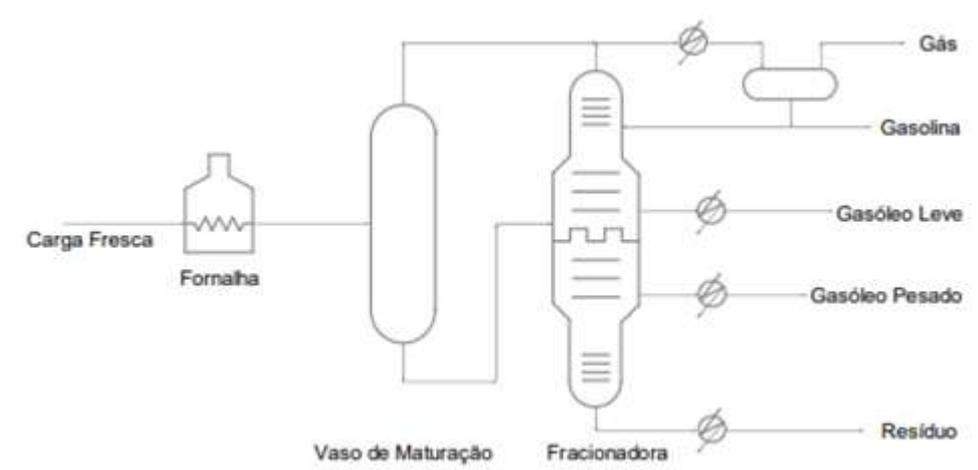


Figura 3. Esquema simplificado de uma unidade do tipo *soaking cracking* (SOUZA, 2013).

2.3.6. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

O processo de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), apesar de ser operado em equipamentos semelhantes por diversas refinarias, pode apresentar variações no seu arranjo. A Petrobras, por exemplo, utiliza o modelo lado a lado (Figura 4), que possui o vaso separador e o regenerador separados (BRASIL *et al.*, 2012).

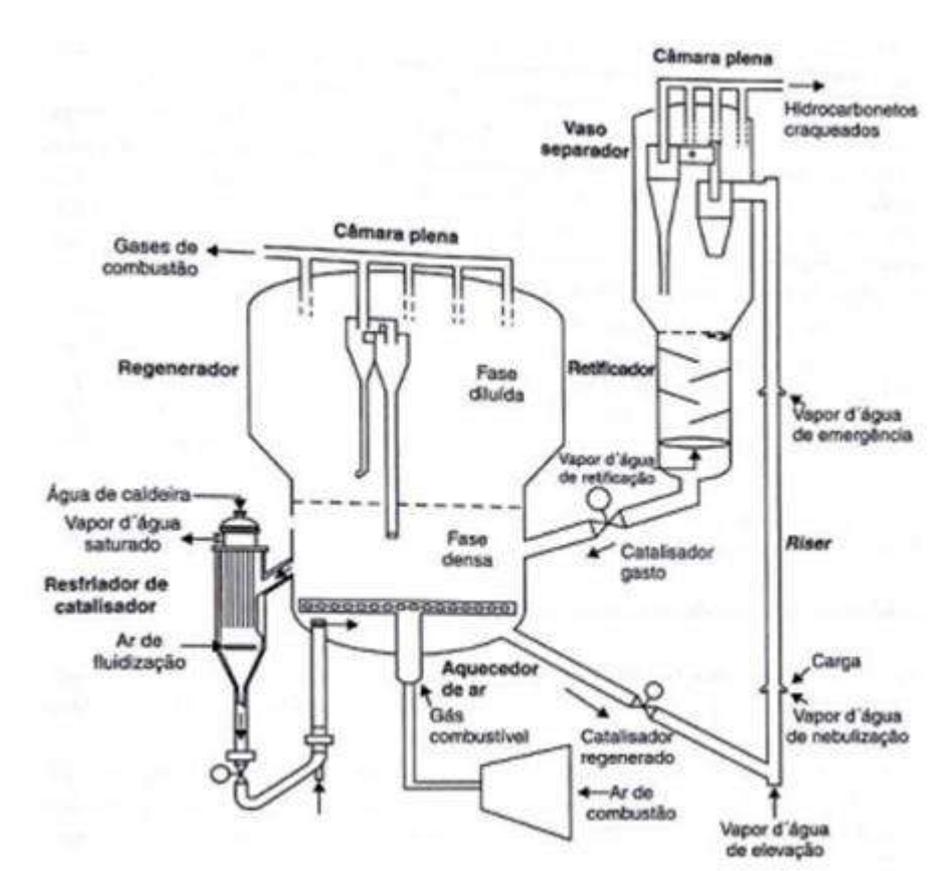


Figura 4. Representação esquemática do arranjo dos equipamentos em uma unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (BRASIL *et al.*, 2012).

O processo de craqueamento catalítico do petróleo é uma das etapas mais importantes empregadas nas indústrias de refino. Por ser um processo altamente versátil, proporciona um retorno rápido para o empreendimento (GARY *et al.*, 2019).

Em uma Unidade de Craqueamento Catalítico Fluido (UFCC) a corrente de entrada é o resíduo de vácuo (RV) proveniente da destilação à vácuo e os produtos são óleo decantado, óleo leve de reciclo, nafta craqueada, GLP e gás combustível (GARY *et al.*, 2019). Na Figura 5 estão representadas as correntes de entrada e saída, além da distribuição de produtos em percentagem mássica.



Figura 5. Representação das correntes de entrada e saída de uma UFCC e a distribuição de produtos em percentagem mássica (BRASIL *et al.*, 2012).

2.3.7. COQUEAMENTO RETARDADO

Existem três principais tipos de processos de coqueificação: coqueamento retardado, coqueamento fluido, e sua variante, o processo *Flexicoking* (processo desenvolvido pela *Exxon Research and Engineering*). O coqueamento retardado é a variante com a maior capacidade instalada globalmente, enquanto os processos de produção de coque em leito fluidizado (coqueamento fluido e *Flexicoking*) estão tornando-se de maior interesse com a necessidade de maximizar a eficiência e utilizar os recursos de forma mais apropriada (FINK *et al.*, 2016)

O coqueamento retardado, unidade de interesse deste estudo, é um processo de craqueamento térmico utilizado em refinarias de petróleo para melhorar o resíduo de vácuo, convertendo-o por craqueamento em frações mais leves, que são destiláveis, e em um material sólido rico em carbono, conhecido como coque de petróleo (ELLIS *et al.*, 1998).

Em geral, uma Unidade de Coqueamento Retardado (UCR) é composta de forno de coque, dois tambores de coque (de modo que um pode ser preenchido de coque enquanto o coque está sendo removido do outro), uma torre fracionadora e de trocadores de calor. Uma unidade de UCR é mostrada na Figura 6.

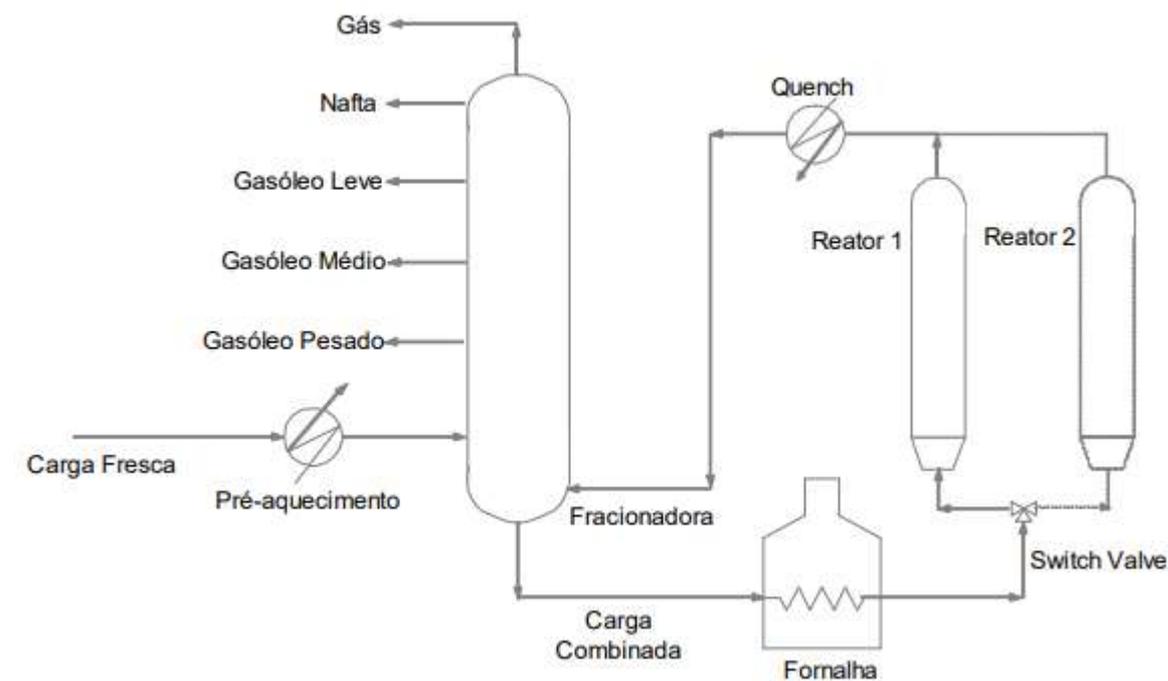


Figura 6. Representação esquemática de uma UCR (SOUZA, 2013).

Uma UCR recebe tipicamente o resíduo de vácuo (RV) como carga, porém outros produtos provenientes do refino também podem ser utilizados como gasóleo pesado (GOP), resíduo atmosférico (RAT) e de desasfaltação (RASf) ou um *blend* destes produtos. (SOUZA, 2013)

A carga (RV) é introduzida diretamente no fundo da torre fracionadora, onde é pré-aquecida pelas frações leves geradas nos tambores e que estão sendo destiladas. Estas frações mais leves estão sendo removidas em pontos intermediários e no topo da coluna de destilação, e a corrente de fundo do fracionador, chamada de carga combinada, porque incorpora parte da fração pesada gerada nos tambores de coqueamento, é encaminhada para aquecimento no forno da UCR para atingir rapidamente a temperatura de craqueamento térmico (SAWARKAR *et al.*, 2007).

Para que o tempo de residência seja curto no forno, adiciona-se vapor para aumentar a velocidade da carga dentro das tubulações, o processo de formação de coque é então “retardado” até que ele atinja um dos tambores de coque a jusante do processo, em que terá tempo de residência suficiente para que as reações de craqueamento ocorram (MUÑOZ *et al.*, 2013).

Os produtos normalmente obtidos são gases, que vão para uma unidade de gás para a recuperação dos seus constituintes, naftas leve e pesada, gasóleo leve (GOL), gasóleo pesado (GOP) e coque (SOUZA, 2013).

O coque se forma a partir de moléculas precursoras presentes na carga, principalmente os asfaltenos, que são emulsionados no meio pela presença de moléculas de resinas, estabilizando a emulsão (JAKOB, 1971). Durante o craqueamento, os asfaltenos atingem seu limite de solubilidade, ocorrendo então a sua precipitação e transformação em coque (RADMANESH *et al.*, 2007).

2.3.8. PARTÍCULAS PRECURSORAS DO COQUE

Diversos estudos na literatura buscam entender o mecanismo de formação de coque e o que leva seu aparecimento ao final do processo de refino. No resíduo de vácuo, existem diferentes classes de compostos, que sofrem mudanças físicas e químicas durante o processo de craqueamento térmico que apresentam grande influência no surgimento do coque, as principais classes são: compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

Um modelo aceito admite que o RV é formado em grande parte por compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, envolvendo um equilíbrio tênue (ELLIS *et al.*, 1998), conforme ilustrado na Figura 7.



Figura 7. Imagem adaptada do modelo proposto para o arranjo de saturados (s), aromáticos (a), resinas (r) e asfaltenos (A) no RV (ELLIS *et al.*, 1998).

2.3.9. SATURADOS

São compostos de cadeias longas de hidrocarbonetos e podem conter um número insignificante de anéis naftênicos ou aromáticos. No RV, os compostos saturados apresentam um número de carbono na faixa de C₃₈₋₅₀. Estes compostos não geram coque como produto do craqueamento térmico, mas sim olefinas e parafinas (SAWARKAR *et al.*, 2007).

2.3.10. AROMÁTICOS

Ocorrem dois tipos importantes de reações envolvendo compostos aromáticos no craqueamento, reações de desalquilação e de condensação de anéis aromáticos. Os compostos aromáticos que sofrem desalquilação são os que apresentam cadeias laterais, gerando parafinas, olefinas e outros aromáticos. Aromáticos sem cadeias laterais podem reagir e se condensar, formando produtos maiores e com mais anéis aromáticos, que consistem em novas moléculas de asfaltenos (SOUZA, 2013).

As reações dos compostos aromáticos têm grande importância para a formação de coque, pois quando as cadeias ligadas ao núcleo aromático são quebradas, a capacidade peptizante diminui, contribuindo assim para a precipitação dos asfaltenos e, conseqüentemente, para a formação de coque (YAN, 1990).

2.3.11. RESINAS

Foram formuladas diversas definições sobre resinas. Uma dessas definições admite que resinas constituem uma fração do petróleo que é solúvel em n-pentano e em solventes aromáticos como o tolueno, por exemplo, mas insolúvel em acetato de etila (DEMIRBAS, 2002). Já uma outra definição admite que resinas são solúveis em n-pentano e n-heptano, porém insolúveis em propano (CALDAS, 1997).

As resinas são caracterizadas por unirem em sua estrutura anéis aromáticos poli condensados, anéis naftênicos, cadeias alifáticas e grupos funcionais contendo heteroátomos (SOUZA, 2013). A Figura 8 apresenta um modelo de estrutura de uma resina.

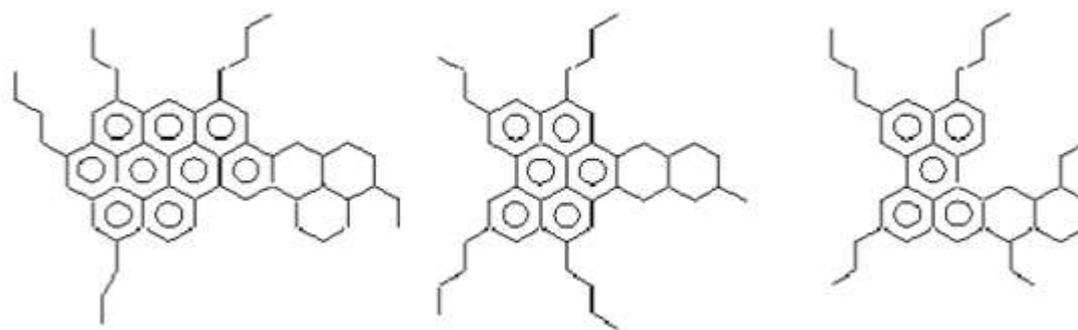


Figura 8. Modelo de estrutura para resinas (SOUZA, 2013).

No craqueamento térmico, as resinas podem gerar produtos voláteis pela quebra das cadeias, como etileno, butadieno e hidrogênio (SOUZA, 2013).

2.3.12. ASFALTENOS

Os asfaltenos se caracterizam por serem insolúveis em solventes parafínicos, mas ser solúveis em solventes aromáticos. Uma molécula de asfaleno pode ter diversos anéis aromáticos e naftênicos condensados (DEMIRBAS, 2002). A Figura 9 exemplifica um modelo de estrutura para asfaltenos.

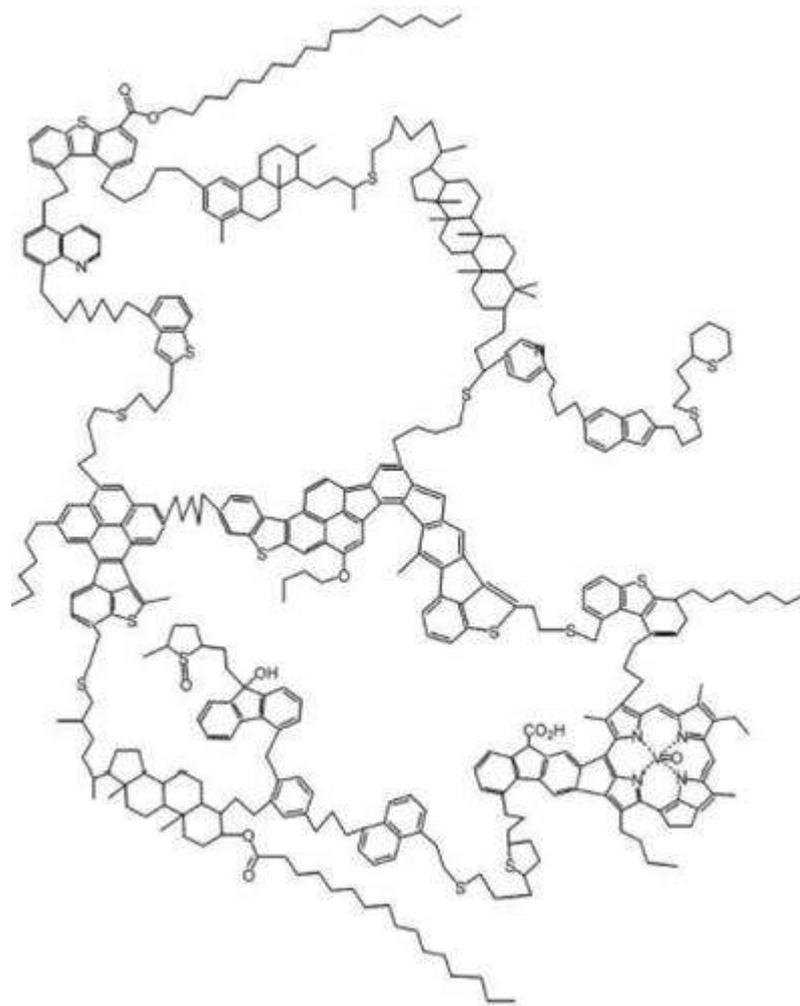


Figura 9. Modelo de estrutura para asfaltenos (SOUZA, 2013).

2.3.13. FORMAÇÃO DE COQUE

Durante o processamento de frações pesadas de petróleo, o principal objetivo é obter produtos leves que tenham um maior valor agregado, porém há também a formação de coque e sedimentos que são considerados como produtos indesejados (SPEIGHT, 2001).

O mecanismo mais aceito em relação à formação de coque admite a existência de um equilíbrio nos resíduos, que é exercido por moléculas como as resinas, que atuam como um agente de estabilização, principalmente por impedimento estérico, evitando assim que moléculas mais pesadas como asfaltenos se aglomerem (SPEIGHT, 2001).

Durante o processo de craqueamento térmico, ocorrem mudanças físicas e químicas nas interações do meio reacional, levando a uma alteração no parâmetro de solubilidade, resultando em uma incompatibilidade entre soluto e solvente. Essa incompatibilidade entre fases tem como

consequência o aparecimento de certa instabilidade. Haverá a partir desse ponto uma separação de fases e o aparecimento de sedimentos (SPEIGHT, 2001).

A concentração de núcleos de asfaltenos no meio aumenta e ultrapassa o limite de solubilidade do meio que é mantido com o auxílio de resinas. Quando o limite de solubilidade de asfaltenos é atingido no meio reacional, estes se aglomeram e precipitam. Ainda nas condições de craqueamento térmico, essas moléculas reagem entre si, se condensam formando o coque (WIEHE, 1993).

2.3.14. FOULING

Apesar de todo o sistema de coqueamento retardado ser projetado para que o coque seja formado somente nos tambores, existe um grande problema com a deposição de materiais (orgânicos e inorgânicos) na parede dos tubos que formam o forno, fenômeno conhecido como *fouling* (SPEIGHT, 2015).

Estes materiais por serem refratários, quando depositados na parede do tubo, impedem que a transferência de calor seja eficiente e com isso o seio do fluido passa a não atingir a temperatura necessária para as reações. Para atingir esta temperatura uma maior quantidade de energia é necessária, afetando intensamente a eficiência do forno e o metal que compõe os tubos do forno. Isso pode afetar o tempo de campanha da unidade para descoqueamento dos tubos, implicando em altos custos com manutenção e aumentando significativamente o risco de acidentes em caso de rompimento durante a campanha do forno (EATON e GRAY, 2008).

O problema de deposição se intensifica com o processamento de petróleos mais pesados. Isso ocorre porque os asfaltenos tem uma maior tendência em se adsorverem nas superfícies aquecidas dos tubos. Outras variáveis também contribuem para a deposição e a velocidade em que esse fenômeno ocorre, há a interferência da qualidade do fluido, da geometria e da rugosidade dos tubos, do regime de escoamento, da taxa de aquecimento, do fluxo de calor e de variáveis de processo como pressão e temperatura (WATKINSON e WILSON, 1997).

Desta maneira, é difícil a obtenção de dados em equipamentos industriais, não só pela dificuldade de se medir adequadamente todos os parâmetros, mas também pela variabilidade destes em campo (WATKINSON e WILSON, 1997).

Inserido nesse contexto, constatou-se a necessidade de quantificar a formação e deposição de coque de variados resíduos de vácuo empregando as condições do forno de coque. Para mensurar a formação de coque foi desenvolvida a Unidade de Instabilização de Carga (UIC).

Não foi observado na literatura a existência de um equipamento que simule as condições do forno de coque, avaliando simultaneamente os efeitos da temperatura no seio do fluido na parede do tubo, com resfriamento para interromper as reações e com fluidodinâmica próxima a encontrada em tubos instalados nas refinarias (DERAKHSHEH, 2013). Essas características estão presentes na UIC.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. DESCRIÇÃO DA UNIDADE DE INSTABILIZAÇÃO DE CARGA (UIC)

A Unidade de Instabilização de Carga é um protótipo projetado em um centro de pesquisa com foco em petróleo, para promover a formação e deposição de coque, simulando condições operacionais encontradas em refinarias. Ele é constituído principalmente por três fornos elétricos, responsáveis por simular tais condições de temperatura. Além deles, o protótipo contém dois vasos com aquecimento, uma bomba de deslocamento positivo e fitas resistivas em toda a extensão da linha para diminuir a taxa de calor perdida ao ambiente. O equipamento pode ser operado em loop ou por batelada. As Figuras 10 e 11 mostram duas vistas da unidade.



Figura 10. Vista frontal da UIC.



Figura 11. Vista traseira da UIC.

A Figura 12 apresenta um esquema da UIC, sendo possível visualizar principalmente os sensores de temperatura (8, 10, 12, 13, 14, 15, 16 e 17), sensores de pressão (11, 18 e 19), fornos (3, 4 e 5), vaso de carga (1), bomba de pistão (2) e um agitador mecânico (9).

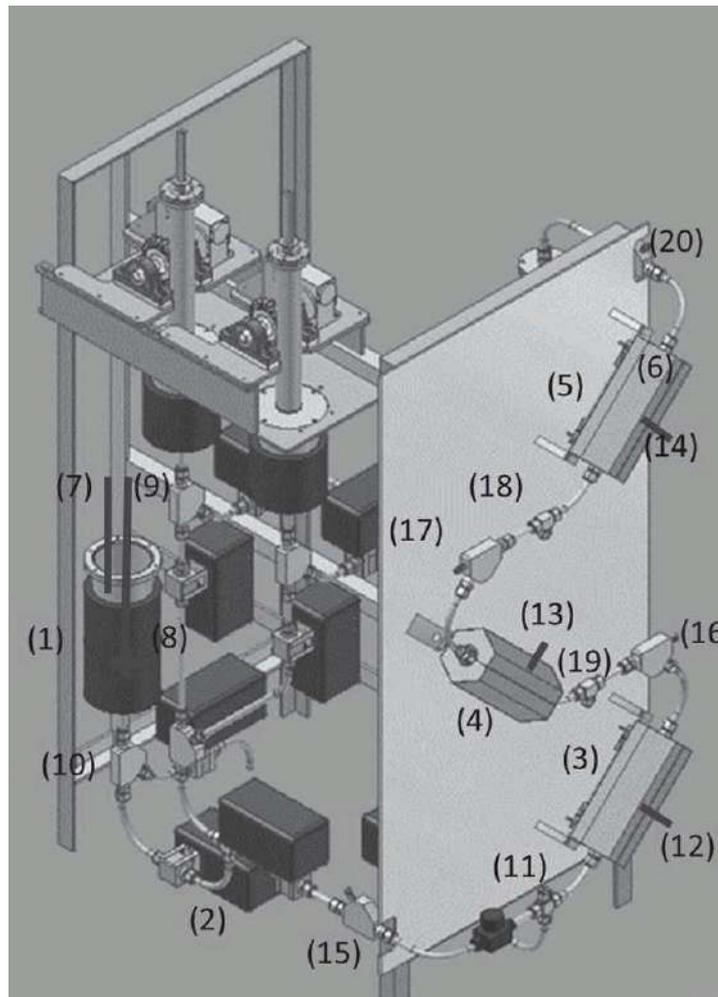


Figura 12. Esquema da UIC.

Cada forno é constituído por duas resistências elétricas de 6000 W, apresentadas na Figura 13, alimentadas em 220 V e podendo ser aquecidas até 700°C.



Figura 13. Par de resistências de um forno.

Dentro dos fornos, há um sistema de encaixe (Figura 14), onde tubos de aço inox (seção de reação) são fixados à linha e aquecidos durante o ensaio. O encaixe se dá através de peças de inox e uma anilha composta por folhas de aço carbono e grafite para a vedação. São nesses tubos que é esperado a deposição de coque.



Figura 14. Composição do sistema de encaixe dos tubos

Toda a unidade é controlada por um programa supervisor baseado em LabView customizado para ela (Figuras 15 e 16). Todos os comandos de mudança de temperatura dos fornos, abertura e fechamento de válvulas e regulagem da potência aplicada às resistências, são realizados através do programa. Sendo possível também visualizar todas as variações de pressão e temperatura em diversos pontos do sistema, conforme apresentado na Figura 15. Essas variações são registradas em forma de gráficos que são acompanhados em tempo real.

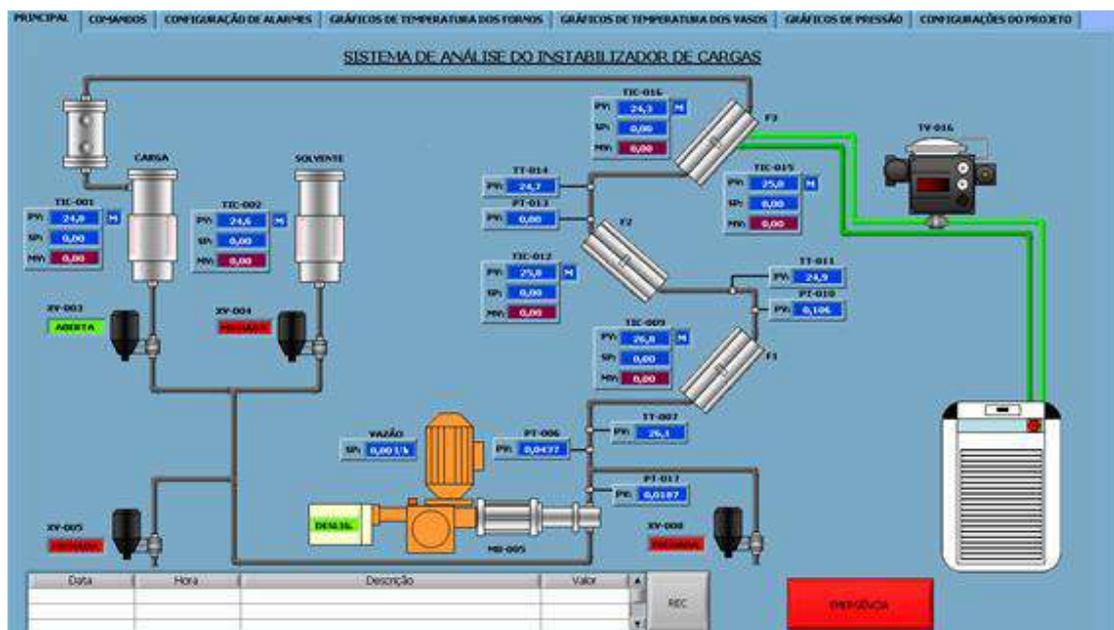


Figura 15. Imagem do programa customizado.

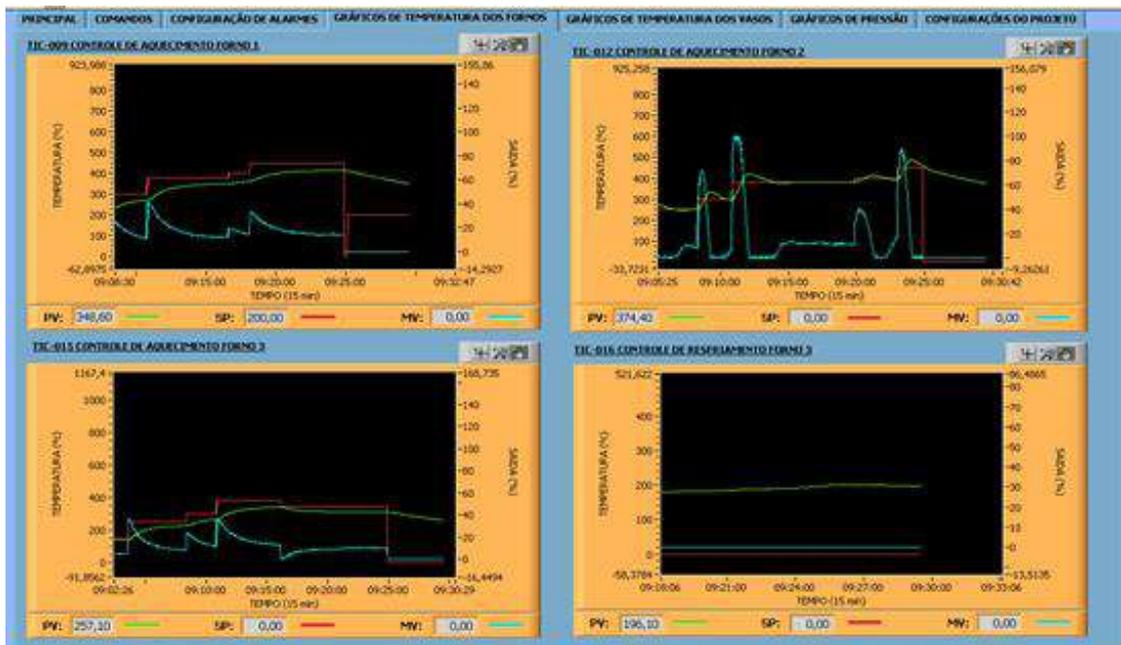


Figura 16. Imagem dos gráficos gerados.

O único parâmetro que não pode ser alterado através da interface desenvolvida é a vazão da bomba, sendo alterada manualmente por uma pequena alavanca, localizada na própria bomba.

3.2. PROCEDIMENTOS

Foram desenvolvidos procedimentos específicos referentes à realização do ensaio. Como se trata de uma metodologia nova, todos os procedimentos foram criados e ajustados para a obtenção de condições ótimas de ensaio e uma replicabilidade representativa.

→ Pesagem pré-ensaio

Antes do início do ensaio, pesa-se individualmente os tubos que serão colocados nos fornos, para que após a corrida, seja possível quantificar uma possível deposição de sólidos. Armazena-se o RV a ser utilizado em latas de metal de 3,5 litros, que são previamente pesadas para a obtenção da quantidade de carga vertida no vaso.

→ Aquecimento da linha

Para evitar que haja um resfriamento brusco e subsequente entupimento das tubulações pelo RV, durante o início do ensaio circula-se gasóleo pesado (GOP).

Neste momento, os fornos e o vaso de carga são aquecidos a 220°C. Aquece-se também as fitas resistivas que cobrem todas as tubulações e a “cabeça” da bomba (temperatura nominal das fitas do vaso de carga até a bomba é de aproximadamente 120°C), auxiliando a manutenção da temperatura do fluido.

O parâmetro escolhido para definir o término do aquecimento das linhas e a substituição do GOP por RV é a estabilização da temperatura nos sensores de temperatura presentes ao longo do protótipo próxima ou superior a 100°C.

→ Início do ensaio (corrida)

Depois que a linha já está aquecida, esgota-se o GOP através de uma válvula e este é descartado. Com o esgotamento total do GOP, verte-se o RV a 150°C no vaso de carga. A lata contendo o residual de RV é reservada para pesagem após seu resfriamento.

Já com o RV sendo bombeado, configura-se todos os fornos com valores pré-estabelecidos. Nos ensaios, os valores são: Forno 01 em 500°C, Forno 02 em 630°C e Forno 03 em 500°C.

A vazão da bomba é averiguada manualmente. Na bomba existe um pequeno visor onde é possível ter uma noção do “*stroke*”, quanto maior “*stroke*”, maior a vazão. No entanto, a medição é realizada de uma forma mais precisa: utiliza-se um bécher previamente tarado, abre-se a válvula localizada a montante do vaso de carga. A coleta é realizada durante 30 segundos. O bécher contendo o RV é pesado e através da massa obtida de RV e do tempo de coleta é possível calcular a vazão.

$$\text{Vazão} \left(\frac{g}{h} \right) = (\text{Massa do bécher com RV} - \text{Massa do bécher vazio}) \times 120$$

Após 6 horas de ensaio, desligam-se todos os fornos e o RV processado é recolhido em uma lata previamente higienizada e reservada.

→ Limpeza pós-ensaio

Ao final do ensaio e após recolhimento do RV processado, adiciona-se novamente GOP no vaso de carga para resfriamento das linhas e início da remoção de parte do RV remanescente no sistema. Isso evita que o RV remanescente solidifique nas linhas, dificultando sua remoção.

O uso do GOP foi escolhido por ele apresentar elevado ponto de ebulição, evitando emissões intensas de vapores e, além disso, ele é fluido em temperaturas pouco acima da temperatura ambiente.

O GOP é bombeado até a temperatura do protótipo diminuir para cerca de 100°C, neste momento ele é esgotado do sistema e substituído por d-limoneno. O d-limoneno apresenta alta solubilização do RV, com isso promove uma melhor limpeza do sistema. Após esse procedimento, o ensaio é considerado concluído.

→ Pesagens pós-ensaio

Os tubos utilizados em cada forno são desmontados, limpos com tolueno, secos e pesados para averiguação de deposição de sólidos. O recipiente que foi reservado contendo o RV remanescente também é pesado para obtenção da quantidade total de RV utilizado no ensaio.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

Para a caracterização do produto dos ensaios, foram utilizadas duas técnicas: Termogravimetria (ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.1. TERMOGRAVIMETRIA (ATG)

O ensaio de termogravimetria foi realizado de acordo com a ASTM D6370, no aparelho modelo SDTQ 600, da TA Instruments. Este ensaio foi realizado para medir a variação de massa da amostra em função da temperatura imposta ao material analisado. O equipamento é composto por uma balança que mede a massa da amostra do início ao fim do ensaio. O ensaio começa com uma atmosfera inerte (atmosfera de N₂) imposta à amostra. A temperatura é elevada gradualmente e a partir de 700°C, a atmosfera do ensaio torna-se oxidante pela adição de ar atmosférico.

3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi realizado utilizando o aparelho de microscopia eletrônica TM 3000 e o EDS modelo SwiftED3000, ambos da Hitachi. No ensaio, o equipamento emite um feixe de elétrons sobre a amostra e através de um detector presente também no equipamento, possibilita assim, fazer uma varredura da superfície amostral avaliando a sua composição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para obtenção dos resultados, foram utilizados dois resíduos de vácuo diferentes e um resíduo asfáltico. O primeiro denominado de RV A, proveniente do refino do petróleo mais leve extraído do pré-sal, que não promove deposição severa nos tubos, e o segundo, RV B, proveniente do refino do petróleo extraído *onshore* no nordeste brasileiro, que promove deposição mediana nos tubos dos fornos e o resíduo asfáltico (RASf) que promove uma deposição severa.

O RASf foi escolhido para verificar a sensibilidade da UIC em relação à formação de coque. O RV no processo de refino pode ser enviado como carga para unidades de coqueamento retardado ou para unidades de desasfaltação que tem como produtos óleo pesado e RASf. O RASf é constituído majoritariamente por enormes aglomerados de anéis asfálticos (precursores de formação de coque), tendo uma maior tendência para produzir coque do que um RV quando estressado termicamente.

Houve formação de depósito sólido em todos os três tubos da UIC durante as corridas com os RV A, B e RASf (Figura 17). Porém, uma quantidade muito maior pode ser observada nos tubos utilizados no Forno 02, pelo fato de sua temperatura ser superior à dos outros dois fornos.



Figura 17. Imagem do sólido formado e depositado na parede do tubo do forno 2, da corrida 1 com RV A.

Os sólidos gerados têm aspecto visual de coque. Para uma melhor caracterização, foi escolhido o sólido formado na corrida 1 do RV A para ser submetido a ensaios de MEV (Figura 18) e ATG (Figura 19). A composição mássica obtida a partir da espectroscopia de energia dispersiva de raios X integrada ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-EDS) foi de aproximadamente 96,8% de carbono como apresentada na Tabela 3.

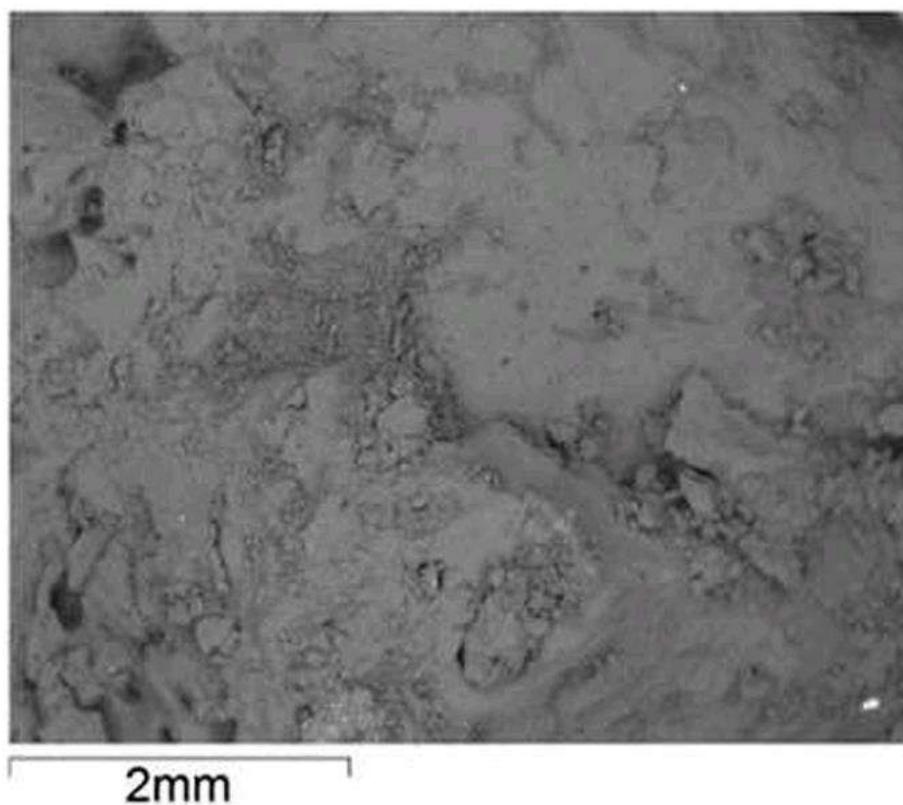


Figura 18. Imagem do sólido analisado por MEV.

Tabela 3. Composição do sólido depositado na parede dos tubos na corrida 1 do RV A por MEV-EDS.

Elementos	% (m/m)	% atômico
Carbono	96,6	97,8
Oxigênio	2,4	1,8
Enxofre	1,0	0,4

Observa-se pelos resultados obtidos na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) que o material sólido é constituído majoritariamente de carbono, indicando que o

material é coque. Para ratificar estes resultados, esta amostra também foi avaliada por análise termogravimétrica (ATG). O perfil de perda de massa do sólido é apresentado na Figura 19.

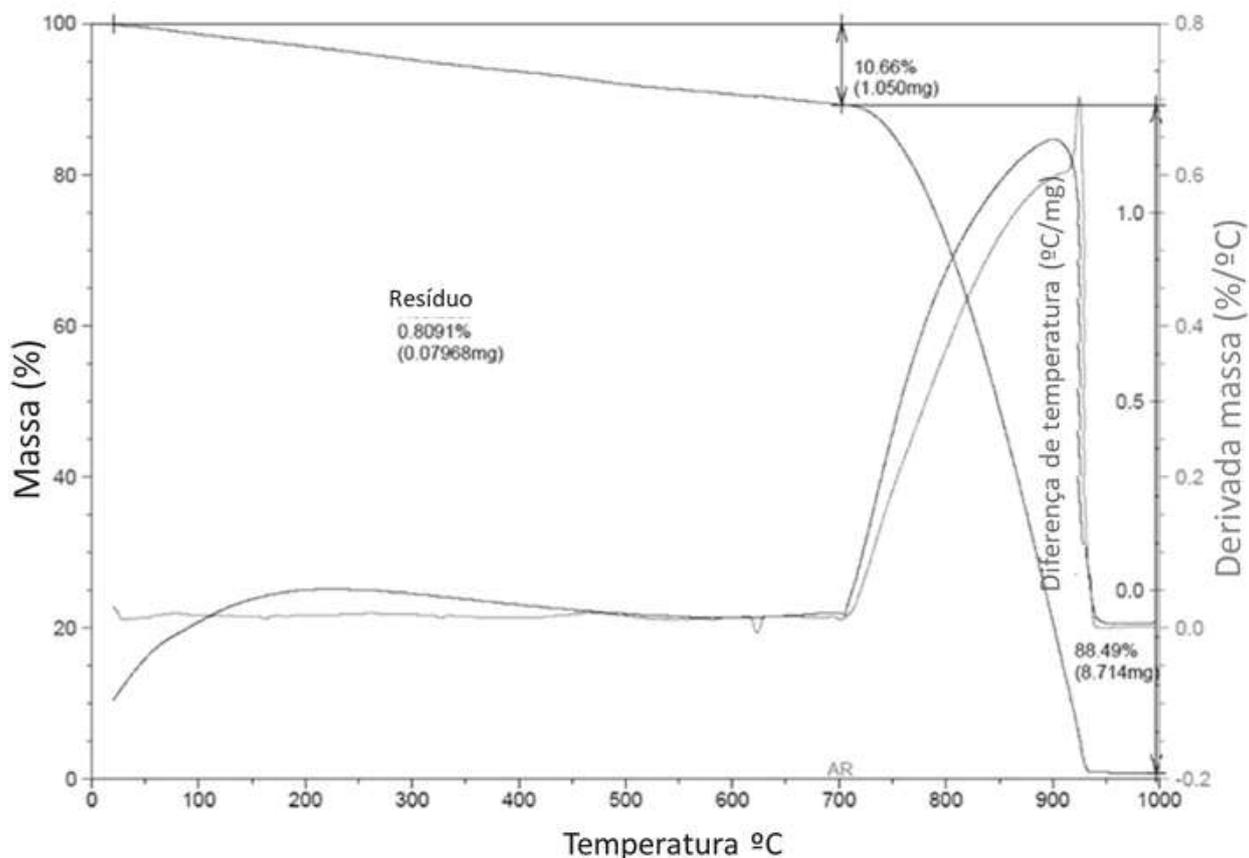


Figura 19. Perfil de perda de massa por ATG.

Observa-se pelo perfil que a amostra apresenta uma pequena perda de massa quando é aquecida sob atmosfera inerte até 700°C. Após atingir essa temperatura, com a inserção do ar, cerca de 90% da massa da amostra é perdida devido a queima do material. Este perfil de perda de massa é compatível com amostras de coque.

Para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios realizados na UIC, o RV A foi submetido a várias corridas empregando vazões próximas a 1000 gramas por hora. Os resultados estão exibidos na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das réplicas na UIC com RV A.

RV A	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4
Vazão (g/h)	1087	948	922	911
Massa total de RV (g)	1440	1410	1131	1256
Massa de material depositado nos tubos (g)	14,3	15,3	15,1	13,2
Teor de material depositado nos tubos g/kg de RV	0,010	0,011	0,013	0,011

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que a massa de material depositada nos tubos é reprodutível. Outra avaliação feita foi o desvio padrão dos resultados do teor de material depositado nos tubos g/kg de RV que é de 0,00125 g.

A amostra RV B foi avaliada na UIC empregando as mesmas condições. Os resultados estão exibidos na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados das réplicas na UIC com RV B.

RV B	Corrida 1	Corrida 2
Vazão (g/h)	882	828
Massa total de RV (g)	1112,5	1480
Massa de material depositado nos tubos (g)	21,8	20,7
Teor de material depositado nos tubos g/kg de RV	0,019	0,014

Observa-se pela Tabela 5 que os resultados foram similares, não apresentando variação significativa entre os ensaios. O desvio padrão dos resultados do teor de material depositado nos tubos g/kg de RV B é de 0,0035 g/kg.

Para se avaliar a confiabilidade da UIC em relação à formação de depósito esperada para uma determinada carga foi utilizado um RASF e uma duplicata de corridas foi realizada. O RASF é uma corrente mais rica em material precursor de coque do que o RV, pois, conforme mencionado anteriormente, é proveniente do processo de desasfaltação, onde o RV é submetido à extração à solvente (propano ou GLP), sendo produzido óleo desasfaltado e RASF. Os resultados estão reportados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados das réplicas na UIC com RASF.

RASF	Corrida 1	Corrida 2
Vazão (g/h)	1002	990
Massa total de RASF (g)	1753	1460
Massa de material sólido formado (g)	95,9	68,0
Teor de material sólido formado g/kg de RASF	0,055	0,047

Pelos resultados apresentados na Tabela 6, observa-se que a quantidade de material depositado nos tubos foi bem maior que a quantidade depositada nos tubos nas corridas contendo RV. Embora as massas depositadas nos tubos sejam diferentes nas duas corridas, os teores de material depositado nos tubos g/kg de RASF foram similares. O desvio padrão dos resultados de teor de material sólido formado é de 0,0056 g/kg.

Com base nos resultados obtidos na UIC considera-se que a tendência à deposição de coque entre as amostras estudadas foi:

$$\text{RASF} > \text{RV B} > \text{RV A}$$

Essa era a tendência esperada, visto que o RV A provém do processo de refino de um petróleo leve ($^{\circ}\text{API} \sim 33$), o RV B do processo de um petróleo mais pesado ($^{\circ}\text{API} \sim 19$) e o RASF sendo proveniente do processo de desasfaltação, contendo teores maiores de aromáticos.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho conseguiu atingir os objetivos definidos, sendo possível estabelecer uma metodologia de ensaio na UIC para analisar cargas típicas de Unidade de Coqueamento Retardado, permitindo estabelecer uma correlação com a propensão à formação de coque nas tubulações das unidades de coqueamento retardado.

De acordo com os resultados obtidos das análises de ATG e MEV-EDS, o depósito formado é coque. Além disso, os ensaios da UIC foram reproduzíveis, ao aplicar as mesmas temperaturas e vazões na mesma ordem de grandeza, pois geraram teores de material depositado nos tubos g/kg de carga similares.

A partir dos resultados obtidos na UIC ficou evidenciado que é possível classificar as cargas em relação à tendência de formação de coque empregando condições similares as usadas no processo de coqueamento retardado. A UIC é, portanto, uma nova ferramenta para avaliar a formação e deposição de coque, que pode contribuir para o aumento da vida útil de equipamentos, aumentando o tempo de campanha e reduzindo riscos de acidentes nas refinarias.

Para trabalhos futuros sugere-se a aplicação da metodologia desenvolvida para avaliação de efeito do uso de aditivos anti-incrustantes/depositantes (*antifouling*), efeitos da presença de compostos inorgânicos (sódio, ferro e silício, por exemplo) e avaliação do comportamento de *blends* de cargas diversas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP, *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Dezembro*, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2021/12-2021-boletim.pdf>>. Acessado em 09 de Julho de 2022.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. *Processamento de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BRASIL. Portaria n. 9, de 21 de Janeiro de 2000. Regulamento Técnico de Reservas de Petróleo e Gás Natural, ANP nº001/2000. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 de Janeiro de 2000. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/2000/janeiro&item=panp2000>>. Acessado em 15 de Maio de 2022.

CALDAS, J. N. *Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Flocculação dos Asfaltenos*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997.

CAMARGO, M.; KOBAYASHI, M.; CARVALHO, M. F. H. *Produção de Coque de Petróleo e sua Estratégia de Negociação*. XIII SIMPEP, Bauru, SP, Brasil, 2006.

CARREGOSA, J. C. *Avaliação da alteração molecular na composição química do petróleo nos estágios iniciais de contato com ambientes aquáticos*. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2019.

D'ALMEIDA, A. L. – *Indústria do Petróleo no Brasil e no Mundo: Formação, Desenvolvimento e Ambiente Atual*. São Paulo, 1ª ed., Blucher, 2015.

DEMIRBAS, A. *Physical and Chemical Characterizations of Asphaltenes from Different Sources*. Petroleum Science and Technology. v. 20, p. 485 – 492, 2002.

DERAKHSHESH, M. *Effects of Asphaltene Stability on Fouling at Delayed Coking Process Furnace Conditions*. Energy and Fuels. v. 27, p. 1856 – 1864, 2013.

EATON, P.; GRAY, M. *Refinery Furnace Fouling*. AIChE Spring National Meeting, 2008.

ELLIS P. J.; PAUL C. A. *Tutorial: Delayed Coking Fundamentals*, Proceedings of AIChE Spring Meeting, New Orleans, LA, p. 1–20, 1998.

FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M. S.; LOUREIRO, A. R.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M., POPPI, R. J. *Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration*. Fuel, v. 116, p. 123-130, 2014.

FINK, J. K. *Guide to the Practical Use of Chemicals in Refineries and Pipelines*. 1st ed. Gulf Professional Publishing, 2016.

GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; KLERK, A.; KAISER, M. J.; *Petroleum Refining: Technology, Economics and Markets*. 6th ed. CRC Press, 2019.

GAUTO, M. A.; APOLUCENO, A. M.; AMARAL, M. C.; AURÍQUIO, P. C.; *Petróleo e Gás: Princípios de Exploração, Produção e Refino*. Porto Alegre: 1^a ed., Bookman Editora, 2016. p. 25-26.

JAKOB, R. R. *Coke Quality and How to Make it. Hydrocarbon Processing*. v.50, n.9, p. 132-136, 1971.

KHAN, Z. H.; AL-ASSI, S. H.; MADOUH, H. A.; AL-MUHAREB, E. *Compositional Analysis of a Vacuum Residue*. Fuel Sci. Technol. Int'L. 12, p. 1413-1422, 1994.

MEYERS, R. A.; *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3rd ed. New York, Mc Graw Hill Co., 2004.

MUÑOZ J.; AGUILAR R., CASTAÑEDA L.; ANCHEYTA J. *Comparison of Correlations for Estimating Product Yields from Delayed Coking* – Energy and Fuels, 27, p. 7179-7190, 2013.

NEGIN, K. M.; VAN TINE, F. M. *FW/UOP Visbreaking Process*. In: Meyers, R. A. (Ed). Handbook of Petroleum Refining Processes. New York: McGraw-Hill; 2004, p. 12.91 – 12.102.

RADMANESH, R.; CHAN, E.; GRAY, M. R. *Modeling of Mass Transfer and Thermal Cracking during the Coking of Athabasca Residues*. Chemical Engineering Science. v.63, p. 1683-1691, 2008.

RAMIREZ, M. R. H. *Estudo do processo de craqueamento térmico de frações residuais do petróleo*. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2009.

SAWARKAR, A. N.; PANDIT, A. B.; SAMANT, S. D.; JOSHI, J. B. *Petroleum Residue Upgradation via Dekayed Coking: A Review*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. v.85, p. 1-20, 2007.

SOUZA, B. M. *Estudo Cinético do Craqueamento Térmico de Frações Residuais de Petróleo*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola de Química, 2013.

SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*. 1st ed, New York, USA: John Wiley & Sons, 2001. 474 p.

SPEIGHT, J. G. *Fouling in Refineries*, Gulf Publishing, 1st ed., 2015.520 p.

SWAIN, E. J. *Petroleum Coke Production from US Refineries will increase*. *Oil & Gas Journal*, nov 3, 2003, 101, 42, ABI/INFORM Global, p. 54.

WATKINSON, A. P.; WILSON, D. I. *Chemical Reaction Fouling: A Review*. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 14, p. 361-374, 1997.

WIEHE, I. A. *A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v.32, p 2447 – 2454, 1993.

YAMANISHI, E. *Simulação, Análise e Otimização das Colunas Atmosféricas e Debutanadora da Unidade de Destilação de Refino de Petróleo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007.

YAN, T. Y. *Characterization of Visbreaker Feeds*. *Fuel*. v. 69, p.1062-1064, 1990.