

PROCESSO DE INCRUSTAÇÃO POR COQUE NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO: UMA REVISÃO.

Clovis Bombardelli (*)

cb_kxt@hotmail.com

Leila Denise Fiorentin (*)

leiladeniseff@hotmail.com

Cesar Otaviano Ribeiro Negrão (*)

negrão@cefetpr.br

Almabrouk Mansour Abogderah ()**

mabruk@unioeste.br

Admilson Teixeira Franco (*)

admilson@cefetpr.br

(*) Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM
Av. 7 de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba / Pr

(**) Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Campus de Toledo / Pr
Rua da Faculdade, 2550 – CEP 85903-000 – Toledo / Pr

Resumo. O processamento das frações pesadas do petróleo é realizado sob vácuo intenso com o objetivo de diminuir as reações de decomposição térmica, a qual gera coque e provoca danos aos equipamentos pela formação de incrustação. Com a tendência de se processar petróleos cada vez mais pesados o problema assume maior importância, pois implica em aumentos nas temperaturas do processamento e exige novos estudos para conhecer melhor o processo de formação de coque e reduzir os impactos negativos que advêm quando isto ocorre. Na destilação a vácuo, este problema é mais crítico na região de gasóleo residual, pois provoca entupimentos nos circuitos de recirculação e atomização. Nos trocadores de calor, a incrustação provoca entupimentos generalizados e queda na performance. Ambos casos têm sérias implicações ambientais e econômicas. Este estudo tem o objetivo de realizar uma revisão dos principais artigos e dos aspectos relacionados com a formação de incrustação por coque.

Palavras chaves: Incrustação, Coque, Carbonização, Asfaltenos, Petróleo.

1. Introdução

A incrustação é um problema muito sério para a indústria porque causa prejuízos devido à queda de produtividade e ao tempo despendido em operações de limpeza do equipamento. A incrustação causada durante o processamento do petróleo é um assunto estudado com maior interesse recentemente, principalmente nos últimos 20 anos. Isto ocorre devido ao fato das indústrias petrolíferas estarem processando petróleos cada vez mais densos, os quais apresentam maiores teores de compostos de alta massa molecular e tendem a produzir uma quantidade cada vez maior de resíduos pesados. A tentativa de aproveitar melhor os resíduos pesados aumenta os problemas de incrustação.

O processamento das frações pesadas do petróleo é dificultado pelo fenômeno da incrustação formada pelo coque, originado na decomposição térmica que ocorre devido às altas temperaturas necessárias ao processo. A destilação a vácuo tem sido empregada para diminuir as conseqüências indesejáveis das incrustações, mas mesmo assim, o limite viável da temperatura para esta operação é normalmente limitado a 380°C. As regiões mais sensíveis a este problema ficam situadas nas partes mais quentes da torre de destilação, onde se destaca a região do gasóleo residual, a qual aparentemente é a região mais crítica, porque o coque provoca entupimentos do sistema de recirculação do gasóleo e conseqüentemente, diminui a eficiência na produção de gasóleo. Um possível aumento na temperatura permitiria ganhos de produtividade em gasóleo, tornando o processo mais econômico e competitivo, desde que fossem resolvidos os problemas de incrustação advindos com este procedimento.

O objetivo principal da revisão sobre a incrustação reside no interesse de modelar o fenômeno da incrustação junto aos equipamentos de destilação a vácuo do petróleo. Em relação a este aspecto, a tarefa mostrou-se bastante árdua, pois não existe uma compilação prévia adequada em trabalhos da área e nenhuma literatura específica para o caso da destilação a vácuo foi encontrada. Entretanto, existe vasta literatura sobre o processo de formação de coque a partir de frações pesadas de petróleo, tanto para o coque desejável quanto ao indesejável, e embora o conteúdo seja especulativo

e ainda insatisfatório quanto ao fenômeno da incrustação, pode ser usado como base para esta revisão e aos estudos posteriores.

Os modelos matemáticos relacionados com a incrustação dependem de constantes difíceis de serem determinadas sem o conhecimento prévio do processo de incruste, e os modelos associados a reações químicas dependem das constantes de cinéticas juntamente com os fatores mecânicos que facilitam ou dificultam os processos de incrustação (Fiorentin et al., 2004). O levantamento das constantes de cinética envolve a necessidade de laboratórios suficientemente equipados e implicam em procedimentos de análise nem sempre de fácil realização, além das questões de adequação dos experimentos às condições de escala do processo da destilação a vácuo.

Assim, procurou-se neste trabalho, focar basicamente de forma cronológica os trabalhos mais importantes envolvendo as principais causas da formação do coque, os fenômenos físicos e químicos pertinentes, as teorias básicas e os procedimentos de análise e controle existentes.

2. O petróleo e seu processamento

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, onde predomina a presença de hidrocarbonetos. Além da complexidade de sua composição, não existem dois petróleos idênticos, e essas diferenças influenciam de forma decisiva o seu aproveitamento quanto aos rendimentos e qualidades de seus produtos.

É impossível classificar um petróleo por todas as suas substâncias constituintes. Para facilitar esta tarefa, as diversas substâncias que existem no petróleo são enquadradas em classes químicas de acordo com suas propriedades físicas e químicas. A fração inorgânica constitui uma mistura de sais minerais dissolvidos no petróleo, os quais devem ser retirados antes do refino, para evitar problemas maiores com a incrustação. Entre as substâncias orgânicas, ocorrem as classes de hidrocarbonetos, as resinas e os asfaltenos.

Os hidrocarbonetos são os compostos orgânicos formados simplesmente por carbono e hidrogênio, com massa molecular bastante variável, desde baixos valores (*leves*) até massas moleculares significativamente altas (*pesados*), também designados pelo termo *óleos* e representam a fração apolar do petróleo (McCain Jr., 1990). Os hidrocarbonetos podem ser de cadeia carbônica aberta, os quais recebem o nome genérico de *parafinas*; de cadeia cíclica saturada, que recebem o nome genérico de *naftas*, ou de cadeia cíclica aromática, que recebem o nome genérico de *aromáticos*. Os diferentes teores entre estas subclasses de hidrocarbonetos caracterizam o tipo de petróleo em: parafínico, naftênico ou aromático.

As demais substâncias, de natureza orgânica, existentes no petróleo constituem as *resinas* e os *asfaltenos*. Ambas representam a fração polar do petróleo (McCain Jr., 1990). Os asfaltenos e as resinas são moléculas grandes, formadas por carbono, hidrogênio e outros elementos, entre eles, o enxofre, o oxigênio e o nitrogênio. As estruturas básicas dos asfaltenos e das resinas são similares, e podem ser obtidas da oxidação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. As resinas também podem ser convertidas em asfaltenos por oxidação. A redução das resinas e asfaltenos pelo hidrogênio resulta nos produtos: hidrocarbonetos pesados, gás sulfídrico e água. Há, entretanto, algumas diferenças importantes. As resinas se dissolvem rapidamente no petróleo enquanto que os asfaltenos não se dissolvem, mas formam suspensões coloidais (Pfeiffer e Saal, 1940). Os asfaltenos puros são sólidos, não voláteis, enquanto que as resinas são líquidas e são tão voláteis quanto os hidrocarbonetos de mesma massa molecular. Quando o petróleo é fracionado por destilação, as resinas se distribuem em todas as frações de acordo com a volatilidade conferindo cor à fração, enquanto que os asfaltenos permanecem no produto de fundo. Os teores de resinas e asfaltenos conferem a cor característica de cada petróleo (McCain Jr., 1990). Por definição, os asfaltenos compõem uma classe de solubilidade, que é precipitada do petróleo e de suas frações pesadas pela adição de um excesso de hidrocarbonetos líquidos parafínicos (Girdler, 1965; Speight, 1991). A fração solúvel, contendo todos os óleos e as resinas, recebe o nome genérico de *maltenos* (Savage et al., 1985) ou *petrolenos* (ASTM D-4124). As massas moleculares dos asfaltenos são variáveis (Speight, 1991) e têm a tendência de se associar sempre que dissolvidos em solventes não-polares (Speight, 1999).

A estabilidade e o grau de dispersão entre as frações polar e apolar depende da composição química do petróleo (Kawanaka et al, 1991). A taxa polar/apolar e a taxa leves/pesados são os fatores responsáveis pela estabilidade das misturas e frações do petróleo (Mansoori, 1997).

O aproveitamento do petróleo ocorre pelo seu fracionamento, o qual é feito através de destilação. Os teores de compostos pesados irão determinar as quantidades de resíduos resultantes desta etapa. O processamento destes resíduos constitui a parte mais problemática da indústria de refino pela facilidade com que este produto sofre decomposição térmica e pela relativa facilidade com que o mesmo produz coque. O problema da incrustação é devido à deposição que ocorre quando resíduos pesados de petróleo são aquecidos, misturados ou pirolizados em processos de viscorredução ou na destilação a vácuo (Schabron et al., 2001b). As frações leves do petróleo são facilmente destiláveis enquanto que as frações pesadas sofrem decomposição térmica antes de volatilizarem, se transformando, parte em produtos mais voláteis, e parte em coque, que provoca incrustação e entupimentos nos equipamentos. Este fato tem levado a muitos estudos e pesquisas para determinar os mecanismos responsáveis pelo fenômeno, principalmente para determinar as constantes de cinética das reações e quais as melhores composições de resíduos de petróleo para se obter o coque siderúrgico, usado na indústria siderúrgica, e o coque para emprego industrial destinado à fabricação de grafite, largamente utilizada na indústria de alumínio e indústrias eletroquímicas, (Martinez-Escandell et al., 1999). Por outro lado, estes mesmos estudos podem ser usados para prevenir e diminuir a influência deste fenômeno nos processos onde não se deseja a formação do coque.

Os modelos de incrustação pesquisados na literatura podem ser aplicados a casos de incrustação por coque (Paterson et al., 1988), mas não se aplicam aos equipamentos de destilação e quando envolvem reações químicas, requerem a determinação da cinética das reações envolvidas. Para o caso da incrustação por coque existem grandes dificuldades de se conseguir este objetivo. A dificuldade em determinar estas constantes se deve ao fato de existir inúmeras reações ocorrendo em paralelo, simultaneamente com reações acopladas.

Considerando que o petróleo está se tornando escasso e que o obtido atualmente é mais pesado em relação aos petróleos obtidos num passado não muito distante, percebe-se facilmente a tendência da indústria petrolífera processar petróleos cada vez mais pesados (Andersen e Speight, 1999). Justifica-se assim, a preocupação com a incrustação, pois esta tende a aumentar na mesma proporção com que se reduz a qualidade do petróleo.

3. O processo de coqueificação

O coque é definido operacionalmente na indústria petrolífera como um material carbonáceo insolúvel em solventes aromáticos como benzeno ou tolueno (Rahmani et al., 2003). O processo de formação de coque ocorre com substâncias orgânicas de alta massa molecular quando submetidas a condições enérgicas muito severas. Os resíduos de petróleo começam a sofrer decomposição já a partir de 340°C (Schabron et al., 2001b). Entretanto, o aparecimento do coque só ocorre após um tempo que é chamado tempo de indução, o qual varia conforme a severidade da situação. (Savage et al., 1985). As reações envolvidas podem ser consideradas similares às reações de craqueamento térmico (Abadie, 1997).

O craqueamento térmico de resíduo de vácuo na presença de substâncias doadoras de hidrogênio, no caso a tetralina, um composto derivado do naftaleno parcialmente hidrogenado (Carlson et al., 1958) e posteriormente frações aromáticas hidrogenadas (Langer et al., 1961), fornece produtos de melhor qualidade com geração de coque muito pequena quando comparada aos resultados de um craqueamento térmico simples. Este fato mostra a dependência da formação do coque com a presença de hidrogênio facilmente transferível, o qual pode ser encontrado na fração maltenos sob a forma de naftas.

Em 1966, Levinter et al. (1966) postularam que o coque é produzido como um subproduto da decomposição térmica de uma seqüência de polimerização/condensação a qual ocorre conforme mostra a Fig. 1. Na Figura 1, os *óleos*, compreendendo todas as classes de hidrocarbonetos, solúveis em n-heptano (HS = heptano solúveis) tendem a se converter progressivamente em *resinas*, também solúveis em heptano, e estas, na seqüência convertem-se em *asfaltenos*, classe considerada heptano insolúvel e tolueno solúvel (HITS). Com o progresso da reação, os asfaltenos vão se convertendo em *carbenos*, que constituem a fase inicial do coque e posteriormente ao coque com características de grafite, denominados de *carbóides*. Os *carbenos* são os materiais carbonáceos considerados solúveis em quinolina ou tetracloreto de carbono (TIQS = tolueno insolúveis, quinolina solúveis), enquanto que os carbóides são insolúveis na quinolina (QI).



Figura 1 –Seqüência esquemática proposta para a decomposição do petróleo (Levinter et al., 1966)

Muitos outros pesquisadores (Magaril et al., 1968; Takatsuka et al., 1989a), realizaram trabalhos semelhantes e verificaram a existência de um período de indução, não previsto pelo modelo acima. Magaril et al., (1968) ainda postularam que o coque é formado devido à separação de fase entre asfaltenos e maltenos, mas apresentaram dados que levam a cinética de ordem zero, quando em termólises, se esperam reações de primeira ordem (Wiehe, 1993). Outros pesquisadores (Yan, 1987; Sosnowski e Turner, 1980; Takatsuka et al., 1989b) também apresentaram um mecanismo onde o coque resultava de uma separação de fase entre maltenos e asfaltenos, mas não incluíam nenhum modelo de cinética ou negligenciavam dados para estes modelos.

Savage et al. (1985), realizando experimentos concentrados apenas em asfaltenos separados de resíduos pesados, verificaram períodos de indução variáveis com as temperaturas de reação, e que se tornavam nulos quando a temperatura chegava próximo de 450°C.

Nas reações realizadas por Savage et al., (1988), observa-se aparente cinética de primeira ordem no desaparecimento dos asfaltenos resultando em produtos como: gases, maltenos, asfaltenos residuais e coque. As reações de craqueamento ocorreram em experimentos laboratoriais, onde os asfaltenos foram submetidos a temperaturas de 350°C, 400°C e 450°C, por tempos de até 120 minutos, na forma pura e na forma misturada com tolueno ou tetralina, de onde se pode concluir sobre a influência do meio sobre o período de indução. As reações dos asfaltenos puros e na presença de tolueno mostraram uma constante de cinética entre 0,025 e 0,030 min⁻¹, enquanto que a cinética para as reações em tetralina mostrou uma constante aproximada de 0,008 min⁻¹. As mesmas reações também foram executadas na presença de hidrogênio. Os resultados foram praticamente isentos de coque, e as reações em tolueno e tetralina apresentaram praticamente a mesma constante de cinética aproximada de 0,008 min⁻¹. A pirólise dos asfaltenos em tetralina e a hidropirólise em tolueno levam a taxas menores de produção de coque e períodos de indução maiores que a pirólise dos asfaltenos puros, onde os asfaltenos devem se comportar como doadores de hidrogênio (Savage et al., 1988). Aqui mais uma vez fica demonstrada a influência do hidrogênio e que a presença de substâncias doadoras de hidrogênio na fração maltenos irá determinar o período de indução para o aparecimento do coque.

Wiehe (1992) seguindo os passos de Savage et al. (1988), usando cromatografia, fracionou amostras de resíduos de vácuo em suas classes básicas, *óleos, resinas e asfaltenos*, e submeteu-nas, separadamente, a reação de craqueamento a 400°C pelo período de 1 hora. Os resultados apresentados pelos experimentos estão mostrados nas tabelas 1, 2 e 3.

A Tabela 1 mostra a composição do resíduo escolhido para a experimentação e a Tabela 2 mostra a composição do mesmo resíduo após a reação de craqueamento térmico realizado à 400°C durante 60 minutos. As frações da Tabela 3 foram separadas a partir da amostra de resíduo, cuja composição é apresentada na Tabela 1, usando-se cromatografia líquida. Os resultados apresentados foram obtidos após submeter cada uma das frações separadamente ao processo de decomposição térmica a 400°C durante 60 minutos. As tabelas mostram ainda a composição elementar das frações envolvidas e a massa molecular média (MM) de cada fração, medida em orto-diclorobenzeno a 130°C.

Tabela 1 – Análise elementar do resíduo antes da reação de craqueamento (Wiehe, 1992)

Fração	% massa	% C	% H	H/C	% S	% N	MM ¹
Saturados	18,0	85,25	12,53	1,75	2,18	0,08	920
Aromáticos	17,0	83,77	10,10	1,44	5,04	0,11	613
Resinas	40,0	81,72	8,27	1,21	5,26	1,15	986
Asfaltenos	25,0	83,16	6,34	0,91	7,23	1,50	2980
Total	100,0	82,45	9,70	1,40	5,75	0,62	1040

¹ Massa molecular média medida em orto-diclorobenzeno a 130°C

Tabela 2 – Análise elementar do resíduo após 60 minutos de reação a 400°C (Wiehe, 1992)

Fração	% massa	% C	% H	H/C	% S	% N	MM ¹
Gases	1,5						
Voláteis	12,3						
Saturados	12,9	85,25	12,53	1,75	2,18	0,08	690
Aromáticos	25,8	83,77	10,10	1,44	5,04	0,11	470
Resinas	20,5	81,72	8,27	1,21	5,26	1,15	899
Asfaltenos	18,3	83,16	6,34	0,91	7,23	1,50	2009
Coque	8,7	82,19	5,54	0,80	7,63	1,78	
Total	100,0						

¹ Massa molecular média medida em orto-diclorobenzeno a 130°C

Tabela 3 – Análise elementar dos produtos da conversão térmica das frações após 60 minutos de reação a 400°C (Wiehe, 1992)

Fração		% massa	% C	% H	H/C	% S	% N	MM ¹
Saturados + Aromáticos	Voláteis	29,5						
	Saturados	32,1	85,59	12,50	1,74	1,79	0,00	694
	Aromáticos	38,4	83,95	10,59	1,50	4,17	0,00	345
	Resinas	19,4	83,06	9,01	1,29	5,32	0,00	839
Total		119,4						
Resinas	Voláteis	10,8						
	Saturados	5,7	84,36	12,03	1,70	2,77	0,17	670
	Aromáticos	30,8	81,60	9,99	1,46	4,78	0,12	442
	Resinas	30,6	82,01	8,44	1,23	4,60	2,18	804
	Asfaltenos	22,1	83,17	6,66	0,95	6,76	1,98	1841
Total		100,0						
Asfaltenos	Voláteis	10,4						
	Saturados	2,6	83,87	12,63	1,79	2,54	0,00	
	Aromáticos	14,2	81,79	10,36	1,51	4,92	0,00	422
	Resinas	12,4	81,60	8,05	1,18	6,68	0,90	622
	Asfaltenos	21,0	82,00	6,18	0,90	7,96	2,18	1557
	Coque	39,4	82,42	5,50	0,80	7,92	1,73	7525
Total		100,0						

¹ Massa molecular média medida em orto-diclorobenzeno a 130°C

Pelos dados apresentados percebe-se uma evidente diminuição da massa molecular média em todos os produtos, exceto o coque, mostrando que ocorre uma quebra das moléculas maiores gerando moléculas menores e mais voláteis, compensada pela condensação de uma parte, que tem a massa molecular aumentada de forma acentuada, a qual apresenta a menor relação H/C.

Outros detalhes devem ser observados. Todas as frações praticamente geram produtos que se enquadram nas classes vizinhas. Ou seja, os *saturados+aromáticos* ao se decomporem, geram como produtos, substâncias voláteis que saem do sistema, compensadas pela formação de substâncias aromáticas e resinas, permanecendo uma parte de saturados, mas de massa molecular menor que os saturados inicialmente existentes. As *resinas* por sua vez, geram substâncias voláteis, saturados, aromáticos e permanece uma parte de resinas remanescentes, também de menor massa molecular em relação às resinas iniciais e uma fração asfaltenos não existente no início da reação (Wiehe, 1992).

A Figura 2 apresenta de forma esquemática a seqüência de reações possíveis de acontecerem durante o processo de craqueamento, sugerida por Wiehe (1992), com a direção preferencial das reações e suas intensidades mostradas pela espessura da flecha. Os saturados são completamente convertidos em produtos voláteis, mas as resinas e os asfaltenos

tendem a deixar fragmentos de baixa volatilidade, que são mais aromáticos e menores em massa molecular e, os aromáticos formam aromáticos de maior massa molecular e resinas mais aromáticas por conversão direta. Esses fragmentos mais aromáticos são convertidos em um produto menos solúvel se por combinação tiverem maior massa molecular ou maior aromaticidade (coque). Enquanto alguns autores consideram as reações de craqueamento como sendo de polimerização (Takatsuka et al., 1989b) e outros consideram como reações de redução de massa molecular e aumento de aromaticidade (Savage et al., 1989), Wiehe (1992) admite o processo como sendo uma combinação de ambos, enfatizando o fato de que as reações de polimerização são na verdade um processo de oligomerização, onde a condensação pode envolver a combinação de 2 a 5 moléculas (Wiehe, 1992).

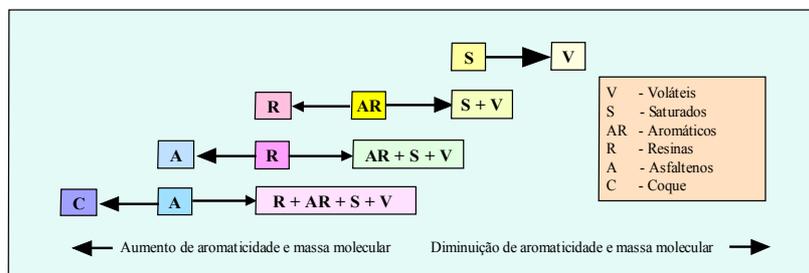


Figura 2 – Diagrama das reações na decomposição térmica (Wiehe, 1992).

Dividindo amostras de resíduo de vácuo nas suas duas classes principais, *asfaltenos* e *maltenos* e submetendo-as à reação de craqueamento a 400°C durante 60 minutos, Wiehe (1993) propõe um modelo de cinética baseado na separação das fases *maltenos-asfaltenos*. A Figura 3 mostra os resultados do craqueamento das frações asfaltenos isolados, maltenos isolados e do resíduo integral. Pela análise pode-se verificar que a fração asfaltenos inicia imediatamente a produção de coque, enquanto que a fração maltenos apresenta um período de indução aproximado de 90 minutos e o resíduo integral apresenta o período de indução de 45 minutos.

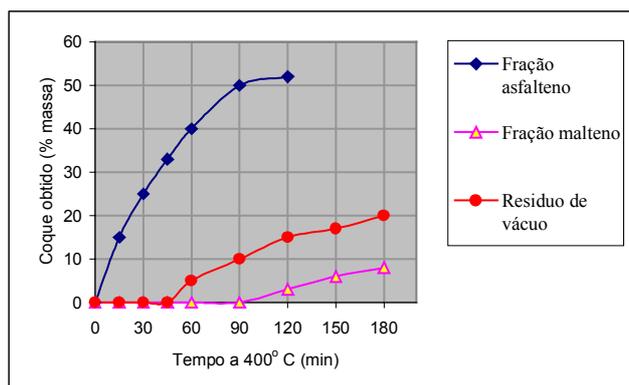
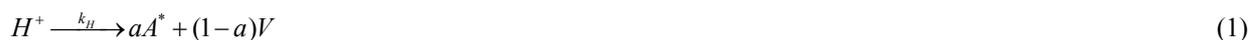


Figura 3 – Coque produzido por craqueamento térmico (Wiehe, 1993).

Se as reações de craqueamento dos maltenos e dos asfaltenos fossem paralelas, seria de esperar que no craqueamento do resíduo integral, o coque aparecesse desde o início da reação, com teores proporcionais à concentração de asfaltenos inicialmente presentes no resíduo (Wiehe, 1993).

O craqueamento da fração maltenos isolada mostrou outros resultados interessantes, apresentados na Figura 4. O decréscimo dos maltenos segue uma aparente cinética de primeira ordem, produzindo produtos voláteis e verificando-se inicialmente um aumento nos teores de asfaltenos até atingir um limite máximo, que coincide com o final do período de indução. O máximo de solubilidade dos asfaltenos nos maltenos é proporcional à quantidade total dos produtos heptano solúvel (Wiehe, 1993).

Para justificar este comportamento, Wiehe (1993) apresentou o modelo de cinética baseada em duas reações paralelas ocorrendo, representadas pelas Equações (1) e (2).



onde a , m e n são coeficientes estequiométricos, H^+ são os maltenos reagentes e A^+ são os asfaltenos reagentes. V são os voláteis, H^* maltenos produzidos, não voláteis e A^* são os núcleos asfáltênicos, todos produzidos durante o transcorrer da reação de decomposição térmica. k_H e k_A são respectivamente as constantes de cinética da conversão dos maltenos e dos asfaltenos. As duas reações ocorrem de forma paralela e ambas apresentam uma cinética aparente de primeira ordem. Durante o período de indução, ou seja, o período pré-coque, os asfaltenos reagentes produzem apenas produtos de baixa massa molecular. Enquanto os asfaltenos permanecem dissolvidos na fase *maltenos*, esta fase provê o

hidrogênio transferível de forma suficiente para completar os radicais livres formados pelo craqueamento, de tal forma que a recombinação dos núcleos asfáltênicos é menos freqüente. À medida que a reação prossegue, a concentração de asfaltenos continua a aumentar enquanto que a concentração dos maltenos diminui até o *limite de solubilidade dos asfaltenos em maltenos* ser alcançado.

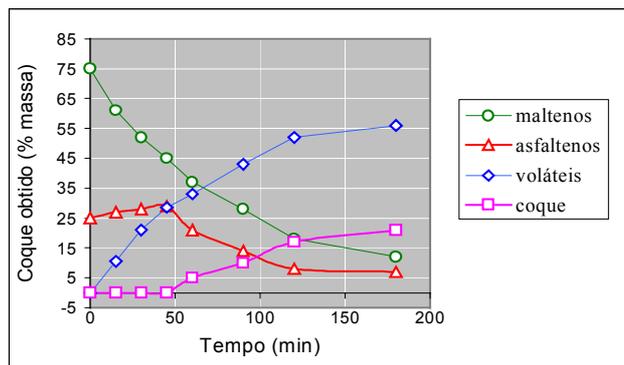


Figura 4 – Quantidade de coque obtida no craqueamento de resíduo de vácuo integral a 400°C (Wiehe, 1993).

Após atingir o limite de solubilidade A_{max}^* , definido pela Equação (3), toda fração asfaltenos em excesso separa-se do meio por precipitação, representada por A_{ex}^* na Equação (4). Os núcleos asfaltenos precipitados separam-se da fase *maltenos*, e constituem uma mistura empobrecida em hidrogênio transferível de forma que, se as reações de craqueamento continuarem, as recombinações entre núcleos asfáltênicos tornam-se mais freqüentes formando o coque e frações heptano-solúveis como produtos, mostrado conforme a reação química apresentada na Equação (5).

$$A_{max}^* = S_L (H^+ + H^*) \quad (3)$$

$$A_{ex}^* = A^* - A_{max}^* \quad (4)$$

$$A_{ex}^* \xrightarrow{\infty} (1-y)TI + yH^* \quad (5)$$

Nas Equações (3), (4) e (5), S_L é o fator de solubilidade, TI é a quantidade de coque, tida como insolúveis em tolueno e y é o fator estequiométrico. Wiehe (1993) usa o conceito de reação de constante de cinética infinita para representar o fato da precipitação por separação de fase. A concentração de asfaltenos varia muito pouco no período de indução. Segundo Wiehe (1993), se os dados fossem coletados somente em reações realizadas em resíduos integrais poder-se-ia concluir erroneamente que os asfaltenos são poucos ou nada reativos. Entretanto, é a alta reatividade na conversão de asfaltenos para núcleos asfáltênicos que força a conversão de mais núcleos asfáltênicos para manter a concentração global de asfaltenos praticamente constante (Wiehe, 1993).

Outro modelo proposto por Wiehe (1994), apresentado inicialmente como uma hipótese, tem o objetivo de ser um modelo simples capaz de descrever a tendência que um resíduo de petróleo tem para formar coque durante reações de craqueamento ao invés de formar somente produtos voláteis. Usa uma correlação entre o carbono Conradson que um resíduo possui e seu conteúdo de hidrogênio, e através de balanço material destes mesmos parâmetros nos produtos voláteis formados estabelece a quantidade de coque produzida.

Zhao et al. (2001), conduziram experimentos de decomposição de asfaltenos influenciados pela massa molecular e pelo conteúdo inicial de enxofre das amostras. As conclusões apresentadas reforçam os modelos propostos por Wiehe (1993). Segundo Zhao et al. (2001), os asfaltenos sofrem redução drástica da massa molecular durante o craqueamento e a formação de coque se torna significativa somente após os asfaltenos terem a massa molecular reduzida por um fator de 5. Significa dizer que os asfaltenos não são os verdadeiros precursores do coque, se o processo é pensado como um processo de polimerização. A tendência que leva a formação do coque reside na qualidade dos intermediários formados durante o processo. Outro fato que tem uma importância significativa no processo de craqueamento é o enxofre presente no resíduo, o qual torna o processo mais rápido quanto maior for o seu conteúdo (Zhao et al., 2001).

Considerando a dependência da estabilidade dos asfaltenos à fração maltenos, Speight (1999) sugere a adoção de um modelo de equilíbrio de fases, trifásico, capaz de prever a região de instabilidade em função dos teores relativos entre saturados, aromáticos e asfaltenos.

Schabron et al., (2001c), com o objetivo de operar equipamentos livres do fenômeno da incrustação, mas com a máxima eficiência, sugere a adoção de índices de coqueificação, obtidos a partir dos parâmetros de Heithaus (1962), os quais medem a tendência do resíduo de formar coque. O emprego destes índices permite prever o início da formação de coque, mas não fornecem nenhuma informação quantitativa de quanto coque é formado.

Os parâmetros de Heithaus (1962) são baseados em dados de titulação de floculação de asfaltenos quando a amostra é titulada com um solvente fraco, tal como iso-octano. Geralmente três soluções de uma mesma amostra, em concentrações diferentes, são tituladas. A taxa de floculação (FR) é definida pela Equação (6), onde V_s é o volume de

tolueno e V_T é o volume do solvente usado na titulação, o iso-octano. A concentração (C) de cada solução é dada pela Equação (7), onde W_a é a massa de amostra usada na solução.

$$FR = \frac{V_S}{V_S + V_T} \quad (6)$$

$$C = \frac{W_a}{V_S + V_T} \quad (7)$$

A colocação dos resultados das titulações em gráfico fornece as intercepções com os eixos Y e X, respectivamente interpretadas como taxa de floculação máxima (FR_{\max}) e Concentração mínima (C_{\min}). A partir destes dados, é definido a peptização dos asfaltenos (p_a), pela expressão da Equação (8) e o poder solvente dos maltenos (p_o), definido pela Equação (9) (Schabron et al., 2001a).

$$p_a = 1 - FR_{\max} \quad (8)$$

$$p_o = FR_{\max} \times \left(\frac{1}{C_{\min}} + 1 \right) \quad (9)$$

Os índices de coqueificação adotados por Schabron et al., (2001c), consiste: i) da razão entre a peptização dos asfaltenos (p_a) e a concentração mínima (C_{\min}), e ii) da razão entre a quantidade de asfaltenos n-heptano insolúveis em ciclohexano e a quantidade total de asfaltenos n-heptano insolúveis. Segundo Schabron et al. (2001c), ambas as relações fornecem valores comparáveis em magnitude e podem ser usados para estimar o início do processo de coqueificação. Valores próximos de 1, indicam resíduos praticamente estáveis, enquanto que valores próximos de zero, indicam situações onde inicia a formação de coque.

Na fase experimental, com o objetivo de correlacionar os índices de coqueificação, com a quantidade de coque formado, o tempo de residência e a quantidade de solvente livre a 400°C, 450°C e a 500°C, Schabron et al. (2002) mostrou que a 400°C, o coque aparenta ser uma função da quantidade livre do solvente (fração maltenos) e o aparecimento do coque pode ser modelado em termos de dois estágios de reação de decomposição térmica de ordem zero. O primeiro estágio devido ao rompimento das ligações C-C e o segundo estágio é dominado predominantemente pelas reações de formação de coque. A energia de ativação parece estar ligada à quantidade inicial de solvente livre de cada amostra (Schabron et al., 2002). A quantidade de solvente livre é representada por um fator chamado de *volume de solvente livre*, calculado pela expressão apresentada na Equação (10).

$$\phi_{FS} = 1 - K_S \cdot K_F \cdot \phi_a = 1 - 1,6 \left(\frac{1}{1 - p_a} \right) \cdot \left(\frac{x_a}{1,2} \right) \quad (10)$$

onde p_a é o volume de solvente consumido na titulação de floculação, x_a é a fração em massa de asfaltenos existentes na amostra. Assumindo uma densidade de 1,2 g/cm³ para os asfaltenos, ϕ_a fornece a fração volumétrica de asfaltenos na amostra. Correlacionando o coque obtido com o volume de solvente livre existente nos resíduos antes das reações, Schabron et al., (2002) mostraram que os resultados apresentaram uma boa correlação linear para temperaturas próximas a 400°C. A 450°C e 500°C, os resultados ficaram confusos e deixaram de ser lineares.

4. As reações químicas da coqueificação

A coqueificação resulta das reações de craqueamento das substâncias de alta massa molecular do petróleo e ocorrem como uma forma do sistema encontrar um equilíbrio químico-termodinâmico entre todas as substâncias existentes na mistura. Durante o processo de craqueamento, as moléculas mais pesadas quebram-se em moléculas menores e dão origem momentaneamente à formação de radicais livres, chamados de íons carbonium. Os íons carbonium de carbono terciário e os aromáticos são os mais estáveis. Quanto maior o tamanho da cadeia ou mais complexo for o núcleo aromático, mais estável será o íon carbonium (Abadie, 1997). Os tipos de reações que ocorrem durante um processo de craqueamento são: Divisão beta, Isomerização, Desalquilação, Ciclização, Transferência de hidrogênio e a Condensação (Abadie, 1997).

A *divisão beta* é a reação de craqueamento propriamente dita. Ocorrem sempre nas ligações C-C simples, existentes nas parafinas saturadas. Não ocorrem nas ligações duplas ou triplas, nem em anéis aromáticos. Cada divisão gera dois radicais livres, capazes de seqüestrar átomos de hidrogênio de outras substâncias através da transferência de hidrogênio ou condensação. Esses radicais livres quando não compensados dão lugar a olefinas correspondentes.

A *isomerização* consiste no deslocamento de um radical (grupo H⁺ ou CH₃⁺) para outro átomo de carbono da molécula, de modo a encontrar uma conformação energética mais estável. Este rearranjo estrutural sempre tende para uma maior formação de hidrocarbonetos de cadeia ramificada os quais tem uma menor energia interna que os homólogos lineares e, portanto, mais estáveis.

A *desalquilação* consiste na retirada das cadeias lineares laterais ligadas a núcleos aromáticos. Quanto maior a cadeia lateral mais fácil será a reação de desalquilação. Na Figura 5 é mostrado um exemplo de reação deste tipo, onde um ramo lateral de um composto aromático sofre inicialmente uma ionização, convertendo-se num íon carbonium. O íon carbonium formado encontra seu ponto de melhor estabilização dividindo-se numa olefina e num íon carbonium exclusivamente aromático. Este íon carbonium embora sendo o mais estável entre todos os íons carbonium possíveis, pode eventualmente ficar em equilíbrio com outro íon carbonium de carbono linear terciário.

A *ciclização* consiste no fechamento de um hidrocarboneto insaturado, contendo uma dupla ligação num dos extremos da cadeia, a qual se desfaz com o fechamento da cadeia, gerando um composto cíclico saturado (nafta), também mais estável que seu homólogo insaturado em termos energéticos.

A *transferência de hidrogênio* ocorre nas naftas, as quais têm seus hidrogênios retirados, convertendo-se progressivamente em hidrocarbonetos aromáticos. Na Figura 6 é mostrado um exemplo típico de uma reação de transferência de hidrogênio, elas ocorrem sempre entre compostos naftênicos e olefinas. À medida que a reação prossegue o composto naftênico converte-se gradualmente num composto aromático e as olefinas reagentes convertem-se em compostos saturados (parafinas).

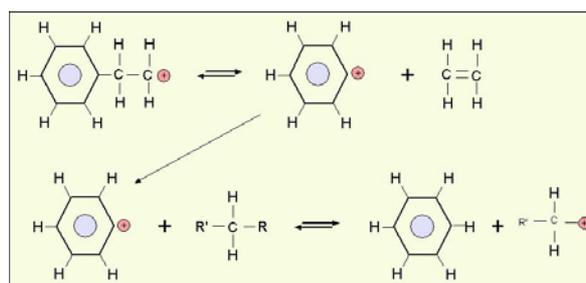


Figura 5 – Reação de desalquilação (Abadie, 1997)

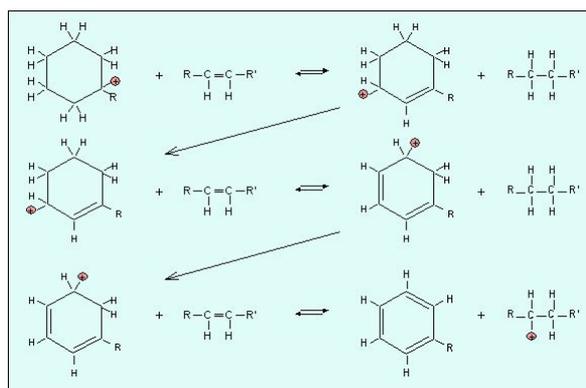


Figura 6 – Reação de transferência de hidrogênio (Abadie, 1997)

A *condensação* ocorre entre núcleos aromáticos e hidrocarbonetos insaturados ou somente hidrocarbonetos aromáticos. A literatura cita três tipos de condensações conhecidas. A condensação entre um composto aromático contendo uma cadeia lateral olefínica e uma olefina, a condensação entre uma diolefina e um aromático (condensação de Diels-Alder) e a condensação entre aromáticos e íons carbonium aromáticos.

A Figura 7 ilustra um exemplo do último tipo citado. Pode-se perceber o agrupamento dos anéis aromáticos com a liberação de 6 átomos de hidrogênio, os quais são absorvidos pelas outras reações e formando um íon carbonium de maior massa molecular, portanto, mais estável.

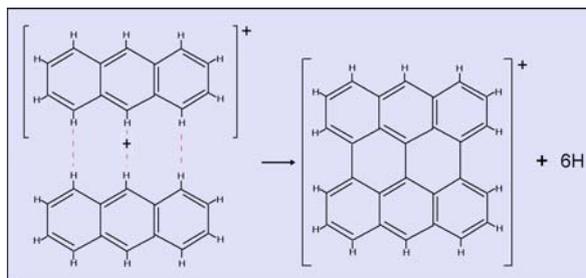


Figura 7 – Reação de condensação entre aromático e íon carbonium aromático (Abadie, 1997)

A retirada forçada de átomos de hidrogênio dos núcleos aromáticos provocada pelas reações de craqueamento e desalquilação têm como conseqüência a condensação dos núcleos aromáticos para compensar a deficiência em hidrogênio, forçando os núcleos aromáticos a se agruparem gerando hidrocarbonetos aromáticos cada vez maiores em

termos de massa molecular e com estrutura cada vez mais próxima da estrutura da grafite, tendendo portanto a assumir as propriedades da classe conhecida por coque incluindo os carbenos e os carbóides.

As reações que conduzem a formação de coque são as menos conhecidas nos processos de craqueamento (Abadie, 1997). O coque consiste tipicamente de uma estrutura aromática polinucleada, com características semelhantes a da grafite. A velocidade de formação de coque decresce de acordo com a composição da carga, no sentido aromáticos polinucleados, 2 anéis aromáticos, 1 anel aromático, olefinas, naftênicos e parafinas (Abadie, 1997). Outro ponto interessante é a aromaticidade do coque formado em relação ao tipo de carga. Se a carga for tipicamente aromática, o coque terá alta aromaticidade, enquanto que para cargas naftênicas, a aromaticidade é intermediária e para cargas tipicamente olefinicas e parafinicas, o coque formado terá baixa aromaticidade, o que indica que as reações de ciclização são muito lentas e que sem a presença de aromáticos, o coque formado será mais um depósito polimérico, não grafitico, amorfo e de alta massa molecular (Abadie, 1997). Na ausência de aromáticos, as olefinas são necessárias para a formação de coque, tanto como precursores como receptores de hidrogênio dos precursores do coque. Cargas misturadas contendo aromáticos e olefinas são as que mais produzem coque em qualquer um dos dois isoladamente (Abadie, 1997).

5. Os trabalhos mais expressivos

O processo de incrustação por coque no processamento do petróleo é atualmente atribuído ao coque produzido por reações de decomposição térmica dos compostos de alta massa molecular presentes no petróleo, principalmente aos asfaltenos, os quais constituem uma classe química de substâncias de elevada massa molecular, de formulação complexa e ainda desconhecida. Também é muito influenciada pela presença de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos policíclicos.

Avaliando os trabalhos encontrados na literatura, verifica-se desde Carlson et al., (1958) a relativa importância da composição do resíduo no processo da formação de coque. A presença de hidrogênio facilmente substituível aumenta o período de indução e reduz os valores de cinética de forma bastante significativa. Outro fato muito conhecido é a característica coloidal que os asfaltenos conferem ao petróleo (Pfeiffer e Saal, 1940) e aos fatores qualitativos que provocam sua desestabilização.

Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de elucidar os mecanismos de decomposição térmica das frações pesadas do petróleo e em particular dos asfaltenos, porém somente alguns realmente contribuíram para tal. Entre eles, os trabalhos de Savage et al. (1985, 1988), onde procurou-se levantar os valores de cinética na decomposição dos asfaltenos, com e sem a presença de solventes doadores de hidrogênio, de forma a medir a influência dos maltenos durante as reações de craqueamento e Banerjee et al. (1986), que submeteu várias amostras de resíduo pesado, separado em frações, a reações de craqueamento entre 395°C e 510°C, com o objetivo de levantar as constantes de cinética. Os trabalhos de Savage et al. (1985, 1988), foram completados por Wiehe (1992, 1993), sendo o primeiro a associar a formação de coque com a precipitação dos asfaltenos e onde ficou explícita a influência dos maltenos sobre o período de indução na formação do coque. Assumindo reações de primeira ordem, Wiehe (1992, 1993), apresenta um modelo matemático baseado no balanço material e na interpretação do resíduo como formado por duas classes químicas: os maltenos e os asfaltenos, que permite determinar as constantes de cinética da conversão destes reagentes em produtos finais, com 4 produtos considerados: voláteis, maltenos não-reagentes, asfaltenos não-reagentes e coque.

Alguns trabalhos consideram apenas a questão da estabilidade do petróleo e aos fatores responsáveis pela desestabilização (Speight, 1999; Kawanaka et al, 1991; Mansoori, 1997) enquanto outros consideram a influência do enxofre como fator que aumenta a cinética de formação de coque (Zhao et al., 2001; Rahmani et al., 2002)

Entre os trabalhos mais pertinentes às operações de destilação a vácuo e o processo de coqueificação estão os trabalhos de Schabron et al., (2001a, 2001b, 2001c, 2002), onde é apresentado um modelo baseado na utilização dos parâmetros de Heithaus (1962) para prevenir a deposição dos asfaltenos durante a destilação e de forma a minimizar o coqueamento do resíduo conjuntamente com a otimização na obtenção de destilados. Entretanto, este modelo é qualitativo e serve para prever quando se inicia a formação de coque, nada informando a respeito da quantidade do coque formado.

Entre os trabalhos que mencionam métodos de fracionamento dos resíduos, que permitem a análise e o controle das operações, encontram-se os trabalhos de Speight (1985, 1999) e as normas ASTM D-2007, ASTM 3279 e D-4124.

Quanto aos modelos de incrustação, Fiorentin et al. (2004), os que são dirigidos por reações químicas dependem basicamente da cinética das reações e das condições físicas do fluxo do material processado. Segundo Paterson e Fryer (1988), a taxa de crescimento da incrustação inicial, pode ser avaliada como sendo igual ou proporcional à variação do número de Biot, o qual por sua vez, é igual ou proporcional à constante de cinética da reação envolvida. No caso, é a reação de craqueamento dos asfaltenos depositados que vai determinar o coque gerado, mas esta deposição depende de outros fatores tais como a cinética da deposição, grau de aderência e velocidade do fluido. O modelo em questão se aplica nos casos onde existem reações dependentes da troca térmica através de um filme de fluido junto às paredes. O caso das torres de destilação a vácuo envolve local onde a temperatura do meio encontra-se acima da temperatura de início de craqueamento do material distribuída por igual em toda uma seção, devendo o local todo ser considerado como um único reator, portanto, nenhum modelo específico para o caso foi encontrado em literatura.

6. Conclusões

Embora não exista literatura específica nem modelos para o caso da incrustação em torres de destilação a vácuo, pode-se tirar conclusões a respeito do fenômeno da incrustação baseando-se na literatura existente sobre a estabilidade das frações pesadas do petróleo e suas características predominantes, onde o fato de haver uma separação de fases entre a fração maltenos e a fração asfaltenos do petróleo é atribuída como causa das incrustações, (Wiehe, 1992). Esta separação de fase pode ocorrer devido a vários fatores, entre eles, variações de pressão, temperatura e composição são os principais responsáveis (Schabron, 2001c) e este mesmo autor sugere em seu trabalho a possibilidade de existir floculação dos asfaltenos inclusive a temperaturas abaixo dos 340°C.

Após a separação de fase, a geração do coque é sempre devida às reações de craqueamento ou “queima” da substância depositada. As reações de craqueamento como toda reação química tem uma cinética de conversão onde o tempo é um parâmetro fundamental. Uma vez depositados, os asfaltenos tendem a permanecer no local por um tempo maior do que o previsto, tendo tempo suficiente para que ocorram as reações de decomposição convertendo-se em coque cristalizado sobre as paredes, o qual, depois de aderido, só poderá ser retirado do local através do arrasto provocado pelo movimento do fluido, ou por operações de limpeza envolvendo paradas indesejáveis para manutenção.

A deposição quando ocorre, será devida à composição ou a instabilidades provocadas pelo calor e pode ser prevista através dos parâmetros de Heithaus (1962), os quais medem respectivamente o poder solvente dos maltenos e o índice de peptização dos asfaltenos (Schabron et al., 2001a). Relações obtidas com os parâmetros de Heithaus (1962) formam alguns índices importantes para prever as condições iniciais de formação de coque em função da carga, os quais recebem o nome de índices de coqueificação, porém não trazem nenhuma informação quantitativa sobre o coque formado (Schabron et al., 2001c).

As reações de decomposição térmica são conhecidas para a maioria dos hidrocarbonetos, inclusive os aromáticos, com exemplos mostrados nas Figuras 5, 6 e 7, entretanto, com relação às resinas e aos asfaltenos, pouca informação ou quase nada existe. As maiores incógnitas ainda residem na composição molecular e nos mecanismos de conversão das resinas e dos asfaltenos.

O coque não surge logo no início. Sempre existe um período de indução, ou seja, é necessário um tempo para que se dê início ao aparecimento do coque. Este fato sugere que deva existir uma ordem na seqüência de reações e as reações que levam ao coque ocorrem somente quando as reações mais sensíveis terminam. Numa primeira análise, a composição parece ser a principal causa. Considerando a ocorrência de reações similares às reações citadas no item 4, pode-se concluir que enquanto existir hidrogênio facilmente transferível no material que sofre decomposição, não ocorrem reações de condensação, as quais conduzem ao coque.

Pelas reações citadas, percebe-se que o processamento de hidrocarbonetos leva à formação de coque se a composição contiver olefinas, aromáticos, resinas ou asfaltenos. Todos estes compostos ocorrem de forma mais ou menos constantes em cada seção transversal dos equipamentos de destilação a vácuo. Pela análise dos trabalhos de Savage et al., (1985) com os asfaltenos, sabe-se que a decomposição térmica destas substâncias é a que mais produz coque, podendo atingir a ordem dos 50%.

Se for considerada a incrustação como um processo dependente da precipitação dos asfaltenos, os possíveis modelos de incrustação por coque para o processo de destilação devem contemplar a cinética de decomposição das resinas e dos asfaltenos aderidos ou depositados, devem considerar o tempo de reação igual ao tempo de escoamento do filme aderido, o qual difere enormemente da velocidade média de escoamento do restante do material processado, a influência da composição da fração maltenos, que irá influir na duração do tempo de indução, e um coeficiente de difusão do hidrogênio para o interior da camada incrustada, que irá definir a tendência entre reações de troca de hidrogênio ou condensação dos núcleos aromáticos remanescentes.

A determinação das cinéticas para cada uma das reações envolvidas é praticamente impossível. A divisão da fração do petróleo em classes de pseudocomponentes facilita um pouco o processo. A menor e a mais fácil divisão possível de acontecer consiste em considerar o resíduo formado por duas frações distintas: os maltenos e os asfaltenos, tal como feito por Wiehe, (1993). Outra divisão mais elaborada pode considerar as classes: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos como produtos reagentes. A maior dificuldade na determinação das constantes, mesmo para o caso de dois pseudocomponentes, é a interdependência entre as reações, porque uma, à medida que ocorre, gera como produto o reagente da outra reação. Todo esse conjunto de dados interdependentes associados à existência de reações em paralelo, seqüenciais e acopladas, tornam a determinação das constantes de cinética um trabalho difícil de ser executado.

As cinéticas propostas na literatura diferem muito de autor para autor. Para alguns, as reações de craqueamento seguem uma cinética de ordem zero (Magaril et al., 1968; Schabron et al., 2002), enquanto para outros, as reações seguem cinética de primeira ordem (Banerjee et al., 1986; Savage et al., 1988; Wiehe, 1992). Os autores, quando apresentam dados, estes são determinados com base em reações realizadas com as frações separadamente. Este procedimento facilita os cálculos, mas não condiz com a realidade do que realmente ocorre com o resíduo considerado como um todo, e são obtidos em experimentos de batelada, cuja concentração dos componentes varia ao longo do tempo. No caso da torre de destilação, *a priori*, pode-se considerar a composição de cada pseudocomponente da mistura, como sendo constante, facilitando a estrutura do modelo.

Considerando que as reações que possam ocorrer durante o craqueamento seguem reações semelhantes às reações apresentadas nas Figuras 5, 6 e 7, as quais possivelmente acontecem também com as resinas e os asfaltenos, pode-se verificar que o processo de craqueamento envolve um conjunto de reações em paralelo ou seqüencial, (reações de cisão

entre as moléculas), acopladas a outro conjunto de reações paralelas ou seqüenciais (reações doadoras de hidrogênio, entre elas, a reação de transferência de hidrogênio e a condensação).

Avaliando de forma qualitativa a seqüência de reações pode-se imaginar as resinas sendo as mais reativas que os asfaltenos, por estas serem líquidas enquanto os asfaltenos são sólidos, e conterem grupos funcionais tornando-as mais reativas que os hidrocarbonetos. Quando decompostas em condições brandas, as resinas reagem antes dos asfaltenos e as mesmas geram maltenos e asfaltenos, o que explica o aumento da concentração de asfaltenos em condições de temperatura abaixo da faixa de 430°C (Wiehe, 1993). Só após terminarem as resinas, inicia o processo de decomposição dos asfaltenos. Em condições mais enérgicas, ambos reagem de maneira paralela.

Outra possibilidade é atribuir a formação do coque às resinas, as quais tem um grau de aderência suficiente para prender-se às paredes, mesmo a altas temperaturas, quando a viscosidade é baixa. Uma vez aderida às paredes, as resinas têm seu movimento fluido bastante reduzido possibilitando ficarem um tempo suficiente para que reações de craqueamento aconteçam. Pelo craqueamento, essas resinas que normalmente já estão associadas a partículas de asfaltenos tendem a sofrer reações de cisão e condensação acopladas, deixando a parte condensada aderida à partícula de asfalto associado, e a parte volátil é diluída e flui junto com o restante dos maltenos. O conjunto todo acaba convertendo-se em asfalto e posteriormente por seqüência do craqueamento, deixa o resíduo da condensação como coque.

Para efeito de modelagem, podem existir as incrustações provenientes da deposição do coque formado no meio fluido, a deposição de asfaltenos e a aderência das resinas, convertidas em coque por carbonização. Os fatores que poderiam influir no processo seriam a temperatura, as constantes de cinética química combinados com os coeficientes de cinética da deposição e o tempo.

6. Referências

- Andersen, S. I., Speight, J. G., *Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation*, Journal of Petroleum Science and Engineering 1999, (22), 53-66;
- ASTM D-2007-93 - *Standart Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1-7;
- ASTM D-3279-97 - *Standard Test Method for n-Heptane*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1-3;
- ASTM D-4124-91 - *Standart Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1-6;
- Banerjee, D. K., Laidler, K. J., Nandi, B. N., Patmore, D. J., *Kinetic Studies of Coke Formation in Hydrocarbon Fractions of Heavy Crudes*, Fuel 1986, (65), 480-484;
- Abadie E., *Craqueamento Catalítico*, Petrobrás/Serec/Cen-Sud, 2a versão, 1997;
- Carlson, C. S., Langer, A. W., Stewart J., Hill, R. M., *Ind. Eng. Chem.* 1958 (50) 1067;
- Fiorentin, L. D., Bombardelli, C., Franco, A. T., Negrão, C. O. R., *Estudo de Modelos Matemáticos para a Previsão de Incrustação por Coque em Tubulações*, Paper CIT04-0558, 2004;
- Girdler, R. B., *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.* 1965, 34, 45;
- Heithaus, J. J., *Measurement and Significance of Asphaltenes Peptization*, J. Inst. Pet. 1962, 48 (458) 45-53;
- Kawanaka, S., Park, S. J., Mansoori, G. A., *Organic Deposition from Reservoir Fluids*, Soc. Pet. Eng. Reservoir Eng. Journal 1989 (May) 185-192;
- Langer, A. W., Stewart, J., Thompson, C. E., White, H. T., Hill, R. M., *Thermal Hydrogenation of Crude Residua*, Esso Research and Engineering Co. 1961 (53) 27-30;
- Levinter, M. E., Medvedeva, M. I., Panchenkov, G. M., Aseev, Y. G., Nedoshivin, Y. N., Finkelshtein, G. B., Galiakbarov, M. F., *Mechanism of Coke Formation in the Cracking of Component Groups in Petroleum Residues*, Khim. Tekhol. Topl. Masel., 1966 (9) 31-35;
- Magaril, R. Z., Aksenora, E. I., *Study of the Mechanism of Coke Formation in the Cracking of Petroleum Resins*, Int. Chem. Eng., 1968 (8) 727-729;
- Mansoori, G. A., *Modeling of Asphaltene and Other Heavy Organic Depositions*, Journal of Petroleum Science and Engineering 1997, (17) 101-111;
- Martinez-Escandell, M., Terregrosa, P., Marsh, H., Rodrigues-Reinoso, F., Santamaria-Ramirez, R., Gómez-De-Salazar, C., Romero-Palazón, E., *Pyrolysis of Petroleum Residues: Yields and Products Analyses*, Carbon 1999 (37) 1567-1582;
- McCain Jr., W. D., *The Properties of Petroleum Fluids*, 2a ed., PennWellBooks, Tulsa, 1990;
- Pfeiffer, J. P., Saal, R. N., *Phys. Chem.*, 1940 (44), 139;
- Paterson, W. R., Fryer, P. J., *A Reaction Engineering Approach to the Analysis of Fouling*, Chem. Eng. Sci. 1988, (43), 1714-1714;
- Rahmani, S., McCaffrey, W., Gray, M. R., *Kinetics of Solvent Interactions with Asphaltenes during Coke Formation*, Energy & Fuels 2002, (16), 148-154;
- Rahmani, S., McCaffrey, W., Dettman, H. D., Gray, M. R., *Coking Kinetics of Asphaltenes as a Function of Chemical Structure*, Energy & Fuels, 2003, (17) 1048-1056;

- Schabron, J. F., Pauli, A. T., Rovani Jr., J. F., *Molecular Weight Polarity Map for Residua Pyrolysis*, Fuel 2001a, (80), 919-928;
- Schabron, J. F., Pauli, A. T., Rovani Jr., J. F., *Non-Pyrolytic Heat Induced Deposition from Heavy Oils*, Fuel 2001b, (80), 919-928;
- Schabron, J. F., Pauli, A. T., Rovani Jr., J. F., Francis, P. M., *Predicting Coke Formation Tendencies*, Fuel 2001c, (80), 1435-1446;
- Schabron, J. F., Pauli, A. T., Rovani Jr., J. F., *Residua Coke Formation Predictability Maps*, Fuel 2002, (81), 2227-2240;
- Savage, P. E., Klein, M. T., Kukes, S. G., *Asphaltene Reaction Pathways. Thermolysis*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, (24), 1169-1174;
- Savage, P. E., Klein, M. T., Kukes, S. G., *Asphaltene Reaction Pathways. Effect of Reaction Environment*, Energy & Fuels 1988, (2), 619-628;
- Sosnowski, J., Turner, D. W., *Upgrading Heavy Crudes to Clean Liquid Products*, AIChE National Meeting, paper 88th, 1980;
- Speight, J. G., Long, R. B., Trowbridge, T. D., *Factors Influencing the Separation of Asphaltenes From Heavy Petroleum Feedstocks*, Fuels 1984, (63), 616-620;
- Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2nd edn., Marcel Dekker, New York, 1991;
- Speight, J. G., *The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations*, Journal of Petroleum Science and Engineering 1999, (22), 3-15;
- Takatsuka, T., Kajiyama, R., Hashimoto, H., Matsuo, I., Hanazawa, T., *A Tubular Fouling Model for Residue Cracking Furnaces*, Journal of Chemical of Japan 1989a (22), 149-154;
- Takatsuka, T., Kajiyama, R., Hashimoto, H., Matsuo, I., Miwa, S., *A Practical Model of Thermal Cracking of Residual Oil*, Journal of Chemical of Japan 1989b (22), 304-310;
- Wiehe, I., *Process Engineering and Design. A Solvent-Resid Phase Diagram for Tracking Resid Conversion*, Ind. Eng. Chem. Res. 1992, (31), 530-536;
- Wiehe, I., *Kinectis, Catalysis and Reaction Engineering. A Phase-Separation Kinetic Model for Coke Formation*, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, (32), 2447-2454;
- Wiehe, I., *The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua*, Energy & Fuels 1994, (8), 536-544;
- Yan, T. Y., *Coke Formation in Visbreaking Process*, Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 1987 (32), 490-495;
- Zhao, Y., Gray, M. R., *Molar Kinetics and Selectivity in Cracking of Athabasca Asphaltenes*, Energy & Fuels 2001 (15) 751-755;

COKE FOULING PROCESS ON THE OIL INDUSTRY: A REVIEW

Clovis Bombardelli (*)

cb_kxt@hotmail.com

Leila Denise Fiorentin (*)

leiladeniseff@hotmail.com

César Otaviano Ribeiro Negrão (*)

negrão@cefetpr.br

Almabrouk Mansour Abogderah ()**

mabruk@unioeste.br

Admilson Teixeira Franco (*)

admilson@cefetpr.br

(*) Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM
Av. 7 de Setembro, 3165 – CEP 80230-901 – Curitiba / Pr

(**) Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE – Campus de Toledo / Pr
Rua da Faculdade, 2550 – CEP 85903-000 – Toledo / Pr

Abstracts. The heavy crude fraction processing is performed under very high vacuum to minimize thermal cracking which cause coke deposition and damage the equipment. The current tendency is to process heavier oil leading to higher process temperatures and consequently to greater fouling. This situation demands better knowledge fouling process by carbonization. This problem is pronounced in the residual gasoil region of a vacuum distillation unit because it obstructs the recirculation circuits and the spray system. In other devices like heat exchangers the fouling causes performance's reduction. Both have serious environmental and economics implications. This paper review the main correlated published works, related to coke generation and fouling.

Keywords: *Fouling, Coking, Carbonization, Asphaltenes, Petroleum.*