



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR REATIVA: PROJETO E CONSTRUÇÃO DA UNIDADE

Autora: Alessandra Winter

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientador: Dr. Cesar Benedito Batistella

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Junho, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

W734d Winter, Alessandra
Desenvolvimento de tecnologia de destilação
molecular reativa: projeto e construção da unidade /
Alessandra Winter. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Cesar
Benedito Batistella.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação molecular. 2. Petróleo. 3. Indústria
petrolífera. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Batistella,
Cesar Benedito. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Título em Inglês: Development of reactive molecular distillation
technology: design and construction of the unit

Palavras-chave em Inglês: Molecular distillation, Petroleum, oil industry

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Souza de Araujo, Gisele Gonçalves

Bortoleto, Paula Sbaite Duarte dos Santos, Elenise

Bannwart de Moraes Torres

Data da defesa: 30/06/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Alessandra Winter e aprovada em 30 de junho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



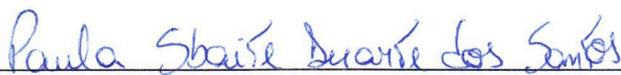
Prof.ª. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
Instituto de Química - UFRN



Prof.ª. Dr.ª. Gisele Gonçalves Bortoleto
Centro Paula Souza – FATEC PIRACICABA

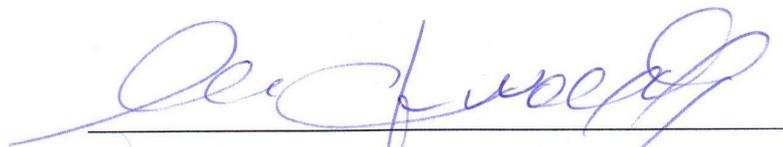


Dr.ª. Paula Sbaite Duarte dos Santos
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Dr.ª. Elenise Bannwart de Moraes Torres
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Alessandra Winter e aprovada pela comissão julgadora em 30 de junho de 2011.



Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

(Orientadora)

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida:
meus pais, Décio e Ivone,
pela base sólida sobre a qual construo a minha vida
e realizo meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial a Deus por todas suas bênçãos e a Nossa Senhora Desatadora dos Nós por desatar todos os nós da minha vida.

À professora Maria Regina, por todos estes anos de convívio, amizade, orientação e pela confiança em mim depositada.

Ao Batistella agradeço por fazer parte do meu caminho acadêmico, por todas as explicações, idéias e discussões.

Ao Professor Rubens pelo apoio, incentivo e confiança.

À LÍlian Carmen Medina pela oportunidade, amizade e valiosas discussões.

À PETROBRAS e a todos do CENPES/PETROBRAS e da REPLAN/PETROBRAS que estiveram envolvidos de uma forma ou outra para que este trabalho fosse adiante.

À Erika, Vanessa e Regina por fazerem parte da minha vida. Não tenho palavras para agradecer a vocês. Vocês estão no meu coração!

Agradeço, de forma muito carinhosa aos meus Pais, Décio e Ivone pelos ensinamentos de vida, pelo amor incondicional e por acreditarem na minha capacidade. Amo vocês!

Ao Carlos, pela compreensão, paciência, carinho e amor durante todos estes anos. Muito obrigada por confiar em mim meu Xuxu!

À Zelimar por todo carinho e dedicação! Agradeço por todas as vezes que pensei que não daria certo e você me incentivou a continuar. Obrigada por me mostrar que a vida é fácil!

À Claudete por todos os ensinamentos, pelo carinho e ajuda durante estes anos de amizade.

Não poderia deixar de agradecer a minha cachorrinha Brida, por ser minha verdadeira companheira e pelo amor sem tamanho.

Agradeço as amigas Paulinha, Erica Lovo, Denise, Elenise, Melina e Carol por todos estes anos de amizade, risadas e bons momentos vividos.

À Laura pelo companheirismo, ensinamentos e discussões.

Aos meus irmãos Jackson e Rafael e minhas cunhadas Sandra e Tânia, que mesmo longe sempre me incentivaram. E aos meus sobrinhos Leonardo e Amanda, pelo amor e alegria dos momentos juntos.

A todos os amigos dos laboratórios LOPCA e LDPS, em especial a Katerine, Anderson, Lamia, Nívea, Oscar, Sérgio, Viktor, Mario, Carlos G., Edinara, Delba, Florência, Ana, André, Milena, Pati Fazzio e Pati Fregolent pelos conhecimentos trocados e amizade.

Aos funcionários da FEQ, em especial a Silvana, Alexandre e Emerson que muito me ajudaram.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização desta Tese de Doutorado.

À FINEP e à PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma colaboram na realização deste trabalho. Muito Obrigada!

"Meu trabalho consiste de duas partes:
O que foi apresentado aqui, mais tudo o que eu não escrevi.
E é justamente esta segunda parte que é a mais importante."

Ludwig Wittgenstein

RESUMO

Atualmente, muitas empresas têm adotado a intensificação de processos, criando técnicas e métodos inovadores, visando aumentar a eficiência energética e o rendimento dos processos. A destilação reativa é um exemplo clássico de processo intensificado. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma unidade de Destilação Molecular Reativa (REAMOL). O objetivo do processo de destilação molecular reativa é a valorização (*upgrade*) do petróleo, por meio da geração de uma corrente de hidrocarbonetos leves (diluentes) que possa ser injetada dentro do poço, inclusive em ambientes de mar (*off-shore*), diminuindo a viscosidade do óleo cru e favorecendo as propriedades de transporte e escoamento. Este processo promove o craqueamento de parte dos compostos presentes no petróleo, convertendo-os em compostos mais leves. A característica fundamental do REAMOL é a separação imediata dos produtos leves gerados pelas reações de conversão dos componentes originais, favorecendo, assim, o deslocamento do equilíbrio no sentido das reações desejadas. Tais reações ocorrem na forma heterogênea, misturando-se o catalisador sólido à carga de petróleo (líquido). A ação da força centrífuga aplicada ao evaporador, formado por um disco giratório, é responsável pelo espalhamento da amostra na forma de um filme fino (película), garantindo intensa troca térmica, o que também promove a reação. O curto tempo de residência do material no equipamento, aliado às baixas pressões, favorecem as reações de craqueamento, direcionando a formação dos produtos desejados de menor viscosidade. Após a construção, o equipamento foi totalmente automatizado para facilitar os trabalhos na planta, proporcionando uma menor intervenção por parte do operador no processo. Os testes foram iniciados com óleos lubrificantes para avaliar o funcionamento e o sistema de supervisão e controle da planta. Em seguida, foi adicionado catalisador ao óleo lubrificante com o intuito de verificar as condições operacionais do equipamento. Observou-se um aumento significativo da pressão de operação do sistema, que se atribuiu à formação de compostos leves que influenciam no sistema de vácuo do processo. A partir desta constatação, iniciaram-se os experimentos com um corte e um resíduo de petróleo com diferentes concentrações de catalisador. As caracterizações físico-químicas das amostras demonstram que a melhor condição operacional para obtenção de compostos mais leves ocorre à temperatura do evaporador de 200°C e 3% de catalisador. O último teste foi realizado nas melhores condições de processamento utilizando-se diferentes tipos de catalisadores. Os resultados obtidos no equipamento construído foram extremamente positivos, comprovando o sucesso da tecnologia proposta.

Palavras Chave: Destilação Molecular Reativa, Intensificação de Processos, Petróleo.

ABSTRACT

Currently, many companies have been adopted process intensification, creating innovative techniques and methods increasing the energy efficiency and the yield of the processes. The reactive distillation is a classic example of intensified process. This work presents the development of a Reactive Molecular Distillation Unit (REAMOL). The objective of reactive molecular distillation process is the oil upgrade by generating a stream of light hydrocarbons that can be injected into the well, including environments offshore, decreasing the viscosity of crude oil and improving the flow and transport properties. This process promotes the cracking of some petroleum components converting them into lighter compounds. The feature of REAMOL is the immediate separation of the light products generated by the reactions of conversion of the original components, moving the equilibrium in the direction of desired reactions. These reactions occur in a heterogeneous way by mixing the solid catalyst to the oil feed (liquid). The centrifugal force applied in the evaporator, consisting of a conical rotor, is responsible for spreading the sample in the form of a thin film, guarantying intense heat exchange, which also promotes the reaction. The short residence time of material in the equipment coupled with low pressures promotes the cracking reactions by directing the formation of the desired products with lower viscosity. After the equipment construction, it was completely automatized to make easy the operating performance, decreasing the operator intervention in the process. Firstly, the experiments were carried out using lubricating oil to evaluate the performance and the plant control. Then, the catalyst was added to the lubricating oil in order to verify the operating conditions of the equipment. There was a significant increase in the operating pressure of the system, which was attributed to the formation of light compounds that affect the vacuum system of the process. From this verification, experiments were initiated with a cut and a petroleum residue with different concentrations of catalyst. The physicochemical characterizations of the samples show that the best operating condition for obtaining lighter compounds occurs at the evaporator temperature of 200 ° C and 3% catalyst. At least, it was carried out a test under the best conditions for processing using different kind of catalysts. The experiment results were extremely positive proving the success of the proposed technology.

Keywords: Reactive Molecular Distillation, Process Intensification, Petroleum.

SUMÁRIO

Dedicatória	vii
Agradecimentos	ix
Epígrafe	xi
Resumo	xiii
Abstract	xv
Sumário	xvii
Lista de Figuras	xxiii
Lista de Tabelas	xxvii
Nomenclatura	xxxii
Capítulo 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 - Motivação	1
1.1.1 - Justificativa : Opção Tecnológica	1
1.2 - Objetivo	3
1.2.1 - Objetivo Geral	3
1.2.2 - Objetivos Específicos	4
1.3 Escopo e Organização desta Tese	4
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 - Petróleo	7

2.1.1 - Composição	8
2.2 - Lubrificantes	14
2.3 - O Refino	14
2.4 - O Processo de Destilação Molecular	19
2.5 - Intensificação de Processos e Estudo de Processos Híbridos	22
2.6 - Sistemas de Destilação Molecular Reativa	24
2.6.1 - Premissas Operacionais	24
2.7 - Automação Industrial	26
Capítulo 3 - METODOLOGIA	29
3.1 - Projeto e Construção da Unidade	31
3.2 - Testes Iniciais com Lubrificante	32
3.3 - Estudo do Sistema Catalítico	33
3.4 - Experimentos com Petróleo	40
3.5 - Caracterização das Cargas e Produtos	41
3.5.1 - Comportamento Reológico Utilizando o Reômetro Rotacional	43
3.5.1.1 - Condições de análise dos produtos obtidos do processamento do resíduo Gama 400°C+	47
3.5.1.2 - Condições de análise dos produtos obtidos do processamento do resíduo Tau 400°C+ com diferentes catalisadores	48
3.5.2 - Análise de Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel	48

3.5.3 - Destilação Simulada	50
3.5.4 - Teor de enxofre	54
3.6 - Conclusões do Capítulo	55
Capítulo 4- PROJETO E CONSTRUÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO	57
4.1 - O Projeto	58
4.1.1 - Uma Visão Geral	58
4.2 - Construção e Montagem	59
4.2.1 Metodologia de Processamento	60
4.3 - Automação do Destilador Molecular Reativo	68
4.3.1 - Etapa 1 - Implementação do Sistema de Supervisão e Controle	69
4.3.2 - Etapa 2 - Testes dos Componentes	75
4.4 - Conclusões do Capítulo	78
Capítulo 5- TESTES INICIAIS COM LUBRIFICANTE	79
5.1 - O Primeiro Teste Operacional	79
5.2 - Teste Inicial com Catalisador A	85
5.2.1 - Teste Preliminar	85
5.2.2 - 1ª Corrida - Lubrificante sem Catalisador	86
5.2.3 - 2ª Corrida - Lubrificante com Catalisador A	87

5.2.4 - 3ª Corrida - Realimentação do Resíduo Obtido na 2ª Corrida	89
5.3 - Conclusões do Capítulo	90
Capítulo 6 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO COM UM CORTE DE PETRÓLEO	93
6.1 - Experimentos com o Corte do Petróleo Gama 400-530°C	93
6.2 - Massa Molar dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Corte do Petróleo Gama 400-530°C	98
6.3 - Destilação Simulada dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Corte do Petróleo Gama 400 -540°C	100
6.4 - Conclusões do Capítulo	105
Capítulo 7 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO COM RESÍDUO DE PETRÓLEOS	107
7.1 - Cálculo da Temperatura de Craqueamento	107
7.2 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Gama 400°C+ com 1% de Catalisador B	108
7.3 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Gama 400°C+ com 3% de Catalisador B	110
7.4 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Gama 400°C+ com 5% de Catalisador B	112
7.5 - Massa Molar dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Resíduo do Petróleo Gama 400°C+	114

7.6 - Destilação Simulada dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Resíduo do Petróleo Gama 400°C+	120
7.7 - Análise Exploratória do Comportamento Reológico Utilizando o Reômetro Rotacional	128
7.8 - Conclusões do Capítulo	136
Capítulo 8 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO COM DIFERENTES TIPOS DE CATALISADORES	139
8.1 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Tau 400°C+	139
8.2 - Massa Molar dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Resíduo do Petróleo Tau 400°C+	141
8.3 - Comportamento Reológico Utilizando o Reômetro Rotacional	144
8.4 - Teor de Enxofre	147
8.6 - Conclusões do Capítulo	149
Capítulo 9 - CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	151
9.1 - Conclusões Finais	151
9.2 - Sugestões Para Trabalhos Futuros	153
Referências Bibliográficas	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exemplos de moléculas de hidrocarbonetos saturados encontrados no petróleo.	9
Figura 2.2: Exemplos de estruturas naftênicas encontradas no petróleo.	10
Figura 2.3: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo.	10
Figura 2.4: Molécula de Asfalteno obtida de óleo cru tipo Maya (ALTAMIRANO <i>et al.</i> , 1986).	12
Figura 2.5: Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (SPEIGHT, 1991 <i>apud</i> SOARES, 2005).	13
Figura 3.1: Metodologia dos trabalhos executados nesta tese.	30
Figura 3.2 Figura esquemática da reação na superfície do evaporador.	35
Figura 3.3: Imagens de um catalisador virgem (1), de um catalisador regenerado (2) e do catalisador desenvolvido para o processo pelo LCP-NEPGN/UFRN (3).	38
Figura 3.4: Microscopia de varredura para o Catalisador A.	39
Figura 3.5: Microscopia de varredura para o Catalisador B.	39
Figura 3.6: Microscopia de varredura para o Catalisador C.	39
Figura 3.7: Microscopia de varredura para o Catalisador D.	40
Figura 3.8: Reômetro HAAKE Rheo Stress 6000 pertencente ao LOPCA/LDPS.	45
Figura 3.9: Tipos de comportamento de fluxo (SCHRAMM, 2006).	47
Figura 3.10: GPC MAX modelo TDA 320 pertencente ao LOPCA/LDPS.	49

Figura 3.11: Cromatógrafo CG/SimDis, Agilent 7890A, pertencente ao LOPCA/LDPS.	53
Figura 4.1: Destilador Molecular Reativo construído pertencente ao LOPCA/LDPS (Foto tirada em março de 2009).	59
Figura 4.2: Fluxograma da Planta do Destilador Molecular Reativo Centrífugo Piloto.	60
Figura 4.3: Tanque de alimentação TQ-01.	61
Figura 4.4: Bomba de alimentação BQ-01.	61
Figura 4.5: Sistema de remoção de leves SRL.	62
Figura 4.6: Correntes de saída de leves e de concentrado do SRL.	63
Figura 4.7: Linha móvel para envio da amostra de concentrado obtida na saída do sistema de remoção de leves para o tanque de alimentação TQ-02 do módulo de destilação molecular reativa.	64
Figura 4.8: Tanque de alimentação TQ-02.	65
Figura 4.9: Módulo de destilação molecular reativa DMR.	66
Figura 4.10: Correntes de saída de destilado e resíduo do DMR.	67
Figura 4.11: Sistema de controle e supervisão do destilador molecular reativo centrífugo pertencente ao LOPCA/LDPS.	72
Figura 4.12: Sistema de supervisório do Destilador Molecular Reativo.	73
Figura 4.13: Destilador Molecular Reativo Centrífugo pertencente ao LOPCA/LDPS em março de 2010, já operacional.	75
Figura 4.14: Conector e fios da resistência e do termopar.	77
Figura 5.1: Alimentação do destilador molecular reativo com óleo lubrificante B.	80
Figura 5.2: Obtenção de destilado e resíduo no SRL.	81

Figura 5.3: Obtenção de destilado e resíduo no DMR.	82
Figura 5.4: Sistema de supervisor do Destilador Molecular Reativo Centrífugo em funcionamento.	83
Figura 5.5: Trinca no vidro do DMR	84
Figura 5.6: Coleta de destilado e resíduo sem catalisador.	86
Figura 5.7: Alimentação sem catalisador e destilado e resíduo coletados.	87
Figura 5.8: Coleta de destilado e resíduo com catalisador.	88
Figura 5.9: Alimentação com catalisador e destilado e resíduo coletados.	88
Figura 5.10: Alimentação (resíduo obtido na 2ª corrida), destilado e resíduo coletados.	90
Figura 6.1: Cromatograma da amostra de resíduo (temperatura do evaporador 210°C com 2% de catalisador).	99
Figura 7.1: Cromatograma da amostra do destilado (Tevap 210°C com 3 % de catalisador).	113
Figura 7.2: Cromatograma da amostra de resíduo (Tevap 210°C com 3 % de catalisador).	116
Figura 7.3: Curva de fluxo a 60°C para os destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	129
Figura 7.4: Curva de fluxo a 120°C para os resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	129
Figura 7.5: Curva de viscosidade a 60°C para os destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	130
Figura 7.6: Curva de viscosidade a 120°C para os resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	130
Figura 7.7: Curva de fluxo a 110°C para a amostra inicial do resíduo do petróleo Gama 400°C+.	131

- Figura 7.8:** Curva de viscosidade a 110°C para a amostra inicial do resíduo do petróleo Gama 400°C+. A viscosidade dinâmica encontrada para o petróleo Gama 400°C+ é de 0,6311 Pa.s. 131
- Figura 8.1:** Gráfico da viscosidade dos destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores. 146
- Figura 8.2:** Gráfico da viscosidade dos resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores. 146
- Figura 8.3:** Gráfico do teor de enxofre das amostras recompostas de destilados e de resíduos do processamento do resíduo petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores. 149

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Reações importantes que ocorrem no FCC (Adaptado de SADEGHBEIGI, 2000).	18
Tabela 2.2 - Características do destilador molecular centrífugo e do destilador molecular de filme agitado (HERNÁNDEZ, 2009).	25
Tabela 3.1: Dificuldades na fixação do catalisador na superfície do evaporador.	34
Tabela 3.2: Características dos catalisadores utilizados neste trabalho de Tese.	37
Tabela 3.3: Técnicas utilizadas para caracterizar os produtos obtidos nos experimentos com petróleos.	43
Tabela 4.1: Variáveis manipuladas e tipo de controle utilizado na programação.	70
Tabela 6.1: Condições do processo para o corte do petróleo Gama 400-530°C.	95
Tabela 6.2: Porcentagem de catalisador, temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o corte do petróleo Gama 400-530°C.	97
Tabela 6.3: Massa molar média das amostras de destilados e resíduos do processamento do corte do petróleo Gama 400-530°C.	99
Tabela 6.4: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de destilado obtidas do processamento do corte do petróleo Gama 400-540°C.	101
Tabela 6.5: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de resíduo obtidas do processamento do corte do petróleo Gama 400-540°C.	101
Tabela 6.6: Distribuição de ponto de ebulição para os destilados obtidos do	102

processamento do corte do petróleo Gama 400°C – 540°C.

Tabela 6.7: Distribuição de ponto de ebulição verdadeiro para os resíduos obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400°C – 540°C.	103
Tabela 6.8: Composição calculada dos produtos obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400°C – 540°C.	104
Tabela 7.1: Condições do processo para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	109
Tabela 7.2: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	109
Tabela 7.3: Condições do processo para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.	111
Tabela 7.4: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.	111
Tabela 7.5: Condições do processo para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.	113
Tabela 7.6: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.	113
Tabela 7.7: Massa molar média das amostras de destilados e de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	117
Tabela 7.8: Massa molar média das amostras de destilados e de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.	118
Tabela 7.9: Massa molar média das amostras de destilados e de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.	119

Tabela 7.10: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de destilado obtidas do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	121
Tabela 7.11: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de resíduo obtidas do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	121
Tabela 7.12: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de destilado obtidas do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.	122
Tabela 7.13: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de resíduo obtidas do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.	122
Tabela 7.14: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de destilado obtidas do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.	123
Tabela 7.15: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de resíduo obtidas do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.	123
Tabela 7.16: Distribuição de ponto de ebulição para as faixas de cortes dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.	124
Tabela 7.17: Distribuição de ponto de ebulição para as faixas de cortes dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.	125
Tabela 7.18: Distribuição de ponto de ebulição para as faixas de cortes dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.	125
Tabela 7.19: Composição calculada dos produtos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ para as três diferentes concentrações de catalisador.	127
Tabela 7.20: Valores de viscosidade dos destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com diferentes concentrações de catalisador.	133

Tabela 7.21: Valores de viscosidade dos destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com diferentes concentrações de catalisador.	134
Tabela 8.1: Condições do processo para o resíduo do petróleo Tau 400°C+.	140
Tabela 8.2: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Tau 400°C+.	140
Tabela 8.3: Massa molar média das amostras de destilados do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.	142
Tabela 8.3: Massa molar média das amostras de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.	143
Tabela 8.4: Valores de viscosidade dos destilados e dos resíduos obtidos do processamento do resíduo petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.	145
Tabela 8.5: Teor de enxofre dos destilados e dos resíduos obtidos do processamento do resíduo petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.	148

NOMENCLATURA

Latinas

Au	Ouro
C	Carbono
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CS ₂	Dissulfeto de carbono
H	Hidrogênio
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
S	Enxofre
V	Vanádio

Siglas

AI	Amostra Inicial
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society of Testing & Materials</i>
BO	Bomba

BQ	Bomba Dosadora
BV	Bomba de Vácuo Mecânica
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello
CLP	Controlador Lógico Programável
D	Destilado
DI	Bomba Difusora
DMR	Destilador Molecular Reativo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDX	Energia Dispersiva de Raios – X
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
FID	Detector de Ionização de Chama
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HP-GPC	Cromatografia de Permeação em Gel de Alto Desempenho
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HTSD	Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura e Destilação Simulada
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

LOPCA	Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado
LPC	Laboratório de Catálise e Petroquímica
MAT	Microatividade Catalítica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mw	Massa Molar Média
NEPGN	Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro SA
PE	Ponto de Ebulição
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
PFE	Ponto Final de Ebulição
PID	Controlador Proporcional Integral Derivativo
PIE	Ponto Inicial de Ebulição
R	Resíduo
REPLAN	Refinaria de Paulínea
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAP	Saturados, Aromáticos e Polares
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SCADA	<i>Supervisory Control and Data Acquisition</i>
SEC	Cromatografia de Exclusão de Tamanho
SIMDIS	Cromatografia Destilação Simulada
SRL	Sistema de Remoção de Leves
TAE	Temperatura Atmosférica Equivalente
Tevap	Temperatura do Evaporador

THF	Tetrahidrofurano
TQ	Tanque
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultravioleta
VPO	Osmometria de Pressão de Vapor

Capítulo 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Motivação

Um dos grandes desafios das companhias petrolíferas no momento é garantir a viabilidade comercial dos reservatórios já descobertos no país. Sendo assim, é importante não apenas explorar e encontrar novos reservatórios de petróleo, mas também explorar aqueles que já foram descobertos e não foram desenvolvidos, devido à falta de tecnologias para produzi-los economicamente (MOTHÉ e JUNIOR, 2007).

Diante desta realidade, este trabalho tem como motivação a valoração (*upgrade*) do petróleo, a partir da geração de uma corrente de hidrocarbonetos leves (diluentes) que possa ser injetada dentro do poço, inclusive em ambientes de mar (*off-shore*). A injeção desta corrente de hidrocarbonetos mais leves dentro do poço irá diminuir a viscosidade do óleo cru, favorecendo as propriedades de transporte e escoamento, viabilizando tecnicamente e economicamente a produção destes óleos, aumentando seu valor de comercialização.

1.1.1 - Justificativa : Opção Tecnológica

Os processos para transformar o petróleo envolvem, basicamente, craqueamento térmico ou catalítico, que implicam na quebra de moléculas grandes gerando moléculas menores; ou são simplesmente físicos como: extração dos cortes pesados com fluidos em estado quase ou supercrítico, ou diluição do petróleo com cortes do próprio petróleo, gerando o petróleo sintético.

Apesar de já existirem tecnologias patenteadas por empresas estrangeiras no mercado para este objetivo, estas podem apresentar algumas incompatibilidades específicas com a situação nacional, a saber:

- Hidrotratamento: além de ser um processo de alto custo, é realizado sob condições operacionais muito agressivas, como por exemplo, altas pressões, que dificultam as condições de segurança, podendo mesmo obstruir um licenciamento ambiental, para instalações *off-shore*.
- Craqueamento Catalítico: de forma geral, existe o fato dos processos catalíticos convencionais terem sido desenvolvidos para condições diferentes das do Brasil, já que, em sua maioria, têm origem no Canadá, onde o petróleo é de origem betuminosa e possuem características muito diferentes das dos petróleos nacionais.
- Craqueamento Térmico: assemelha-se ao craqueamento catalítico, porém sem utilizar catalisador, substituído por injeção de areia fina, que potencializa a troca térmica, o que, em um primeiro momento, poderia ser considerado uma vantagem, mas também necessita da adição de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 que se transforma em sulfato de cálcio (CaSO_4), levando à manipulação de produtos, ponto crítico e indesejável em instalações *off-shore*.

Este projeto propõe, então, o desenvolvimento do processo de DESTILAÇÃO MOLECULAR REATIVA, no qual acontece o acoplamento da destilação molecular (alto vácuo) e conversão reativa simultaneamente, podendo ser caracterizado como um processo híbrido e intensificado. As características particulares da configuração do equipamento de destilação molecular levam à: viabilizar a implementação de alto vácuo, permitindo submeter o material a temperaturas adequadas, ter um curto tempo de residência (operacional) e ter um contato muito intenso da amostra com a superfície catalítica. Estes fatores devem proporcionar alta taxa de evaporação e alta cinética de reação e, conseqüentemente, elevadas taxas de destilação/conversão, permitindo altas taxas de processamento.

Tem-se, com isso, um modelo intensificado de processo, favorecendo sua instalação em plataformas marítimas, onde os espaços são reduzidos. Assim, o potencial de aplicação desta nova técnica é muito promissor, indicando a possibilidade de sucesso.

A idealização de aplicar o processo de destilação molecular reativa e o desenvolvimento de um equipamento para viabilizar a nova tecnologia proposta foi do grupo de pesquisa do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) / Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) em parceria com o Centro de Pesquisas e

Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES) / PETROBRAS. O projeto e a construção do destilador molecular reativo contaram com o financiamento da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e da PETROBRAS por meio do projeto intitulado: DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIA ALTERNATIVA: DESTILAÇÃO MOLECULAR REATIVA PARA TRANSFORMAR (*UPGRADING*) PETRÓLEOS EXTRAPESADOS VISANDO MELHORAR SEU ESCOAMENTO.

Esta tese de doutorado, juntamente com a tese que vem sendo desenvolvida por Tovar (2011), fazem parte deste projeto e abrangem diferentes objetivos. Este trabalho abrange exclusivamente a parte experimental do projeto, desde o desenvolvimento e construção da unidade até os experimentos com petróleo e validação da tecnologia por meio de caracterizações físico-químicas. Já o trabalho de Tovar (2011) tem como objetivo desenvolver a modelagem matemática e simulação do processo de destilação molecular centrífuga reativa e aborda a modelagem matemática, que compreende equações de transferência de massa, energia e momento.

1.2 - Objetivo

A seguir, são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese de doutorado.

1.2.1 - Objetivo Geral

Este projeto tem como objetivo estudar e desenvolver um processo intensificado híbrido que transforme o petróleo extrapesado, ou parte deste, em petróleo mais leve que possa ser injetado dentro do poço, de forma a gerar uma mistura de menor densidade e viscosidade, facilitando a extração.

O processo a ser estudado é a **DESTILAÇÃO MOLECULAR REATIVA** que permitirá promover o craqueamento - conversão de pesados em leves - do material processado contemplando o manuseio e remoção de leves.

1.2.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Montagem e desenvolvimento da unidade de destilação molecular reativa.
- Comissionamento da unidade utilizando óleos lubrificantes.
- Validação da tecnologia de destilação molecular reativa com petróleos.
- Definição das melhores condições de processamento.
- Caracterização e avaliação das cargas e dos produtos obtidos no processo.

1.3 - Escopo e Organização desta Tese

A motivação para execução deste trabalho bem como os objetivos da tese são apresentados no *Capítulo 1*. A revisão da literatura, envolvendo conceitos teóricos empregados neste estudo, encontra-se no *Capítulo 2*.

No *Capítulo 3*, são descritos com detalhes os equipamentos e as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho. Neste capítulo, também é apresentado o estudo do sistema catalítico.

O desenvolvimento do projeto, a construção e a automação do destilador molecular reativo abrange o *Capítulo 4*. A descrição de cada parte que o compõe e a metodologia de processamento também são apresentadas. Os testes de todos os componentes que compõem o equipamento finalizam o capítulo.

Os primeiros testes com material no equipamento são apresentados no *Capítulo 5*. Estes testes foram realizados com óleos lubrificantes.

A partir do desenvolvimento das habilidades com o equipamento, iniciaram-se os experimentos utilizando como matéria prima um corte de petróleo nacional. Estes experimentos são apresentados no *Capítulo 6*.

O *Capítulo 7* descreve os experimentos com um resíduo de petróleo a diferentes temperaturas do evaporador e diferentes porcentagens de catalisador.

No *Capítulo 8* são apresentados os experimentos com diferentes tipos de catalisadores.

Por sua vez, as conclusões gerais do trabalho assim como as sugestões para futuros trabalhos são apresentados no *Capítulo 9*.

Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo se inicia com uma revisão sobre o petróleo e sua composição. Em seguida, é apresentada uma curta revisão sobre óleos lubrificantes. Após, uma revisão sobre os processos de refino é abordada. A seguir, são apresentados os conceitos relevantes sobre o processo de destilação molecular. Aspectos teóricos sobre os processos de intensificação híbridos e o sistema de destilação molecular reativa também serão abordados. Para finalizar, encontra-se descrita uma revisão sobre automação industrial.

2.1 - Petróleo

A palavra petróleo tem sua origem nos termos gregos *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), e designa uma série de materiais existentes na natureza, oriundos da decomposição de organismos vivos sob condições especiais (BARBOSA, 2000).

Segundo Trigia *et al.* (2001), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho claro.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás (TRIGGIA *et al.*, 2001).

O petróleo bruto é uma mistura de milhares de substâncias químicas de tamanho e complexidade variadas: desde o metano até as moléculas de asfaltenos, cujas estruturas não são sequer perfeitamente conhecidas (BARBOSA, 2000).

O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. Isto se deve à grande variedade de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos que podem ocorrer em sua composição e que apresentam propriedades físicas bastante distintas entre si. Assim, as propriedades físicas dos petróleos podem variar, principalmente de acordo com o tipo predominante de hidrocarbonetos presentes. A diversidade de tipos e características de hidrocarbonetos que ocorrem no petróleo vai se refletir nos derivados obtidos pela sua separação por processos físicos. Esta diversidade será ainda aumentada pelos processos químicos de transformação existentes nas refinarias (FARAH, 2006).

2.1.1 - Composição

O petróleo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes (TRIGIA *et al.*, 2001).

Segundo Tissot e Welte (1978), a composição bruta de um óleo cru pode ser definida por três grupos: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Os hidrocarbonetos saturados podem ser divididos, ainda, em parafínicos, cujas cadeias de átomos são retilíneas com ligações simples e em naftênicos, de cadeias fechadas com ligações simples. A composição química do petróleo é dada, geralmente, em termos de parafinas (alcanos), naftenos (cicloalcanos) e aromáticos e os petróleos também são chamados segundo esta classificação.

Os hidrocarbonetos saturados normalmente são os encontrados em maior quantidade nos petróleos, exceto em óleos biodegradados. Podem compreender cerca de 60% em óleos parafínicos-naftênicos, cerca de 40-45% em óleos ditos aromáticos e de 20-25% em óleos biodegradados. Os hidrocarbonetos aromáticos e nafteno-aromáticos são normalmente o segundo maior grupo encontrado nos petróleos. Seu conteúdo varia de 20 a

45% em peso para 87% dos óleos. As resinas e asfaltos compreendem cerca de 0 a 40% em óleos normais. Em óleos pesados, seu conteúdo pode variar de 25 a 60%, devido a uma eliminação ou degradação de hidrocarbonetos (TISSOT e WELTE, 1978).

De fórmula geral, C_nH_{2n+2} , os alcanos são os hidrocarbonetos parafínicos de cadeia normal ou ramificada (isoalcanos) (Figura 2.1).

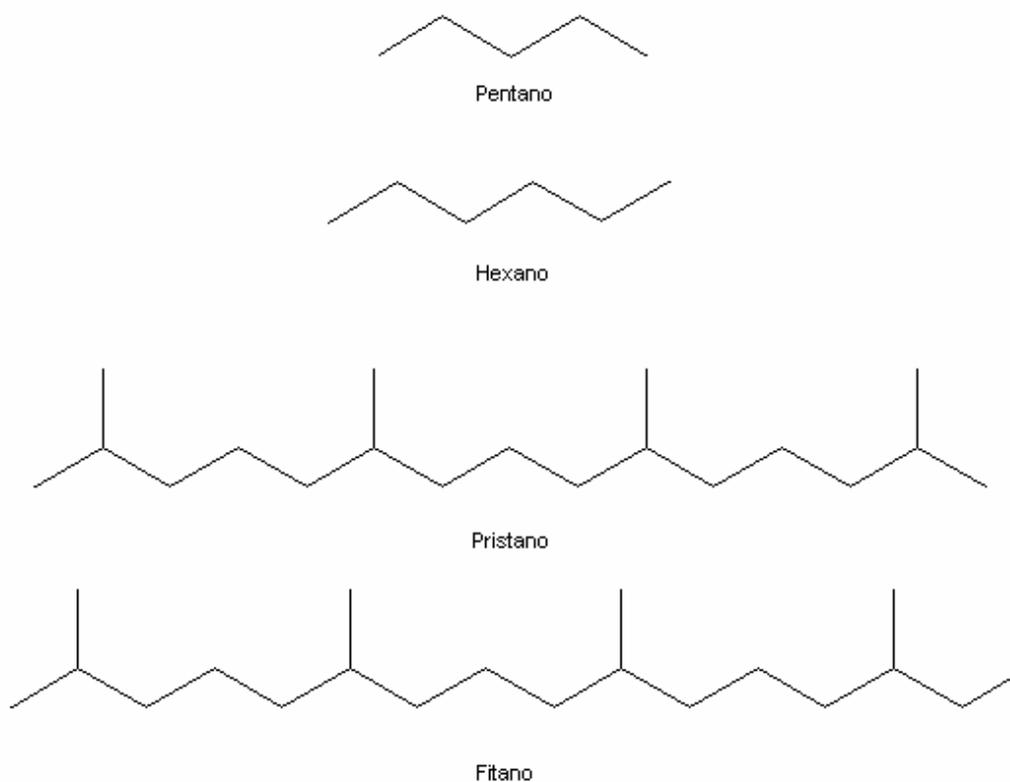


Figura 2.1: Exemplos de moléculas de hidrocarbonetos saturados encontrados no petróleo.

Nos cicloalcanos ou naftênicos, os átomos de carbono se dispõem na forma de anéis. São hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n} , podendo conter uma ou mais cadeias cíclicas e radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao anel (Figura 2.2).

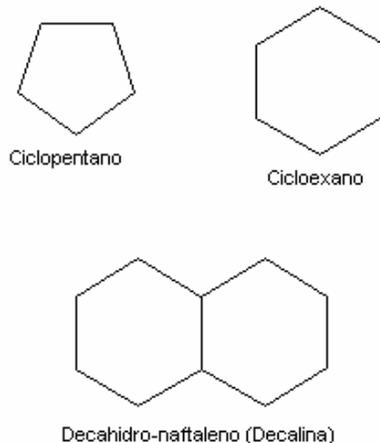


Figura 2.2: Exemplos de estruturas naftênicas encontradas no petróleo.

Os compostos aromáticos são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono (SZKLO e ULLER, 2008). Sua fórmula geral é C_nH_{2n-p} onde p varia com o número de anéis (Benzeno $p=6$; Naftaleno $p=12$; Fenantreno $p=18$) (Figura 2.3).

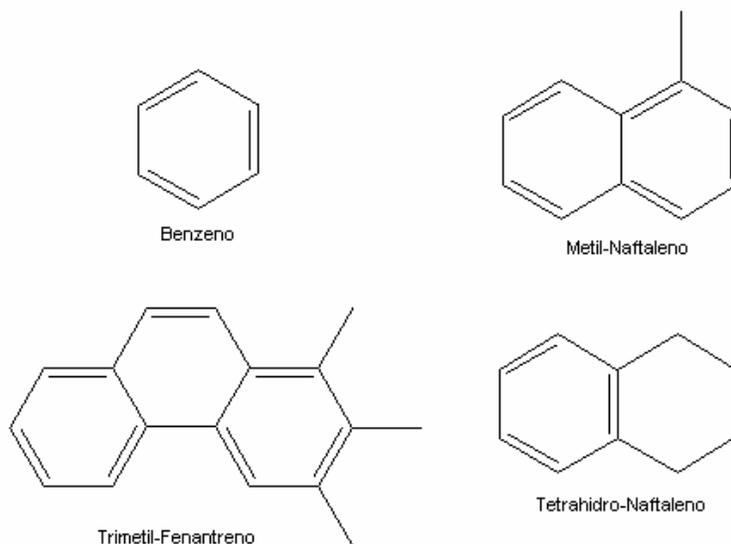


Figura 2.3: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo.

No petróleo podem, ainda, ocorrer os hidrocarbonetos mistos, isto é, que apresentem simultaneamente núcleos aromáticos e naftênicos. Segundo Tissot e Welte (1978), os compostos nafteno-aromáticos são, normalmente, os maiores constituintes das frações pesadas e ocorrem em maior proporção nos petróleos considerados “jovens”.

Os petróleos são constituídos ainda, por compostos chamados de não hidrocarbonetos. Estes compostos que contêm heteroátomos como enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e metais, dentre os quais podem ser citadas as resinas e os asfaltenos.

As resinas e os asfaltenos são moléculas de estrutura complexa de alta massa molar, formados por um arranjo complexo de moléculas policíclicas aromáticas ou núcleos naftenoaromáticos, com cadeias e heteroátomos (O, N, S) (SOARES, 2005).

A presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos resultam na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica e a viscosidade (TISSOT e WELTE, 1978).

As estruturas básicas das resinas e dos asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal. As resinas, ao contrário, são facilmente solúveis. Asfaltenos puros são sólidos escuros e não voláteis; e as resinas puras, além de serem líquidos pesados ou sólidos pastosos, são tão voláteis como um hidrocarboneto do mesmo tamanho (TRIGIA *et al.*, 2001).

Os asfaltenos quando separados, se apresentam, geralmente, sob a forma de um sólido amorfo quebradiço, com uma coloração que varia do marrom escuro ao negro. Ao serem aquecidos não apresentam ponto de fusão definido e sofrem decomposição (SPEIGHT, 1991 *apud* SOARES, 2005).

A unidade básica da estrutura de um asfaltano é um poliaromático condensado (Figura 2.4). Esta estrutura aromática condensada apresenta porções altamente reativas capazes de se ligarem a metais, principalmente níquel (Ni) e vanádio (V). Quando se comparam óleos biodegradados e não-biodegradados, os primeiros apresentam um aumento nesta fração (PETERS e MOLDOWAN, 1993 *apud* SOARES, 2005; HUNT, 1996 *apud* SOARES, 2005).

Dados de ressonância magnética nuclear (RMN) indicam que as resinas são muito menores que os asfaltenos, que têm de um a seis anéis em sua estrutura e que possuem substituintes com grande comprimento de cadeia como mostra a Figura 2.5 (SPEIGHT, 1991 *apud* SOARES, 2005).

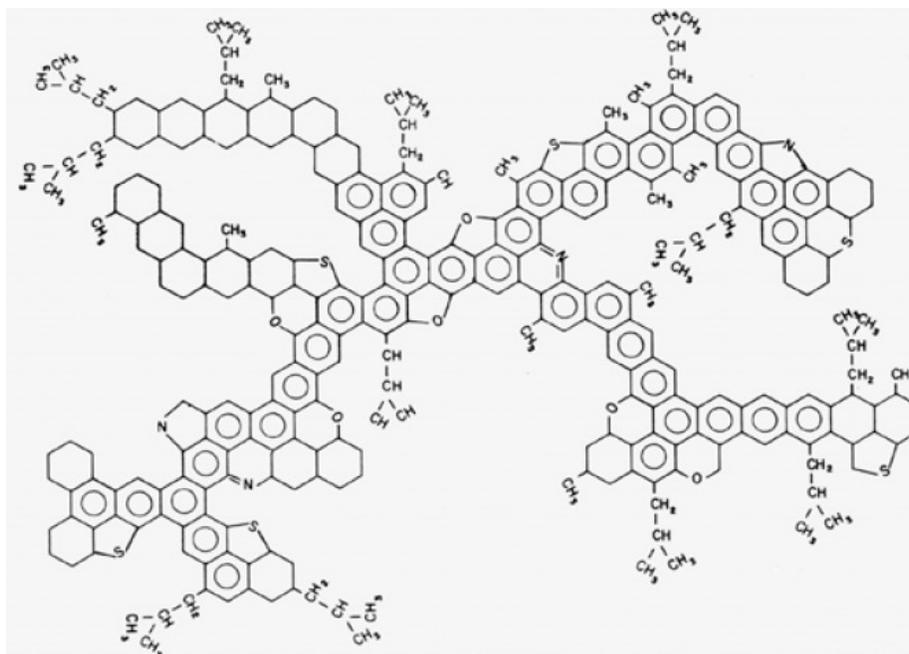


Figura 2.4: Molécula de Asfalteno obtida de óleo cru tipo Maya (ALTAMIRANO *et al.*, 1986).

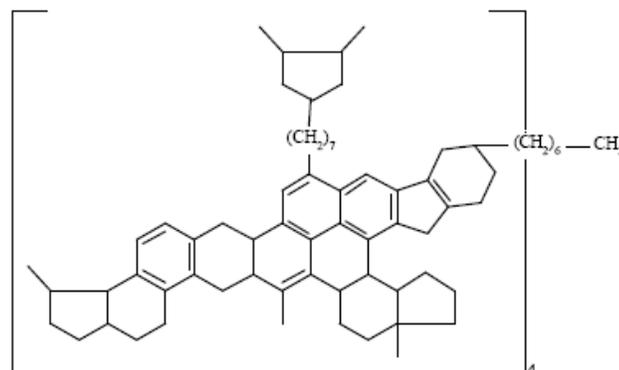


Figura 2.5: Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (SPEIGHT, 1991 *apud* SOARES, 2005).

Os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos são chamados de contaminantes e são responsáveis por efeitos indesejáveis nos derivados do petróleo. A ocorrência dos contaminantes no petróleo varia bastante, podendo aparecer em toda a faixa de ebulição tendendo a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas.

A fim de se conhecer melhor a constituição do petróleo, a *American Petroleum Institute* (API) realizou análises em vários petróleos de diferentes origens, chegando às seguintes conclusões (TRIGGIA *et al.*, 2001):

- Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades;
- A quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos presente varia muito de petróleo para petróleo. Como conseqüência, diferentes serão as características dos tipos de petróleo, dependendo desta quantidade;
- A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos, no entanto, é aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes petróleos.

2.2 - Lubrificantes

Óleos lubrificantes básicos são óleos obtidos do refino de determinados tipos de petróleo. A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra (ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis, [2005]). São usados comumente para dissipar os calores gerados pelo atrito, separar as superfícies em movimento e controlar o desgaste corrosivo. Segundo Aguiéiras (2011), atualmente, os óleos básicos, obtidos pelo processamento do petróleo, são os principais constituintes de óleos lubrificantes e podem ser classificados em minerais e sintéticos.

Lubrificantes são, essencialmente, compostos de hidrocarbonetos, mas também contém alguns compostos de enxofre e nitrogênio com traços de metais. Os hidrocarbonetos são complexos e o óleo de base contém misturas variáveis de naftenos (cicloparafinas) e aromáticos, tendo número de carbonos entre 15 e 50 (KOROISHI BLINI, 2010).

Uma das características mais importantes de um óleo lubrificante é sua viscosidade que deve variar o mínimo possível em altas temperaturas. Óleos lubrificantes são definidos como leves ou pesados de acordo com suas viscosidades cinemáticas a 40°C e massa molar (SANTOS, 2005).

Neste trabalho, óleos lubrificantes serão utilizados no início do funcionamento do destilador molecular reativo para adquirir habilidades na operação do equipamento.

2.3 - O Refino

O processo de refino constitui-se de um conjunto de processos físico-químicos para separar o petróleo em frações de derivados, transformando-os em produtos vendáveis.

A composição da carga na refinaria pode variar significativamente. Assim, as

refinarias de petróleo são sistemas complexos com múltiplas operações que dependem das propriedades de insumo e de produtos desejados. Por esta razão “não existem duas refinarias iguais no mundo” (SZKLO e ULLER, 2008).

O objetivo inicial das operações na refinaria consiste em conhecer a composição do petróleo a ser destilado, pois são variáveis a constituição e o aspecto do petróleo bruto, segundo a formação geológica do terreno de onde é extraído. É por meio destas informações de composição que é determinada a rota de processamento para cada óleo.

Segundo Szklo e Uller (2008), as operações de uma refinaria incluem cinco categorias:

- Operações de *topping* (ou separação de hidrocarbonetos): trata-se da separação da carga (petróleo cru) em diferentes grupos e/ou frações de hidrocarbonetos (destilação, desasfaltação a solvente (*downstream*));
- Craqueamento térmico ou catalítico de hidrocarbonetos: envolve quebra de moléculas grandes (pesadas) de hidrocarbonetos em moléculas menores;
- Combinação de hidrocarbonetos: envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior (alquilação, esterificação e polimerização);
- Rearranjo de hidrocarbonetos: altera a estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono (reformação catalítica e isomerização);
- Tratamento e *blending*: envolvem o processamento de derivados de petróleo para remoção de enxofre, nitrogênio, metais pesados e outras impurezas. O *blending* (ou a mistura, a formulação do produto) é a última fase do processo de refino que é usada para obtenção do produto final (unidades de recuperação de enxofre e unidades de hidrotreatamento).

O primeiro processo a que o óleo bruto é submetido é a retirada de água, sedimentos e sais corrosivos. Normalmente, estas operações são feitas antes mesmo do petróleo chegar à refinaria.

O processamento ou refino de petróleo se inicia com as destilações atmosférica e a vácuo, de onde se obtém as chamadas frações básicas de refino, as quais podem compor diretamente um produto ou servir de carga para outros processos.

Na destilação atmosférica, o petróleo é aquecido e fracionado em uma torre que possui pratos perfurados em várias alturas. Como a parte inferior da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos sobem e se condensam ao passarem pelos pratos. Nessa etapa são extraídos: gases combustíveis, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e um óleo pesado, chamado resíduo atmosférico, que é extraído do fundo da torre. Esse resíduo é então reaquecido e levado para uma outra torre, onde o seu fracionamento ocorrerá a uma pressão abaixo da atmosfera (destilação a vácuo). Nesta torre será extraída mais uma parcela de óleo diesel e um produto chamado genericamente de Gasóleo, que não constitui um produto pronto. Ele servirá como matéria-prima para produção de gases combustíveis, GLP, gasolina e outros. O resíduo de fundo da destilação a vácuo é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou será usado como óleo combustível pesado (PETROBRAS [2005]). Após o fracionamento do petróleo, obtêm-se correntes com composições ricas em nafta, querosene e gás combustível, dentre outros produtos.

No entanto, a produção proveniente dos processos de destilação não possui uma distribuição de produtos adequada à demanda do mercado. Há um excesso de produtos pesados, como o óleo combustível e falta de produtos como a gasolina, GLP, óleo diesel; adicionando, ainda, um agravante, a octanagem da gasolina obtida por destilação direta é baixa (RAWET, 1998 *apud* LÓVON, 2009). Outro aspecto do processo é a geração de resíduo de compostos pesados no fundo das torres de destilação que não possuem valor comercial. Uma alternativa para a adequação dos produtos é a utilização do craqueamento catalítico fluido. Este processo é utilizado nas refinarias modernas para a conversão de produtos pesados em produtos mais leves, de maior valor agregado (LÓVON, 2009).

A carga do craqueamento catalítico é, normalmente, constituída de gasóleos leves e pesados da unidade de destilação atmosférica (ou de destilação a vácuo), da unidade de coqueamento e das operações de desasfaltação. O craqueamento catalítico torna a refinaria mais flexível em relação à sua carga de alimentação, permitindo-lhe maior adaptação a crus mais pesados. No entanto, quanto mais parafínica for a carga, mais fácil o seu craqueamento, porque o catalisador dificilmente quebra os anéis aromáticos dos compostos que compõem a carga do craqueamento catalítico (SZKLO e ULLER, 2008).

Nos processos de craqueamento catalítico em leito fluidizado FCC (*fluid catalytic cracking*), o óleo e seu vapor, pré – aquecidos a uma temperatura de cerca de 260°C a 430°C, entram em contato com o catalisador quente (vindo do regenerador), a uma temperatura de 700 °C, dentro do próprio reator, ou antes, na própria linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de *riser*, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos (MARIANO, 2001).

O catalisador é um granulado muito fino e, quando misturado com o vapor, apresenta muitas das propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de óleo que permaneça sobre o catalisador é removido por meio de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Já o catalisador segue para um vaso separado, no qual será regenerado em um processo de queima com ar, que promove a remoção dos depósitos de coque. A queima dos depósitos de coque gera uma grande quantidade de energia, que serve como fonte de calor para a carga, e supre não apenas a energia necessária às reações de craqueamento, como também o calor necessário para o aquecimento e vaporização da mesma. A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo da natureza do processo utilizado (MARIANO, 2001).

Uma complexa série de reações ocorre quando as moléculas de gasóleo entram em contato com o catalisador. A Tabela 2.1 mostra as reações que ocorrem no FCC.

Tabela 2.1: Reações importantes que ocorrem no FCC (Adaptado de SADEGHBEIGI, 2000).

1. Craqueamento:	
Parafinas craqueadas em olefinas e parafinas de cadeias menores	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$
Olefinas craqueadas em olefinas de cadeias menores	$C_9H_{18} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{10}$
Cisão da cadeia aromática lateral	$ArC_{10}H_{21} \rightarrow ArC_5H_9 + C_5H_{12}$
Naftalenos (ciclo-parafinas) craqueadas a olefinas e compostos de anéis menores	$Cyclo-C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + C_4H_8$
2. Isomerização:	
Mudança da ligação olefínica	$1-C_4H_8 \rightarrow trans-2-C_4H_8$
Normal olefina para iso-olefina	$n-C_5H_{10} \rightarrow iso-C_5H_{10}$
Normal parafina para iso-parafina	$n-C_4H_{10} \rightarrow iso-C_4H_{10}$
Ciclo-hexano para ciclo-pentano	$C_6H_{12} + C_5H_9CH_3$
3. Transferência de Hidrogênio:	
	Naftaleno + Olefina \rightarrow Aromatico + Parafina
Ciclo-aromatização	$C_6H_{12} + 3C_5H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 3C_5H_{12}$
4. Trans-alquilação / Transferência do Grupo Alquil	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
5. Ciclização de Olefinas em Naftênicos	$C_7H_{14} \rightarrow CH_3-ciclo-C_6H_{11}$
6. Desidrogenação	$n-C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{16} + H_2$
7. Desalquilação	$Iso-C_3H_7-C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$
8. Condensação	$Ar-CH = CH_2 + R_1CH = CHR_2 \rightarrow Ar - Ar + 2H$

Tem-se, ainda, o processo de viscoredução, que visa à redução da viscosidade de derivados pesados e o aumento da quantidade de gasóleo destinado particularmente à produção de gasolina. Este processo, assim como o craqueamento térmico, emprega o calor e a pressão como agentes de quebras de moléculas pesadas em leves. Comumente, o craqueamento térmico tem rendimento de 10-15% de conversão de resíduo de vácuo em leves. A única vantagem do processo em relação ao craqueamento catalítico refere-se à inexistência do problema de contaminação do catalisador (que ocorre no FCC) (SZKLO e ULLER, 2008).

Uma série de outras unidades de processamento são utilizadas na transformação das frações pesadas em produtos mais leves (de maior valor agregado), adequando as frações destiladas às especificações para consumo.

No processo proposto nesta tese, que trata do desenvolvimento do processo de destilação molecular reativa, tanto o agente calor (com temperaturas atmosféricas de até 700°C) como o catalisador serão responsáveis pela quebra das moléculas de hidrocarbonetos. Porém, o grande diferencial está no alto vácuo do processo (chegando em torno de 10^{-3} mmHg), que permite a separação imediata das moléculas mais leves formadas, deslocando o equilíbrio no sentido das reações desejadas.

2.4 - O Processo de Destilação Molecular

A destilação molecular (*molecular distillation*), ou destilação de passo curto (*short path distillation*), como também é conhecida, é um processo não convencional e representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixas temperaturas. O processo de destilação molecular encontra utilidade na separação e purificação de materiais de alta massa molar e de produtos termicamente sensíveis (ERCIYES *et al.*, 1987 *apud* BATISTELLA, 1999).

Uma revisão sobre as teorias e métodos do processo de destilação molecular está bem referenciada em Batistella, 1996 e em Batistella 1999.

Atualmente este processo vem sendo utilizado na purificação de materiais de alto valor agregado. Algumas aplicações usuais para este processo são:

- Produção de pró-vitamina A por meio do óleo de palma (BATISTELLA e MACIEL, 1998);
- Purificação de vitamina E (alfa, beta, gama e delta tocoferóis) a partir do destilado desodorizado do óleo de soja (MARTINS *et al.*, 2006);
- Produção de vitamina K (HICKMAN, 1943 *apud* BATISTELLA, 1999);
- Preparação de cosméticos, como, por exemplo, álcool de lanolina e ácidos de lanolina (BATISTELLA e MACIEL, 2002);
- Produção e concentração de monoglicerídeos e diglicerídios (FREGOLENTE *et al.*, 2006; FREGOLENTE *et al.*, 2007; FREGOLENTE *et al.*, 2010);
- Obtenção de tocoferóis (MORAES *et al.*, 2004; MORAES *et al.*, 2006);
- Purificação de óleos essenciais (TOVAR. *et al.*, 2010);
- Separação de compostos de alta massa molar, como os derivados de petróleo (SANTOS, 2005; WINTER, 2007; LOPES, 2008; ROCHA, 2008; ROCHA, 2009; LIÑAN, 2009; HERNÁNDEZ, 2009).

Na destilação molecular a decomposição térmica do material é praticamente nula. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, uma vez que encontrarão um percurso relativamente desobstruído. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida não há equilíbrio líquido-vapor, sendo a destilação molecular

considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943 *apud* BATISTELLA, 1999).

A destilação molecular opera eficientemente a pressões de 0,0001 a 0,001 mmHg, onde a taxa de destilação é máxima, sem ocorrer retorno das moléculas evaporadas devido a quase ausência de colisões de moléculas na fase vapor (BATISTELLA, 1999).

Na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado e a convecção devido à ebulição não existe, como ocorre na destilação convencional. Em razão desta característica e, considerando-se que a alta viscosidade e as massas molares elevadas dificultam a difusão (Perry e Chilton, 1980), a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial, na qual ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos (BATISTELLA, 1999);
- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno é o evaporador e o tubo externo é o condensador (BATISTELLA, 1999);
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (PERRY e CHILTON, 1980). Neste trabalho, o evaporador do destilador molecular reativo é do tipo centrífugo.

O poder de separação dos destiladores moleculares é definido como a razão entre a separação na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande (BATISTELLA, 1999).

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador, com facilidades para aquecimento, onde o destilando é espalhado em uma fina camada, e de um condensador, com facilidades para resfriamento, normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros, ambos sob pressão da ordem de 0,01 a 0,001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído, normalmente, por dois ou mais estágios.

O processo de destilação molecular também vem sendo estudado por inúmeros autores (Wang *et al.*, 2009; Oterhals *et al.*, 2010), inclusive pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS (Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado e Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação) (Santos *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2006; Maciel *et al.*, 2006; Winter *et al.*, 2006; Winter *et al.*, 2007; Lopes *et al.*, 2009; Duran *et al.*, 2010, Linñan *et al.*, 2010;) e tem se mostrado muito eficiente para o processamento de petróleo.

2.5 - Intensificação de Processos e Estudo de Processos Híbridos

Intensificação de Processos refere-se a desenvolvimentos de tecnologias radicais, para miniaturização de plantas de processos que alcancem a mesma produção e objetivos que em processos convencionais de maior tamanho. O principal objetivo é diminuir o tamanho da planta, trocando um equipamento ou processo grande, caro e de alta demanda de energia por um pequeno, de menor custo e mais eficiente (TSOURIS e PORCELLI, [2003] *apud* SIVAKUMAR *et al.*, [2007]). Menor é mais seguro! Portanto, a intensificação de processos aumenta consideravelmente a segurança intrínseca dos processos químicos (SIVAKUMAR *et al.* [2007]).

Atualmente, muitas empresas têm adotado a intensificação de processos, criando técnicas e métodos inovadores aumentando a eficiência energética e a rentabilidade dos processos.

Os reatores multifuncionais, que combinam tarefas múltiplas em uma única unidade (ex. reatores químicos que integram outras funções como separações), formam a base dos processos de intensificação e a destilação reativa é um clássico exemplo de intensificação de processos.

A combinação de reação química e destilação em um único processo vêm se tornando popular nos últimos anos devido ao seu potencial para melhorar o projeto de processos. Sendo relativamente um assunto novo, pesquisas em vários aspectos como modelagem, simulação e aplicações comerciais vêm sendo abordados (TAYLOR e KRISHNA, 2000; YANG *et al.*, 2006; HARMSEN, 2007). Comparada à abordagem convencional, a destilação reativa apresenta algumas vantagens como redução do capital e dos custos operacionais devido ao aumento do rendimento, da seletividade e da economia de energia (TAYLOR e KRISHNA, 2000, NOERES *et al.*, 2001 *apud* NOERES *et al.*, 2002).

Além disso, a combinação de reação e destilação é, particularmente, vantajosa, pois os produtos de reação podem ser removidos da zona de reação melhorando significativamente o rendimento global, a seletividade e a conversão comparada a um processo convencional. No processo de destilação reativa, o número de equipamentos de processo e a energia utilizada são freqüentemente muito mais baixos que em um processo convencional.

Em geral, os benefícios da destilação reativa incluem:

- Aumento da velocidade e melhora da eficiência;
- Redução de custos operacionais – uso reduzido de equipamentos, de energia e manipulação;
- Menos desperdício e menos subprodutos;
- Aumento da qualidade dos produtos - as substâncias químicas são expostas ao calor somente uma vez, reduzindo oportunidade de degradação.

2.6 - Sistemas de Destilação Molecular Reativa

O sistema considerado de processo é composto por duas operações unitárias: reação e destilação molecular, de forma a introduzir aspectos operacionais de intensificação de processo. A existência de uma película líquida, de elevada área de contato por massa, e também, a existência de altos níveis de transferência de mássica e térmica, associados ao processo de reação catalítica, levou à idealização do destilador molecular reativo.

2.6.1 - Premissas Operacionais

Os equipamentos utilizados no processo de destilação molecular possuem duas configurações principais: o centrífugo e o de filme agitado (descendente). A Tabela 2.2 apresenta as características mais relevantes dos equipamentos de destilação moleculares.

O destilador de filme descendente apresenta evaporador e condensador na forma tubular concêntricos e o espaço anular entre estes é muito pequeno, da ordem de centímetros, dificultando a aplicação, substituição do catalisador e até mesmo a limpeza do evaporador. Já o destilador molecular centrífugo, apresenta espaço anular maior entre o evaporador e o condensador, além de apresentar abertura frontal, que viabiliza a catálise heterogênea, através da aplicação do catalisador na superfície do evaporador. Com a abertura do equipamento, o condensador que fica na parte frontal do evaporador libera todo o espaço para fazer a aplicação do catalisador. Assim, este projeto pretende desenvolver o destilador molecular reativo centrífugo.

Tabela 2.2 - Características do destilador molecular centrífugo e do destilador molecular de filme agitado (HERNÁNDEZ, 2009).

Características	Destilador Molecular	
	Centrífugo	De filme Agitado
Equipamento	Um funil cônico revolvendo-se rapidamente é usado como evaporador.	Tubos cilíndricos concêntricos, com rotor central que promove espalhamento da amostra.
Alimentação	É feita no centro de um disco aquecido que gira a alta velocidade.	É realizada pelo topo do equipamento sobre um disco metálico giratório e atinge a superfície aquecida do evaporador devido à força centrífuga.
Sistema de Agitação	Não é necessário o uso de um sistema de agitadores, pois o fluxo de material no evaporador já é constantemente renovado pela ação da força centrífuga.	<p>A presença de agitação garante:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ A renovação do filme mecanicamente sobre a superfície do evaporador. ➤ O mecanismo de transferência de massa como o de calor. ➤ Distribuição uniforme do material na superfície do evaporador e a mistura do produto.
Formação do filme	Filme de rápido movimento e espessura uniforme.	O filme escoia pelas paredes do evaporador em virtude da força gravitacional.
Vazão	Regime laminar de fluxo	Regime turbulento de fluxo
Operação	Com o fornecimento de calor, as moléculas mais voláteis que se encontram sobre o disco aquecido evaporam, encontram o condensador, se liquefazem e são retiradas do sistema.	Uma parte do material no contato com o evaporador quente volatiliza, migra até o condensador, e é retirado do sistema na corrente de destilado.

É muito importante que, durante o processo de destilação reativa heterogênea, seja evitada a formação de caminhos preferenciais no catalisador depositado sobre o evaporador; este fenômeno pode indicar que a distribuição de catalisador não está homogênea, requerendo reaplicação do catalisador. A fixação do catalisador deve promover um espalhamento muito regular sendo fundamental que o evaporador apresente espaço suficiente para desenvolver a aplicação. O equipamento de destilação molecular centrífugo tem a parte frontal absolutamente aberta, e o condensador fica na parte frontal do evaporador liberando todo o espaço para fazer a aplicação do catalisador na superfície de evaporação, apresentando acessibilidade ideal.

Finalmente, deve ser considerado que, apesar do alto vácuo existente na operação da destilação molecular reativa, a película gerada na superfície de reação/evaporação, bem como sua característica de fluxo, faz com que seja maximizado o contato entre o catalisador, meio reacional e, também, a superfície de aquecimento, possibilitando alto grau de transferência térmica e de massa, favorecendo elevadas cinéticas de reação, e de destilação.

2.7 - Automação Industrial

Silveira e Santos (1998) *apud* Atala (2004) definem automação industrial como um conceito e um conjunto de técnicas por meio das quais são construídos sistemas ativos capazes de atuar com eficiência pelo uso de informações recebidas do meio sobre o qual atuam.

Inicialmente, a implantação de processos automatizados na indústria tinha o objetivo de alcançar maior produtividade e redução de custos. Contudo, a experiência revelou que isso nem sempre é verdadeiro. O investimento para implantação de sistemas automáticos é elevado e, além disso, a nova instalação requer recursos, inclusive humanos, dispendiosos para sua manutenção. Atualmente, o principal motor da automação é a busca de maior qualidade dos processos, para reduzir perdas (com reflexo em custos) e possibilitar a fabricação de bens que de outra forma não poderiam ser produzidos, bem

como do aumento da sua flexibilidade. A presença da automação na economia global e na vida humana diária é crescente, sendo a automação industrial considerada hoje um instrumento fundamental para a qualidade e produtividade das empresas (GUTIERREZ e PAN, [2011]).

Em automação industrial busca-se a eliminação da intervenção humana em um processo de produção, quer seja na operação das máquinas da linha de produção ou no controle de processos que envolvam variáveis mensuráveis, a partir das quais uma eventual atuação seja necessária para obtenção de produto ou resultado final (PUPO, 2002).

Um dos grandes desafios da automação consiste em determinar com precisão quais são as variáveis que devem ser manipuladas e em que magnitude, para que as variáveis controladas se mantenham nos valores desejados. Os cálculos efetuados com esse objetivo são incorporados aos algoritmos executados pelos controladores, para emissão das ordens enviadas aos atuadores. O procedimento mais adotado para esses cálculos e também o mais tradicional é o denominado controle PID (Proporcional – Integral – Derivativo), que se baseia nos desvios já ocorridos (GUTIERREZ e PAN, [2011]).

A automação de uma planta industrial é realizada por meio da implementação de sensores, atuadores, comandados por sistemas remotos. As medidas dos sensores e a tomada de decisão dos atuadores são realizadas por sinais que transitam entre o sistema supervisor e a planta. Uma planta automatizada, com aquisição de variáveis do processo em tempo real, e munida de estratégias de controle bem configuradas, proporciona benefícios tanto ao produtor com redução de queixas, devoluções, processos e custos, como ao consumidor final que dispõe de um produto mais padronizado (ATALA, 2004).

A unidade de destilação molecular reativa será totalmente automatizada, facilitando os trabalhos na planta e, principalmente, diminuindo a intervenção humana no processo.

A seguir, no *Capítulo 3*, serão descritas as metodologias que serão adotadas na execução deste trabalho.

Capítulo 3 - METODOLOGIA

Neste capítulo, serão descritos com detalhes os equipamentos e as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho de tese.

É importante ressaltar que este trabalho, juntamente com o trabalho de Tovar (2011), trata dos primeiros desenvolvimentos da nova tecnologia proposta de destilação molecular reativa.

As metodologias empregadas na execução deste trabalho são mostradas na Figura 3.1 e estão descritas neste capítulo.

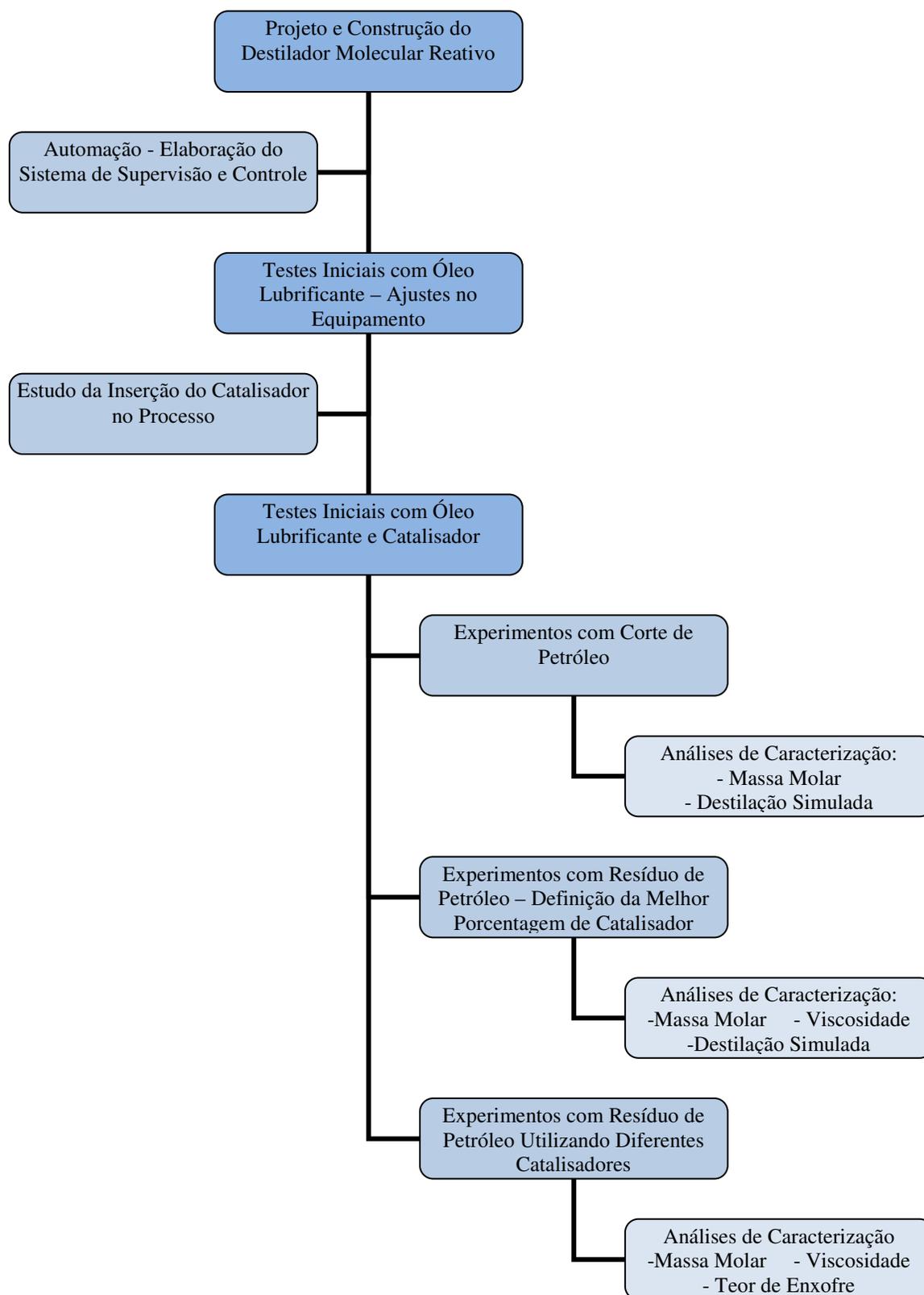


Figura 3.1: Metodologia dos trabalhos executados nesta tese.

3.1 - Projeto e Construção da Unidade

Este trabalho iniciou-se com a implementação do protótipo de destilador molecular reativo para aplicação em ambientes marítimos (*Off-Shore*). O projeto da unidade foi desenvolvido pelo Dr. Cesar Benedito Batistella com auxílio do grupo de pesquisa em Destilação Molecular Reativa de Petróleos do LOPCA/LDPS a partir do conhecimento adquirido durante o projeto do destilador molecular centrífugo (Projeto FAPESP nº 01\10092-2). Ensaios preliminares da possibilidade de reação/separação nesse destilador provou a potencialidade dos projetos aqui propostos.

No desenvolvimento do equipamento inédito capaz de craquear e separar simultaneamente, foram considerados os aspectos termodinâmicos, de transferências de massa e calor; de cinética de reação e de separação de voláteis, visando otimizar ao máximo o processo. O equipamento foi projetado em dois módulos, o destilador molecular reativo propriamente dito e o sistema de eliminação de compostos leves, que facilita o processamento de óleos leves.

O equipamento foi construído inteiramente em aço inox e as utilidades foram adquiridas de fornecedores que atendiam às condições de trabalho desejadas.

A automação do destilador molecular reativo iniciou-se após a instalação da planta no LOPCA/LDPS. O sistema de supervisão e controle foi idealizado pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS. Esta etapa foi desenvolvida para capacitar o equipamento a operar, nas mais diversas condições de processo, por meio do controle computacional.

Em seguida, o equipamento foi inteiramente testado para verificar se o sistema de supervisão e controle da planta funcionava de forma eficiente.

3.2 - Testes Iniciais com Lubrificante

O teste inicial com lubrificante é de extrema importância para o conhecimento do funcionamento do equipamento e para verificação de possíveis vazamentos, do nível de pressão atingido pelo equipamento e para avaliar o processo em termos de separação.

As condições operacionais do destilador molecular reativo foram estabelecidas por meio de ensaios seguindo a metodologia sem reação, utilizando um óleo lubrificante leve aqui chamado de lubrificante E (nome fantasia). O óleo lubrificante E sem catalisador foi alimentado no equipamento e as seguintes condições operacionais foram definidas no sistema de controle: temperatura do evaporador de 300°C e vazão de alimentação de 1,3 Kg/h. Foram obtidas duas correntes de saída do processo, uma de destilado e outra de resíduo. A pressão de operação do sistema foi menor do que 1µbar durante todo o processamento.

Um teste com óleo lubrificante e catalisador A (catalisador comumente utilizado no processo de FCC) também foi realizado, utilizando-se as mesmas condições operacionais do experimento anterior. Este teste teve como objetivo avaliar o comportamento do equipamento com a utilização de um catalisador sólido e foi extremamente importante para avaliar as condições operacionais das bombas de processamento e principalmente do vácuo do processo.

Para realizar tal teste, um estudo do sistema catalítico foi realizado para determinar a melhor forma de inserção do catalisador no processo. Este estudo é apresentado a seguir.

3.3 - Estudo do Sistema Catalítico

Catálise é o fenômeno no qual a reação ocorre na presença de um catalisador. O catalisador é uma substância que afeta a velocidade de reação do processo. Os catalisadores normalmente são responsáveis por promover um caminho ou mecanismo diferente para que

a reação ocorra com menor consumo de energia. Os catalisadores podem diminuir a energia de ativação aumentando a velocidade de reação.

No processo de destilação molecular reativa, a catálise ocorre de forma heterogênea, na qual o catalisador e os reagentes se encontram em fases distintas, normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente e com menor energia de ativação.

O equipamento construído permite a viabilização da reação por meio da colocação de catalisador na superfície do evaporador e por meio da alimentação da mistura do catalisador mais petróleo. Analisando-se as duas possibilidades encontram-se algumas dificuldades em relação à fixação do catalisador na superfície do evaporador que estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Dificuldades na fixação do catalisador na superfície do evaporador.

Homogeneização do catalisador na superfície do evaporador	A colocação do catalisador na superfície do evaporador deve ser feita da forma mais homogênea possível, evitando a formação de áreas com maior quantidade de catalisador e a formação de caminhos preferenciais. Além disso, deve ser tomado extremo cuidado para que o disco não fique desbalanceado, podendo interferir na eficiência de rotação do disco evaporador.
Uso de resina epóxi para fixar o catalisador	A fixação do catalisador na superfície do evaporador deve ser feita por uma resina epóxi capaz de suportar temperaturas de até 350°C. Esta resina deve ser inerte, não causando qualquer interferência ao processo. A camada de resina deve ser mínima e permitir que o calor da superfície do evaporador chegue até o catalisador.
Diminuição da área superficial do catalisador	A área superficial do catalisador, neste caso, será diminuída. Isto irá acontecer já que uma parte do catalisador ficará fixada na superfície do evaporador.
A substituição do catalisador	A substituição do catalisador deverá ser estudada. No processo de FCC, o catalisador é facilmente envenenado durante o processo. Neste caso, isso acarretaria na necessidade de substituição do catalisador. Além disso, a retirada do material epóxi da superfície do evaporador deverá ser estudada, para que não provoque danos ao equipamento, como riscos na superfície do disco ou até mesmo desbalanceamento.
A avaliação do catalisador	Neste caso, esta avaliação ficará comprometida, já que o catalisador estará afixado à resina epóxi, sendo impossível separar a resina do catalisador.

Contudo, verifica-se que a alimentação da mistura de catalisador mais petróleo é, primeiramente, mais viável que a distribuição do catalisador na superfície do evaporador, em virtude das dificuldades apresentadas.

Sendo assim, optou-se por iniciar os experimentos através da mistura de catalisador à amostra inicial. Este tipo de processamento também pode apresentar dificuldades durante a passagem da mistura petróleo + catalisador pelas bombas de engrenagem. Porém, é mais

eficiente na validação do equipamento para o processo de destilação molecular reativa, já que a metodologia de adição do catalisador à amostra inicial é facilmente reproduzida.

A metodologia para misturar o catalisador à amostra inicial levou em consideração a porcentagem mássica de catalisador (% m/m) testada em cada experimento. Para isso, pesou-se a amostra de petróleo inicial e a partir da porcentagem de catalisador desejada em cada teste, calculou-se a massa de catalisador necessária. A massa de catalisador foi pesada e adicionada à amostra inicial, que foi misturada com auxílio de um agitador até a homogeneização completa da amostra. Em seguida, alimentou-se a mistura no equipamento.

A Figura 3.2 mostra o perfil cônico do evaporador molecular, que proporciona ao processo intensa transferência de calor, de massa e de momento, promovendo elevado contato da amostra de petróleo + catalisador com a superfície aquecida do disco evaporador, permitindo elevadas taxas de cinética reacional, intensificando o processo.

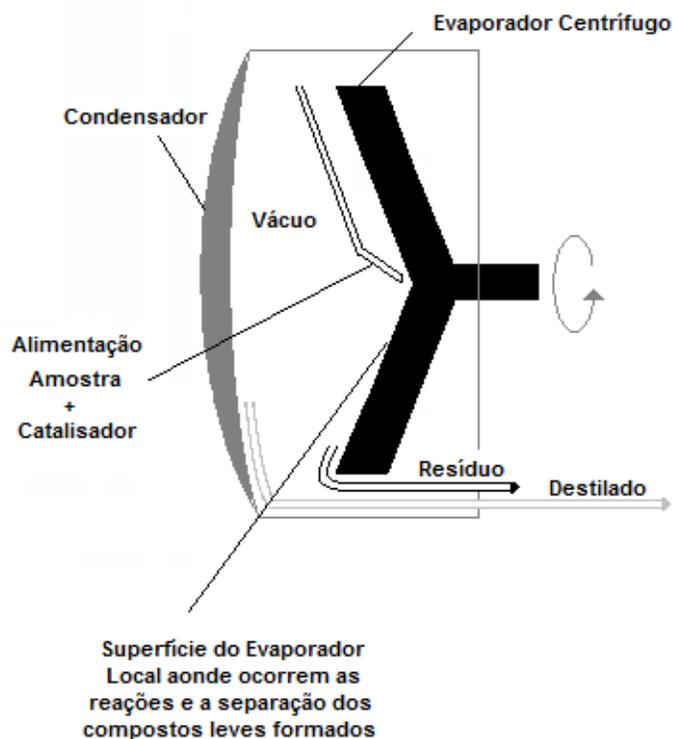


Figura 3.2 Figura esquemática da reação na superfície do evaporador.

A mistura de catalisador + petróleo é alimentada diretamente no centro do evaporador centrífugo como mostra a Figura 3.2. O intenso contato da amostra com o catalisador e com a superfície aquecida do disco evaporador faz com que ocorra o craqueamento e a evaporação das moléculas formadas, que devido ao vácuo do processo seguem em direção ao condensador, onde condensam.

Quatro tipos de catalisadores foram utilizados no processo, de acordo com a disponibilidade de cada um no laboratório, durante a realização dos experimentos. Foram utilizados dois catalisadores virgens e um catalisador regenerado utilizados no processo de FCC. Ainda, um catalisador produzido para atender as características do processo de destilação molecular reativa foi testado.

Os catalisadores virgens do FCC vêm sendo utilizados com sucesso no craqueamento de gasóleos e foram testados com o objetivo de se avaliar a viabilidade deste catalisador no processo aqui proposto. As características destes catalisadores (A e C) são muito semelhantes, já que se trata do mesmo catalisador, apenas diferem em relação ao lote de fabricação.

O processo de FCC é um processo dinâmico onde os catalisadores virgens e regenerados co-participam das reações no *riser*. Os catalisadores regenerados já reagiram e foram queimados no processo, porém não possuem a mesma atividade dos catalisadores virgens. Estes catalisadores também foram testados para comparar a eficiência do processo com relação ao tipo de catalisador e como uma possível fonte de aplicação deste material.

Um catalisador Al-MCM-41 foi desenvolvido exclusivamente para o processo de destilação molecular reativa no Laboratório de Catálise e Petroquímica do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural, do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (LCP-NEPGN/UFRN), coordenado pelo Professor Doutor Antonio Souza de Araujo. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, este catalisador é o único que poderá ser modificado, de acordo com as necessidades do processo.

A Tabela 3.2 apresenta algumas características dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Tabela 3.2: Características dos catalisadores utilizados neste trabalho de Tese.

Catalisador A	Catalisador Virgem do processo de FCC Microatividade Catalítica (MAT): 77% Volume dos Poros: 0,35cm ³ /g Tamanho médio de partículas: 69µm Densidade Aparente:0,74cm ³ /g Área Total: 322 m ² /g
Catalisador B	Catalisador Regenerado do processo de FCC Microatividade Catalítica (MAT): 69% Ni: 898 ppm V: 662 ppm Tamanho médio de partículas: 67µm Carbono: 0,08 % peso
Catalisador C	Catalisador Virgem do processo de FCC Microatividade Catalítica (MAT): 77% Volume dos Poros: 0,37cm ³ /g Tamanho médio de partículas: 78µm Densidade Aparente:0,77cm ³ /g Área Total: 324 m ² /g
Catalisador D	Catalisador Al-MCM-41 Produzido pelo LCP-NEPGN/UFRN Diâmetro do poro: 1,60 nm Volume de poros: 0,30cm ³ .g ⁻¹

Os catalisadores virgens possuem cor branca e não participaram de reações. Os catalisadores regenerados possuem cor cinza claro, este catalisador já reagiu no processo de FCC e já foi queimado no processo de regeneração. Os catalisadores gastos são aqueles impregnados de coque do processo de FCC e possuem cor preta. A Figura 3.3 mostra um catalisador virgem, um catalisador regenerado e o catalisador desenvolvido para o processo.

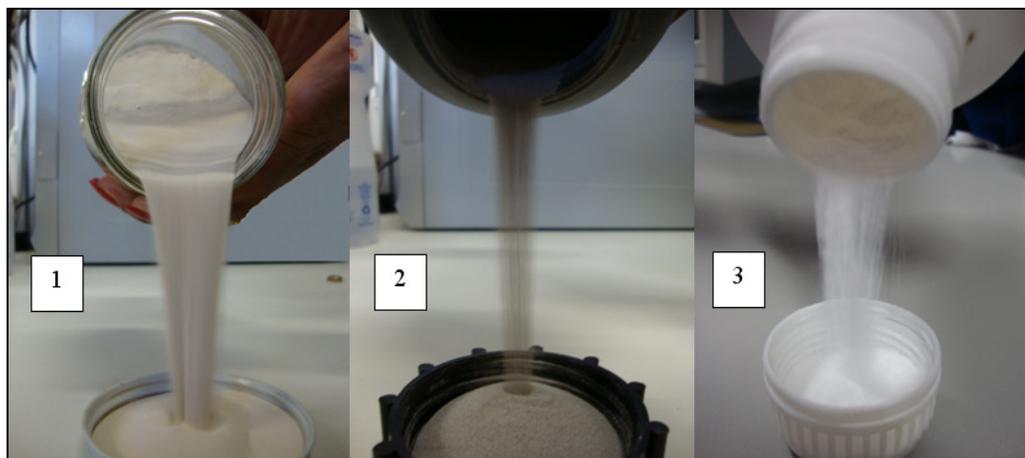


Figura 3.3: Imagens de um catalisador virgem (1), de um catalisador regenerado (2) e do catalisador desenvolvido para o processo pelo LCP-NEPGN/UFRN (3).

Os catalisadores utilizados no processo foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva de raios-X (EDX), fabricado pela LEO *Electron Microscopy/Oxford* (Inglaterra), MEV modelo Leo 440i e EDX modelo 6070. O equipamento utilizado para o recobrimento metálico das amostras foi o *Sputter Coater POLARON*, modelo: SC7620 da marca VG Microtech (Inglaterra). As amostras foram recobertas com ouro (Au) (espessura da camada 92\AA). As condições das análises de MEV foram: tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 200 pA.

As análises de MEV estão apresentadas nas Figuras 3.4 a 3.7. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de observar a morfologia dos diferentes catalisadores utilizados durante os experimentos.

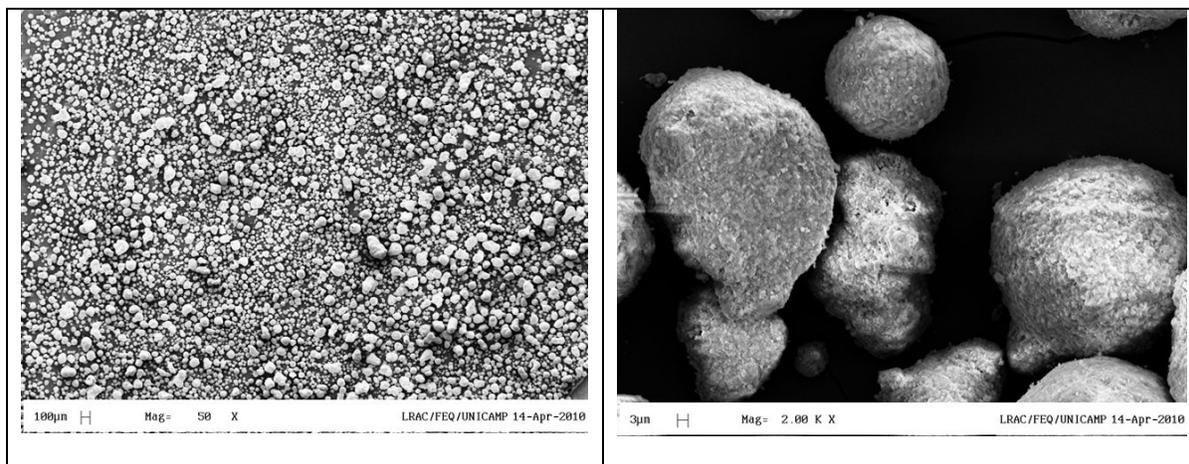


Figura 3.4: Microscopia eletrônica de varredura para o Catalisador A.

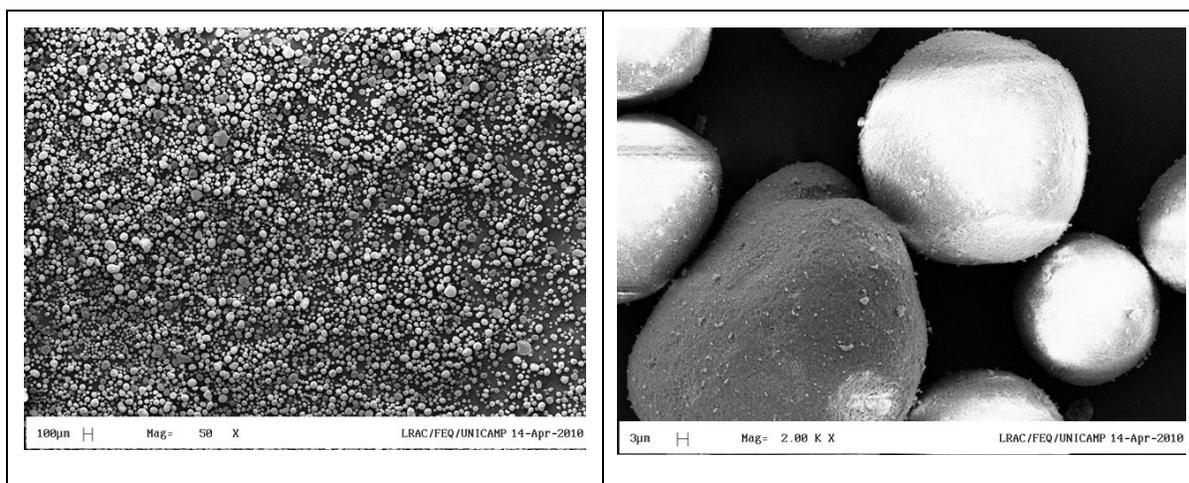


Figura 3.5: Microscopia eletrônica de varredura para o Catalisador B.

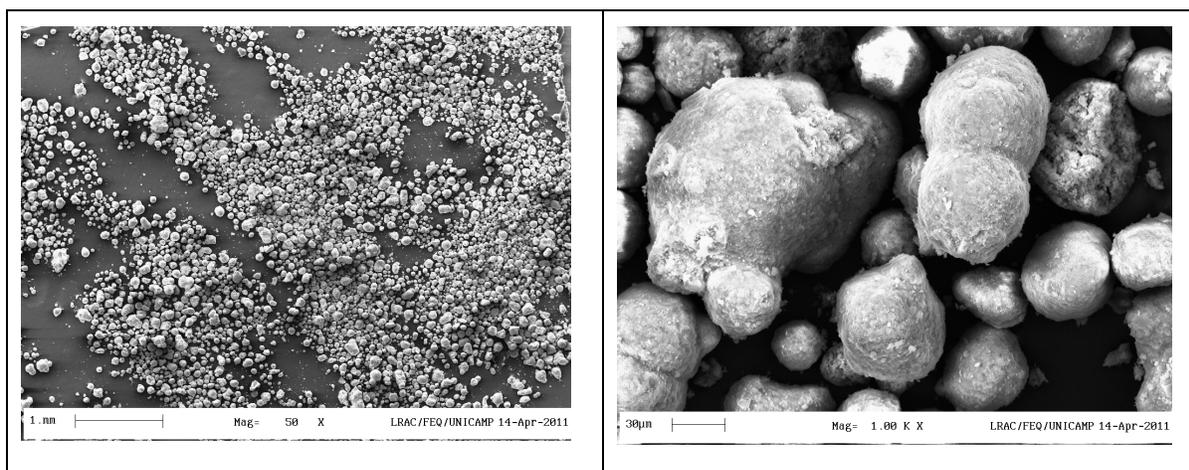


Figura 3.6: Microscopia eletrônica de varredura para o Catalisador C.

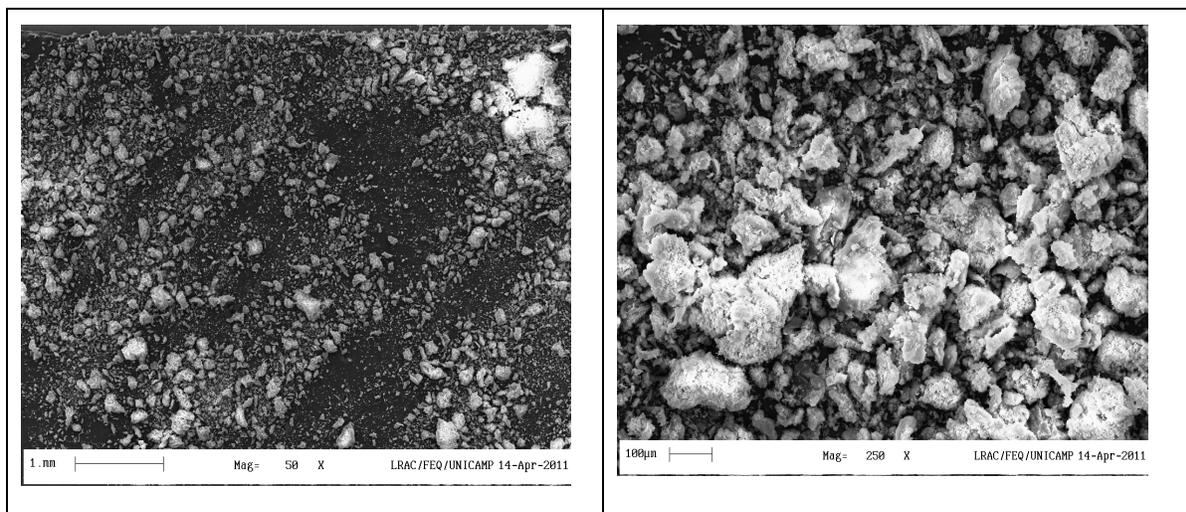


Figura 3.7: Microscopia eletrônica de varredura para o Catalisador D.

De acordo com as imagens obtidas, observou-se que o catalisador B apresenta forma arredondada bem definida, os catalisadores A e C também apresentam formas arredondadas, porém menos definidas que o catalisador B. Já o catalisador D apresenta aglomeração de partículas sem estrutura definida (amorfo). A estrutura bem definida do catalisador B (regenerado) pode ser explicado pelo fluxo deste material dentro do *riser*, que acaba colidindo com outras partículas adquirindo o formato arredondado. Além disso, a alta ou baixa severidade operacional pode afetar o aspecto morfológico do catalisador.

3.4 - Experimentos com Petróleo

Após a definição de como seria feita a adição de catalisador ao processo e após o primeiro experimento com óleo lubrificante e catalisador iniciou-se os trabalhos com petróleos.

O primeiro petróleo estudado foi o corte do petróleo Gama (nome fantasia) 400-540°C. As condições experimentais estudadas foram: 2 e 3% de catalisador à temperatura de 210°C e 250°C. O catalisador testado nestes experimentos foi o catalisador A. Foram realizados 3 experimentos no ponto central (temperatura de 230°C e porcentagem de

catalisador de 2,5%), para avaliar a repetição dos resultados. As amostras obtidas no processamento foram caracterizadas.

O segundo conjunto de experimentos foi realizado com o resíduo do petróleo Gama 400°C+ e o catalisador B. Nestes experimentos foram testadas três porcentagens de catalisador, 1, 3 e 5%. A temperatura do evaporador variou de 200°C a 250°C. A temperatura de 225°C também foi testada como ponto central para cada porcentagem de catalisador estudada. Estes experimentos e a caracterização dos produtos obtidos nesta etapa foram realizados em conjunto com Tovar (2011).

O principal objetivo destes experimentos foi definir a melhor temperatura e a melhor porcentagem de catalisador para o processo. Para isso, os destilados e resíduos obtidos do processo de destilação molecular reativa foram caracterizados.

O terceiro conjunto de testes foi realizado com o resíduo do petróleo Tau 400°C+. Estes testes foram conduzidos para avaliar o comportamento de diferentes catalisadores no processo. Três catalisadores foram testados, sendo eles o catalisador B, o catalisador C e o catalisador D. A porcentagem de catalisador foi mantida a 3% e a temperatura do evaporador variou de 200 a 240°C. Como nos experimentos anteriores, os produtos obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, a fim de identificar o melhor catalisador e as melhores condições de processamento.

3.5 - Caracterização das Cargas e Produtos

A avaliação de petróleos ou *crude assay* é a atividade que através de análises qualitativas e quantitativas dos componentes dos petróleos, visa dar subsídios para os diversos segmentos, além de identificar a potencialidade de produção de produtos especiais.

A caracterização do petróleo é fundamental na produção de seus derivados, na operação e no projeto de equipamentos. Assim, é de extrema importância conhecer a composição e as características químicas e físico-químicas dos produtos iniciais e finais de uma refinaria.

A caracterização de uma substância pode ser obtida por determinações experimentais ou por métodos de cálculos que permitam estimar sua composição e suas propriedades.

Segundo Farah (2006), um dos principais objetivos de se caracterizar petróleos é determinar as quantidades relativas das famílias de hidrocarbonetos, principalmente os parafínicos, naftênicos e aromáticos, para fins de projeto, operação, controle e otimização de processos de refino.

A caracterização de misturas complexas como o petróleo e derivados pode ser feita de forma quase completa por meios analíticos. Para frações leves, a caracterização pode ser feita por cromatografia gasosa (CG). No entanto, é impraticável empregar este método analítico para as demais frações. No caso das frações médias, usam-se técnicas analíticas como a espectrometria de massa (CG-MS) e a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), das quais se obtêm dados sobre a composição, segundo os tipos de hidrocarbonetos presentes. Para as frações pesadas, existem, ainda, maiores limitações nos dados de composição obtidos por meios analíticos (FARAH, 2006).

Segundo Van Nes e Van Westen (1951) *apud* Farah (2006), a separação das frações pesadas de petróleos em componentes individuais é uma “empreitada sem esperança”. Mesmo a preparação e identificação de frações uniformes – contendo exclusivamente moléculas de mesmo tipo e tamanho – é extremamente difícil e demanda muito tempo. Segundo Farah (2006), esta afirmação permanece atual à medida que a necessidade da caracterização dos petróleos, principalmente os pesados, e seus resíduos crescem. Quanto maior o ponto de ebulição da fração de petróleo, maior a sua complexidade química e tanto mais difícil e custosa é a sua caracterização por técnicas analíticas de laboratório.

Como visto, devido à complexidade do petróleo, torna-se difícil, utilizando apenas uma técnica analítica caracterizar um produto ou um subproduto do petróleo. Assim, diferentes técnicas serão usadas para caracterizar os produtos obtidos do processo de destilação molecular reativa e principalmente, comprovar o craqueamento e a separação dos compostos que o equipamento propõe fazer.

Tanto a carga de alimentação do destilador molecular reativo quanto as correntes derivadas do processo foram caracterizadas em função de suas propriedades físico-químicas e de acordo com a disponibilidade e necessidade de cada experimento. A Tabela 3.3 demonstra as técnicas utilizadas para caracterizar cada conjunto de amostras obtidas nos experimentos com petróleos.

Tabela 3.3: Técnicas utilizadas para caracterizar os produtos obtidos nos experimentos com petróleos.

	Produtos obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400-540°C.	Produtos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+.	Produtos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+.
Reologia		X	X
Massa Molar	X	X	X
Destilação Simulada	X	X	
Teor de Enxofre			X

As diferentes técnicas utilizadas no desenvolvimento desta Tese estão descritas a seguir, assim como a metodologia para cada um dos métodos de caracterização empregados. Estas análises foram conduzidas no LOPCA/LDPS/UNICAMP, com exceção da análise de teor de enxofre que foi realizada pela Refinaria de Paulínia REPLAN/PETROBRAS.

3.5.1 - Comportamento Reológico Utilizando o Reômetro Rotacional

Na natureza existem diferentes tipos de óleos e cada um deles tem valores de viscosidade e densidade que os diferenciam uns dos outros. A densidade é uma das características mais importantes para se determinar como o fluido vai se comportar durante o processo de produção, ou seja, durante o escoamento dentro do reservatório e em tubulações, já a viscosidade é um dado de grande importância para o refino. Entretanto,

mesmo não havendo nenhuma relação clara entre os dois, a classificação do óleo é feita a partir de sua densidade, já que a viscosidade é altamente influenciada pela temperatura. (MOTHÉ e JUNIOR, 2007).

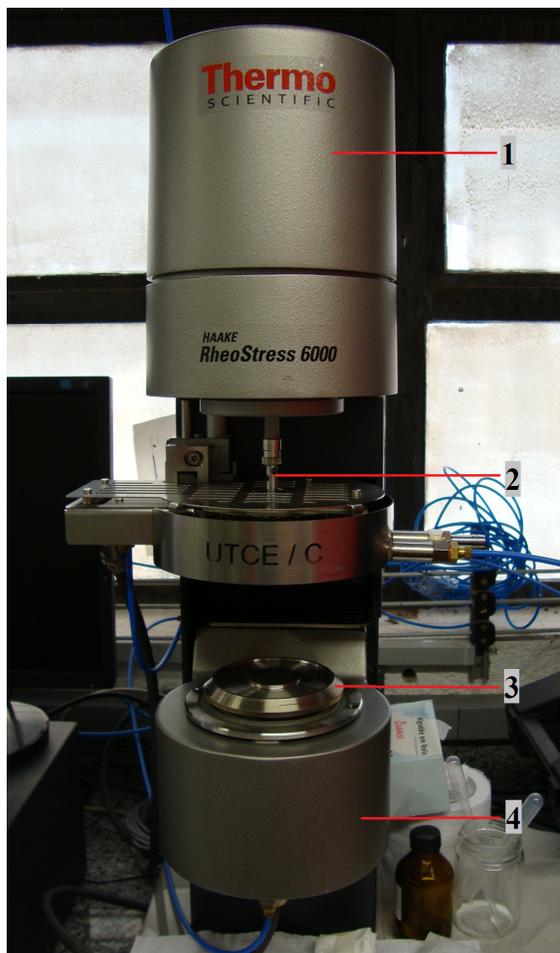
Os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas de sólidos, semi-sólidos e fluidos são chamados “reômetros”. Os equipamentos limitados apenas à medida do comportamento de fluxo viscoso são descritos como “viscosímetros” (SCHRAMM, 2006).

Segundo Schramm (2006), a reologia descreve a deformação de um corpo (sendo ele sólido, líquido ou gás) sob a influência de tensões. A deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração do volume, tamanho ou forma, enquanto que o escoamento de um fluido que pode estar no estado gasoso ou líquido, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função da tensão aplicada (BARRA, [2011]).

A resistência de um fluido a qualquer mudança irreversível de seus elementos de volume é chamada de viscosidade (SCHRAMM, 2006).

A viscosidade é a principal propriedade física que descreve a resistência ao fluxo de um líquido. Os principais fatores que afetam esta medida são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico, ressaltando que a temperatura influencia fortemente nesta propriedade (HERNÁNDEZ, 2009).

O comportamento reológico das amostras de destilado e resíduo obtidas neste trabalho foram determinadas por meio do reômetro HAAKE RheoStress 6000, fabricado pela Thermo Scientific, mostrado na Figura 3.8.



1. Suporte de medição fixo constituído por motor para a rotação, sistema de amortecimento de ar, controlador de temperatura e medidas de força normal.
2. Sensor de placa (rotor).
3. Placa mãe.
4. Controlador de temperatura.

Figura 3.8: Reômetro HAAKE Rheo Stress 6000 pertencente ao LOPCA/LDPS.

O reômetro é constituído de um sensor placa-placa. O equipamento está projetado para fazer medições de deflexão da amostra quando uma força (torque) é aplicada. Opera em um amplo intervalo de taxas de cisalhamento e, em especial, é adequado para medições a baixas taxas de cisalhamento e altas viscosidades, como as apresentadas nas frações e cortes pesados de petróleo. As funções do equipamento foram estabelecidas e controladas por meio do software RheoWin 3 (versão 1.0), que opera com elementos de trabalho (*Job Elements*), com funções específicas, que permitem ao usuário, definir a metodologia da análise (LIÑAN, 2009).

O comportamento reológico dos materiais permite diferenciá-los como Newtonianos e não-Newtonianos (LIÑAN, 2009). Segundo Schramm (2006), Isaac Newton foi o

primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de um líquido ideal:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (\text{Eq. 3.1})$$

na qual:

τ – Tensão de cisalhamento (Pa)

η – Viscosidade dinâmica (Pa.s)

γ – Taxa de cisalhamento (s^{-1})

Pode-se definir líquidos Newtonianos como líquidos que exibem um “comportamento de fluxo Newtoniano” em determinadas condições de tensão ou taxa de cisalhamento. Newton assumiu que o gráfico equivalente à Equação 3.1 para um líquido ideal seria uma linha reta, com início na origem da curva de fluxo, e que esta reta subiria com uma inclinação de ângulo α . Todos os outros líquidos que não exibem esse comportamento de fluxo “ideal” são chamados líquidos não-Newtonianos (SCHRAMM, 2006). Na Figura 3.9 são mostrados os tipos de comportamento de fluxo.

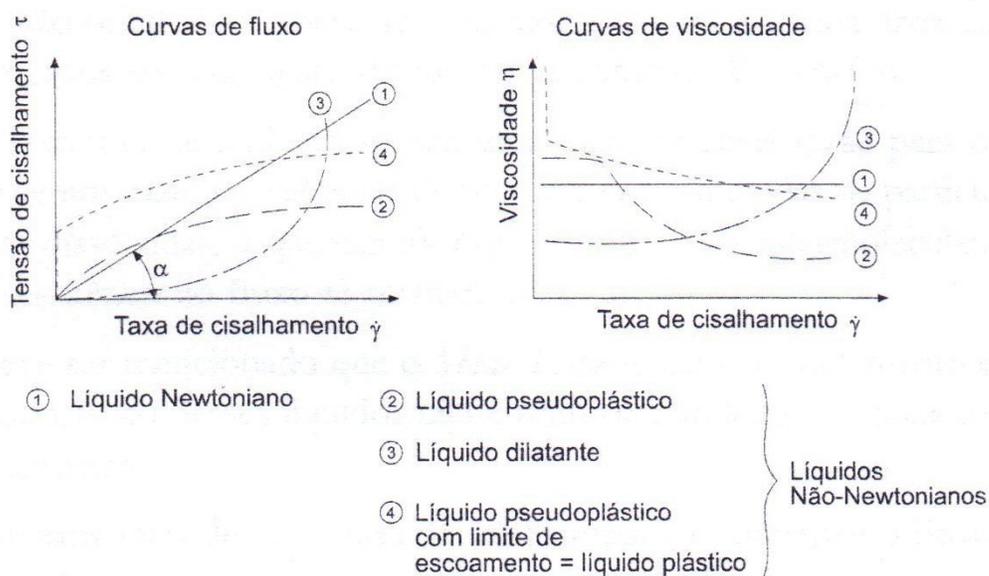


Figura 3.9: Tipos de comportamento de fluxo (SCHRAMM, 2006).

3.5.1.1 - Condições de análise dos produtos obtidos do processamento do resíduo Gama 400°C+

Para as amostras de destilado obtidas no processamento do petróleo Gama 400°C+ foi utilizado o sistema de sensor placa-placa PP60 e para os resíduos foi utilizado o sistema de sensor placa-placa PP35. Durante os ensaios, manteve-se a distância (*gap*) de 1mm entre as placas.

As análises foram realizadas a uma taxa de cisalhamento de 10,00 s⁻¹ até 700,00 s⁻¹. A temperatura do ensaio foi determinada após uma análise prévia do comportamento reológico das amostras de destilado e resíduo e da amostra inicial (resíduo do petróleo Gama 400°C+). Para os destilados com catalisador a temperatura do ensaio foi de 60°C e para com resíduos com catalisador a temperatura foi de 120°C. A amostra inicial foi analisada na temperatura de 110°C. A estas temperaturas de ensaio as amostras se comportaram como fluidos Newtonianos.

3.5.1.2 - Condições de análise dos produtos obtidos do processamento do resíduo Tau 400°C+ com diferentes catalisadores

Para uma melhor avaliação da variação da viscosidade dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo Tau 400°C+, optou-se por conduzir os ensaios de reologia a uma mesma temperatura, tanto para os destilados como para os resíduos e para a amostra inicial. As condições do ensaio também foram modificadas a fim de tornar o ensaio mais rápido, porém, garantindo resultados confiáveis para o tipo de amostra estudada.

Foi utilizado o sistema de sensor placa-placa PP35 para todas as amostras. A distância entre as placas (*gap*) foi mantida a 1mm. As análises foram realizadas a uma taxa de cisalhamento de 0,00 s⁻¹ até 30,00 s⁻¹. A temperatura do ensaio foi determinada após uma análise prévia do comportamento reológico das amostras de destilado e resíduo. Definiu-se a temperatura de todos os ensaios como sendo 100°C. A esta temperatura todas as amostras se comportaram como fluidos Newtonianos.

3.5.2 - Análise de Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel

Para calcular a massa molar dos destilados e dos resíduos obtidos do processo de destilação molecular reativa foram utilizadas análises de cromatografia de permeação em gel.

A cromatografia é um método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma estacionária e outra móvel. A distinção entre os principais métodos cromatográficos é feita em termos das propriedades da fase móvel. Na cromatografia de permeação em gel (GPC) a fase móvel é um líquido de baixa viscosidade e a fase estacionária é um gel. Na GPC, também conhecida por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), a separação ocorre em função do tamanho molecular. Esta técnica analítica é altamente utilizada na determinação da massa molar de polímeros.

A cromatografia de permeação em gel de alto desempenho (HP-GPC) tem sido utilizada na caracterização química de asfaltos por vários pesquisadores (ISACSSON e ZENG, 1997 *apud* LUCENA *et al.*, 2004; SIDDIQUI e ALI, 1999 *apud* LUCENA *et al.*,

2004; BAGINSKA e GAWEL, 2004 *apud* LUCENA *et al.*, 2004, GORDILHO *et al.*, 2010). Nesta tese, utilizou-se a técnica de GPC para determinar a massa molar dos destilados e dos resíduos obtidos do processo de destilação molecular reativa. Para isso, uma nova curva de calibração foi criada a partir de hidrocarbonetos, que são os maiores constituintes do petróleo.

Esta técnica se apresenta muito mais rápida e repetitiva do que a técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO). A VPO também é uma técnica desenvolvida para determinar a massa molar de polímeros e vem sendo utilizada para determinar a massa molar de destilados e resíduos obtidos do processo de destilação molecular (SANTOS, 2005; WINTER, 2007; LOPES, 2008; LIÑAN, 2009).

O equipamento utilizado na determinação da massa molar média (M_w) foi o GPC MAX modelo TDA 320 fabricado pela Viscotek (Figura 3.10).



Figura 3.10: GPC MAX modelo TDA 320 pertencente ao LOPCA/LDPS.

Para a realização das análises foram utilizadas uma pré-coluna “Guard Column” de dimensões 50 x 7,8mm em série com outras duas colunas Phenogel, uma com tamanho de poro de 100 Å e dimensões 300 x 7,8 mm e outra com tamanho de poro de 50 Å e dimensões 300 x 7,8 mm. As amostras foram dissolvidas em tetrahidrofurano (THF) grau HPLC e filtradas por meio de membranas de 0,45µm (Cromafil® Xtra RC-45125). O método utilizado teve como fase móvel o mesmo solvente utilizado para dissolver as amostras a um fluxo de 0,7 mL/min. O forno foi mantido a 40°C e o volume de injeção foi de 20µL. O tempo de corrida para cada amostra foi de 65 minutos. O detector utilizado para a montagem da curva de calibração e na avaliação dos resultados foi o Ultravioleta (UV) para o comprimento de onda (λ) de 340nm. A curva de calibração utilizada para o cálculo da massa molar média foi desenvolvida por Tovar (2011) e é do tipo híbrida, na qual foram utilizados hidrocarbonetos de massas molares numéricas (Mn) no intervalo de 124 a 1236Da e padrões de poliestireno de massas molares numéricas (Mn) no intervalo de 1300 a 28500Da.

3.5.3 - Destilação Simulada

O conhecimento da curva de ponto de ebulição verdadeiro (curva PEV) de petróleos crus e de subprodutos é de extrema importância para o controle dos processos e para definição dos derivados de petróleo obtidos durante o refino. Ainda, a curva PEV é utilizada na caracterização e classificação dos petróleos e dos subprodutos. Uma técnica de baixo custo e rápida para prever o rendimento dos petróleos e muito usada nas refinarias é a destilação simulada de alta temperatura (HTSD - do inglês *High Temperature Simulated Distillation*) ou simplesmente destilação simulada (SimDis – do inglês *Simulated Distillation*).

O principal objetivo da técnica de destilação simulada é simular um processo de destilação por meio de uma coluna capilar operando em condições específicas para a amostra tendo como principal vantagem a aplicação para diversos tipos de amostras (MACALLISTER e DERUITER, 1985). A SimDis é uma técnica de cromatografia gasosa na qual os componentes da amostra que estão sendo analisados são eluídos da coluna em

ordem crescente de ponto de ebulição, resultando na curva de destilação da amostra. Segundo Peadar (1994) *apud* Ferreira e Neto (2005), as colunas utilizadas são do tipo apolares, como as metil-polisiloxanas e as 5%-fenil-metil-polisiloxanas.

A fase móvel é constituída por um gás de arraste inerte, sendo os mais utilizados o nitrogênio, o hidrogênio, o hélio e o argônio. A fase estacionária pode ser composta por um líquido ou por um sólido. A separação da amostra ocorre, preferencialmente, por eluição, e ocorre da seguinte forma: por meio de um sistema de injeção, a amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária; por meio de uma corrente contínua de gás, que a arrasta após a vaporização. Essa vaporização acontece sob ação de temperaturas convenientes no local de injeção das amostras, bem como na coluna. Desta forma, de acordo com as propriedades dos diferentes componentes da amostra em relação às da fase estacionária, tais substâncias vão sendo retidas por tempos determinados, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Estas passam, então, por um detector adequado, que envia um sinal para um registrador, possibilitando a detecção e quantificação dos diversos componentes da amostra (LOPES, 2008).

A destilação simulada pode ser usada para frações com ponto de ebulição de até 538°C usando a norma ASTM D 5307 (aplicável para petróleo) e de até 720°C usando a norma ASTM D 7169 (aplicável para petróleo e resíduos). Estes métodos são capazes de fornecer uma curva de destilação semelhante à curva PEV obtida pelos métodos ASTM convencionais, ou seja, pelos métodos comumente usados para obter, em laboratório, os derivados do petróleo (ASTM D 86, ASTM D 1160, ASTM D 2892 e D 5236). A técnica SimDis possui alto nível de automação, proporcionando não apenas melhor reprodutibilidade dos dados obtidos e detalhamento da composição da amostra, como também menor intervenção do operador no decorrer da análise.

Segundo Lopes (2008), comparando-se os métodos convencionais com a metodologia da destilação simulada, podem ser citadas as seguintes vantagens e desvantagens no uso da SimDis:

Vantagens (adaptadas de LOPES, 2008):

- A curva PEV pode ser obtida em um intervalo de tempo menor;
- Os valores de PFE (Ponto Final de Ebulição) alcançados são bem maiores;
- Pequena quantidade de amostra para realização dos ensaios;
- Baixo custo;
- Alto nível de automação envolvido no processo;
- Maior reprodutibilidade dos dados devido a pouca intervenção do operador.

Desvantagens:

- Não é possível obter amostras de destilado e resíduo para outras análises;
- Curto tempo de vida útil da coluna cromatográfica;

Contudo, as análises de destilação simulada são extremamente importantes neste trabalho, comprovando se houve ou não o craqueamento e também a separação dos compostos durante o processo de destilação molecular reativa. As análises de SimDis foram realizadas no cromatógrafo CG/SimDis, modelo Agilent 7890A, com detector de ionização de chamas (FID - *flame ionization detector*) e injetor *on-column*, pertencente ao LOPCA/LDPS, mostrado na Figura 3.11.



Figura 3.11: Cromatógrafo CG/SimDis, Agilent 7890A, pertencente ao LOPCA/LDPS.

Para a realização das análises foi utilizado o método ASTM D 7169. Foi utilizada a coluna Wasson KC100, 450°C, 6m x 530 μ m x 0,15 μ m. As amostras foram preparadas à concentração de 2% m/m utilizando Dissulfeto de carbono (CS₂) como solvente. O volume de injeção foi de 1 μ L e o fluxo de gás na coluna foi de 22,5mL/min. A temperatura inicial da coluna foi de 40°C, a taxa de aquecimento de 10°C/min até 430°C, permanecendo nesta temperatura por 5 min. O tempo total de cada corrida foi de 44 min. A temperatura do detector FID foi de 430°C.

Antes de iniciar a injeção das amostras foram feitas uma análise em branco (injetando na coluna somente o solvente dissulfeto de carbono (CS₂)), uma análise de padrão de polietileno (Polywax 1000) para construção da curva de tempo de retenção versus ponto de calibração e uma análise de um gásóleo de referência.

O cromatograma gerado pela análise em branco foi subtraído dos cromatogramas das amostras para eliminar o solvente e possíveis impurezas do gás de arraste.

Os resultados foram processados no programa ASCENT SIMDIS FOR HPCHEM A06.01+ Chem Station.

3.5.4 - Teor de enxofre

O teor de enxofre possui grande influência nas frações de petróleo. Nos processos de craqueamento térmico e catalítico, o enxofre presente nos hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos se rompe para produzir H₂S (sulfeto de hidrogênio) e o enxofre do tipo aromático presente nas cargas não craqueia e se deposita nos diferentes produtos (MARTÍNEZ e QUINTERO, 2004).

Além disso, a presença de compostos de enxofre causa, dentre outros prejuízos, corrosão de equipamentos e tubulações nas refinarias (JAYARAMAN e SAXENA, 2001 *apud* MELLO, 2007), contribuindo diretamente para a complexidade dos processos de refino (KELLY *et al.*, 1994 *apud* MELLO, 2007; NADKARNI, 2000, *apud* MELLO, 2007). Dessa forma, uma das mais importantes e indesejadas propriedades dos combustíveis fósseis, que deve ser monitorada, é o teor de enxofre (MELLO, 2007).

A técnica analítica empregada nas análises de teor de enxofre foi a espectrometria de fluorescência de raio-x por energia dispersiva (ED-XRF). A metodologia utilizada na análise das amostras é descrita no método ASTM D 4294.

Estas análises foram realizadas na Refinaria de Paulínia (REPLAN) /PETROBRAS.

3.6 - Conclusões do Capítulo

O estudo da inserção do catalisador no processo mostrou que a fixação do catalisador na superfície do evaporador apresenta alguns inconvenientes que tornaram esta opção inviável nestes experimentos. Como resultado deste estudo, optou-se por adicionar catalisador à amostra inicial. Esta metodologia permite que todas as amostras sejam preparadas da mesma forma, garantido a repetitividade do método utilizado para execução dos experimentos.

As metodologias apresentadas neste capítulo foram de grande valia para que os primeiros resultados da nova tecnologia proposta nesse trabalho fossem alcançados com sucesso, permitindo o desenvolvimento experimental e a caracterização dos produtos obtidos no processo de destilação molecular reativa.

No *Capítulo 4* são apresentados o projeto, a construção e a montagem do destilador molecular reativo.

Capítulo 4- PROJETO E CONSTRUÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO

Neste capítulo, está apresentado um breve memorial descritivo do projeto do destilador molecular reativo em escala piloto. Este projeto foi desenvolvido pelo Dr. Cesar Benedito Batistella com auxílio do grupo de pesquisa em Destilação Molecular de Petróleos do LOPCA/LDPS. O desenvolvimento do equipamento teve como ponto de partida os projetos intitulados “Desenvolvimento do Protótipo Nacional de Destilador Molecular Centrífugo” (Projeto FAPESP 01/10092-2) e “Caracterização de petróleos pesados e ultrapesados por destilação molecular, visando otimização e desenvolvimento de processos de refino” (FRAMOL II) vigência: 2005-2009, desenvolvido em parceria com a FINEP e o CENPES/PETROBRAS.

Em seguida, é apresentado o equipamento construído, a descrição de cada parte que o compõe e a metodologia de processamento. Com o equipamento finalizado iniciou-se a etapa de automação do equipamento, que também está reportada neste capítulo. A implementação do sistema de supervisão e controle foi finalizada com os testes de todos os componentes que compõem o destilador molecular reativo.

4.1 - O Projeto

4.1.1 - Uma Visão Geral

O projeto do destilador molecular reativo é constituído por um sistema de eliminação de compostos leves (voláteis a pressão menor do que 10 mmHg) ou sistema de remoção de leves (SRL) e pelo sistema de destilação molecular reativa (DMR)

propriamente dito. Incluem-se, ainda, todas as utilidades operacionais, entre elas o sistema de vácuo, os sistemas de aquecimento/resfriamento, o sistema de bombeamento e o sistema de supervisão e controle.

No SRL, o escoamento da amostra pela superfície do evaporador acontece por meio da força da gravidade, que faz com que a amostra escoe pelo equipamento de forma descendente. Já no DMR, a amostra percorre a superfície do evaporador impulsionada pela força centrífuga do disco evaporador. Com isso, pode-se dizer que o SRL é do tipo descendente e o DMR do tipo centrífugo.

O processamento do material no equipamento se inicia no sistema de eliminação de leves e, só depois, é alimentado no destilador molecular reativo. A eliminação de voláteis é importante para que se possa pré-separar o material antes de ser alimentado no destilador molecular reativo, no caso de amostras muito voláteis.

No SRL, gera-se um filme fino na superfície do evaporador, facilitando a evaporação dos leves, em uma temperatura pré-definida. Nesta etapa são geradas duas correntes, uma de concentrado (material não evaporado) e outra de destilado (material evaporado). A seguir, o material concentrado é encaminhado ao DMR e espalhado sobre a superfície do evaporador cônico, também na forma de uma fina camada, na qual ocorrerá a reação de craqueamento e a vaporização dos compostos mais leves gerados após a reação simultaneamente. A temperatura também deve ser pré-definida de forma a proporcionar tanto a reação quanto a destilação dos compostos voláteis gerados. Neste sistema também são geradas uma corrente de destilado e outra de concentrado. Estas correntes são conduzidas por calhas independentes até a tubulação de saída, sendo removidas por uma bomba.

4.2 - Construção e Montagem

A capacidade operacional da planta finalizada é de 5 a 40 litros/hora, o que possibilita seu uso em desenvolvimento e otimização de processos, e como sua operação é

em regime contínuo facilita estabelecer uma pequena produção. A temperatura pode variar da ambiente até 450°C e a pressão pode atingir 10^{-3} mmHg.

Conforme o projeto inicial, o destilador molecular reativo construído é constituído basicamente pelo SRL e pelo DMR, incluem-se, ainda, todas as utilidades operacionais, entre elas o sistema de vácuo, os sistemas de aquecimento, três sistemas de refrigeração, o sistema de bombeamento e o sistema de supervisão e controle. O equipamento construído é mostrado na Figura 4.1.



Figura 4.1: Destilador Molecular Reativo construído pertencente ao LOPCA/LDPS (Foto tirada em março de 2009).

4.2.1 Metodologia de Processamento

O fluxograma apresentado na Figura 4.2 ilustra o funcionamento da planta. É importante deixar claro que todas as variáveis do processo são controladas pelo sistema de supervisão e controle da planta.

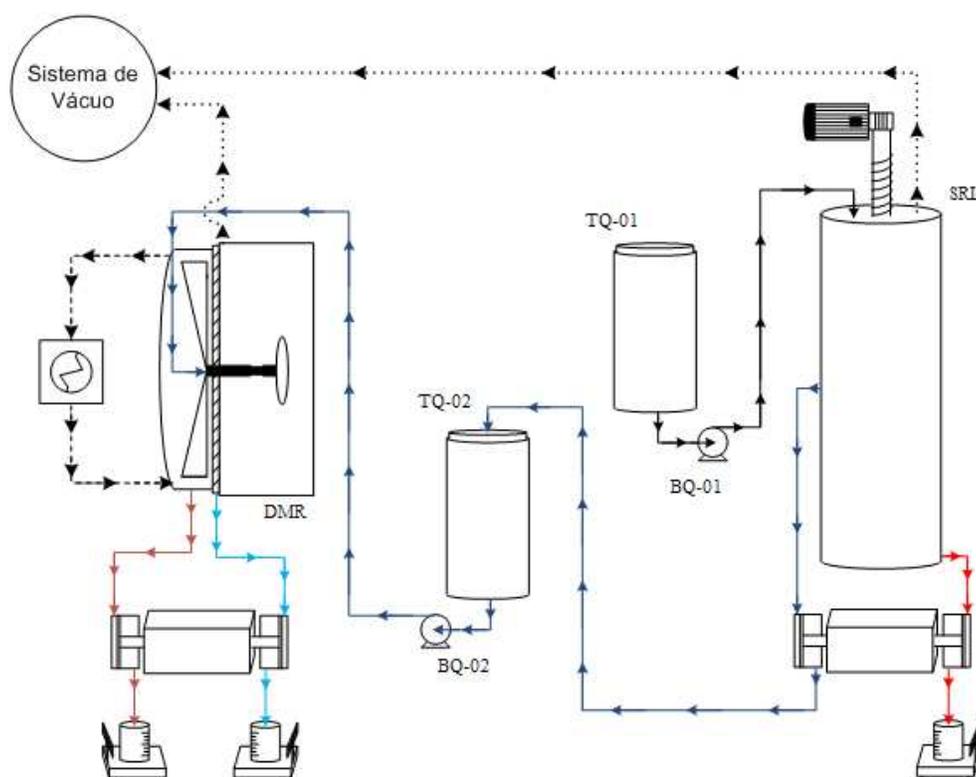


Figura 4.2: Fluxograma da Planta do Destilador Molecular Reativo Centrífcgo Piloto.

O tanque de armazenamento ou de alimentação TQ-01 (Figura 4.3) é feito de aço inox e possui capacidade de 5L. O material que será processado fica armazenado neste tanque para atingir a temperatura necessária para o processo de eliminação dos compostos voláteis (primeira etapa do processo). Esta etapa é de extrema importância quando se trabalha com materiais altamente viscosos, já que o aquecimento diminui a viscosidade do material facilitando o transporte pelas linhas do sistema.



Figura 4.3: Tanque de alimentação TQ-01.

Na continuidade do processo, a bomba dosadora BQ-01 (Figura 4.4) é a responsável por enviar o material que está no tanque TQ-01 para o sistema de remoção de leves. Todas as linhas por onde o material passa são aquecidas.



Figura 4.4: Bomba de alimentação BQ-01.

O sistema de remoção de leves SRL (Figura 4.5) é composto por um vaso evaporador vertical com condensador interno que promove a remoção dos compostos voláteis por aplicação de uma temperatura na superfície do evaporador. O princípio do funcionamento do SRL-01 é como segue: um disco cônico, movido por um motor, espalha o líquido uniformemente sobre a parede aquecida do sistema de remoção de leves, formando uma fina camada líquida. Durante o percurso descendente (pela força da gravidade), a corrente de alimentação vai liberando gases e frações leves. No centro do evaporador existe um condensador com capacidade de resfriamento. O material que é evaporado na parede aquecida do sistema de remoção de leves condensa ao entrar em contato com a superfície fria do condensador e é retirado como fração leve. O material que não sofre evaporação é retirado como concentrado, e posteriormente, é alimentado no destilador molecular reativo. Uma bomba mecânica garante o vácuo do processo na faixa de 10^{-1} mmHg.

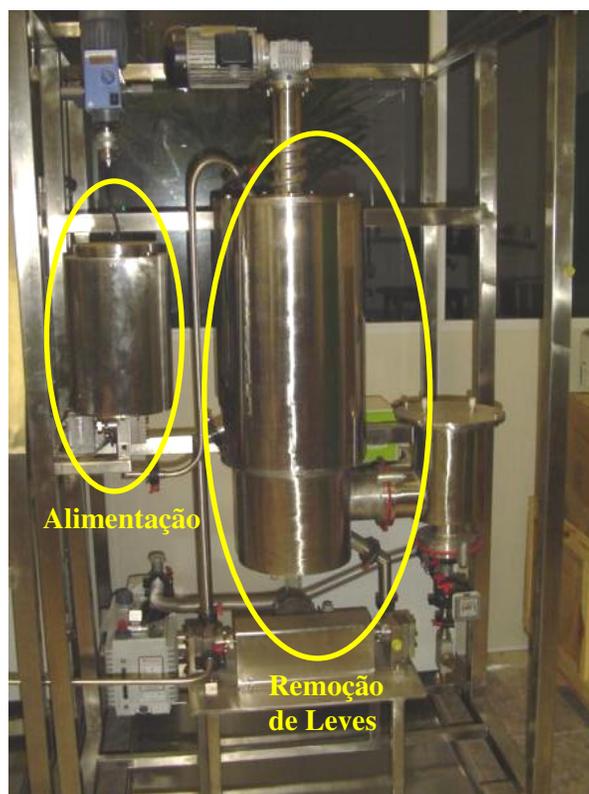


Figura 4.5: Sistema de remoção de leves SRL.

Devido à baixa pressão interna do sistema de remoção de voláteis, uma bomba foi instalada para auxiliar a retirada das correntes (fração leve e concentrado) do equipamento (Figura 4.6). Este procedimento é de extrema importância para que não haja quebra no vácuo do sistema, garantindo o funcionamento contínuo do equipamento. A bomba na saída do concentrado é responsável pelo transporte do material livre dos compostos voláteis ao tanque de aquecimento TQ-02 do destilador molecular reativo, que está a pressão ambiente.

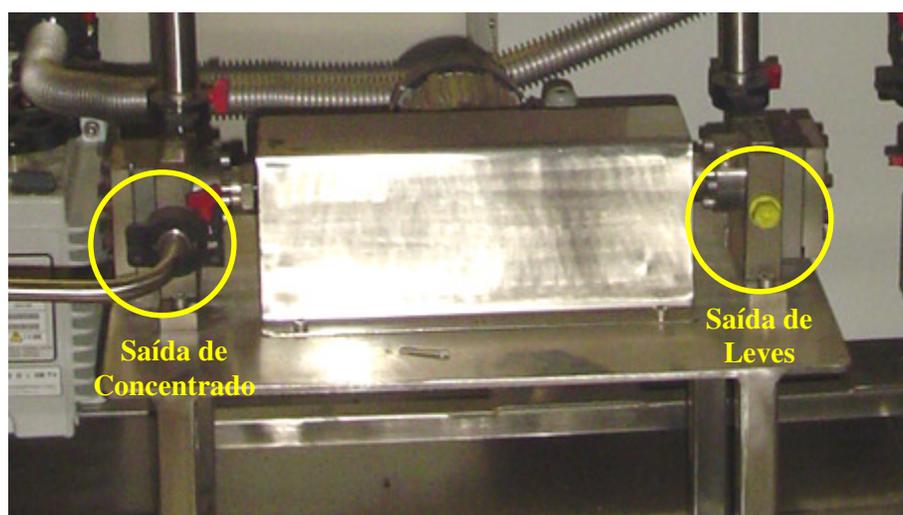


Figura 4.6: Correntes de saída de leves e de concentrado do SRL.

Para que o sistema de remoção de leves possa operar de forma contínua com o destilador molecular reativo foi colocada uma linha entre a saída de concentrado e o tanque de alimentação TQ-02. Esta linha é móvel e é utilizada para enviar o produto concentrado obtido diretamente para o tanque de alimentação TQ-02 (Figura 4.7), quando os dois processos forem utilizados simultaneamente.

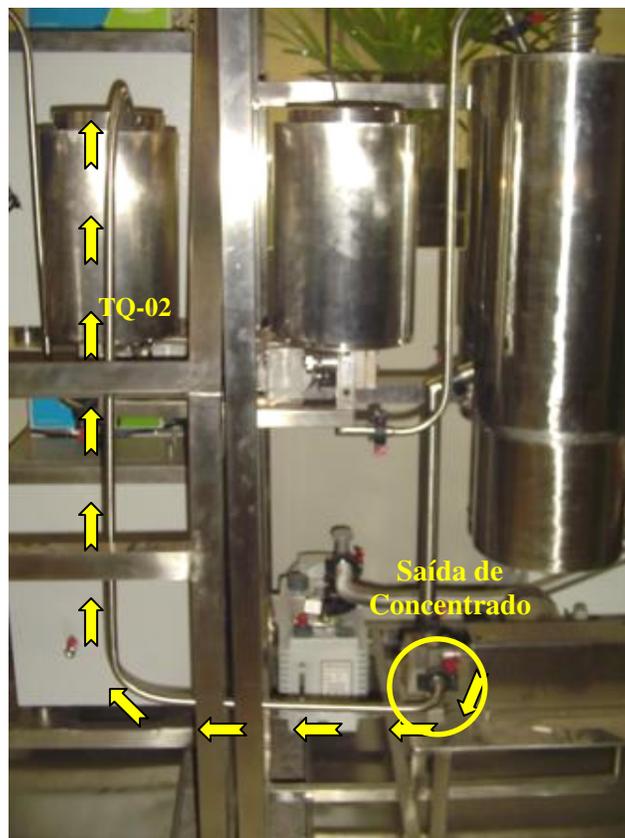


Figura 4.7: Linha móvel para envio da amostra de concentrado obtida na saída do sistema de remoção de leves para o tanque de alimentação TQ-02 do módulo de destilação molecular reativa.

Dependendo da amostra processada, o SRL não deve ser utilizado, como no caso de amostras de resíduos de petróleos, que apresentem pequenas quantidades de compostos leves, não sendo necessária a etapa de preparação da amostra.

Como o tanque TQ-01, o tanque de alimentação TQ-02 (Figura 4.8) também é feito de aço inox, possui capacidade de 5L e possui capacidade de aquecimento. Este tanque possui um agitador mecânico, para os casos em que o catalisador for adicionado à amostra inicial. O agitador garante uma mistura homogênea da amostra (líquida) com o catalisador (sólido).



Figura 4.8: Tanque de alimentação TQ-02.

Uma bomba dosadora conduz o material do tanque TQ-02 para o destilador molecular reativo. Da mesma forma que para o sistema de remoção de leves, as linhas por onde o material é transportado também possui capacidade de aquecimento.

O evaporador centrífugo é aquecido por um sistema de resistências elétricas e a temperatura é medida e controlada pelo sistema de controle do equipamento. O condensador, que está na parte frontal do equipamento possui capacidade de resfriamento, para os casos de processos que requerem temperaturas do condensador abaixo do valor da temperatura ambiente.

O material é alimentado por meio de uma bomba dosadora, no centro do módulo de destilação molecular reativa, que é mostrado na Figura 4.9, e é espalhado sobre o disco cônico (evaporador centrífugo (Figura 4.9)) formando uma camada fina e homogênea. Neste momento, o destilador poderá conter o catalisador na superfície do evaporador ou então receber a mistura de catalisador mais amostra. O evaporador (disco de rotação) gira pela força produzida por um motor. Durante a curta passagem da amostra sobre a superfície

do evaporador centrífugo as moléculas serão quebradas (catalisadas) e então evaporadas. Estas moléculas encontram o condensador, que está na parte frontal do equipamento e condensam, formando a corrente de destilado.



Figura 4.9: Módulo de destilação molecular reativa DMR.

O encontro das moléculas evaporadas com o condensador é possível devido à existência de alto vácuo no interior do equipamento, permitindo que as moléculas encontrem um caminho desobstruído até o condensador. O sistema de geração de vácuo é constituído por uma bomba difusora (DI-01) e por uma bomba de vácuo mecânica BV-02. Ainda, um *trap* (vaso refrigerado para aprisionamento de gases) protege as bombas de possíveis contaminações de compostos voláteis. A refrigeração da bomba difusora e do *trap* é feita por um sistema de refrigeração com recirculação.

As correntes de saída do destilador molecular reativo podem ser aquecidas, se necessário. Estas correntes, de destilado e de resíduo, são retiradas do sistema por uma bomba (BO-04), que permite a coleta de amostras sem interromper a destilação.

A saída de destilado e de resíduo do módulo de destilação molecular reativa é mostrada na Figura 4.10.

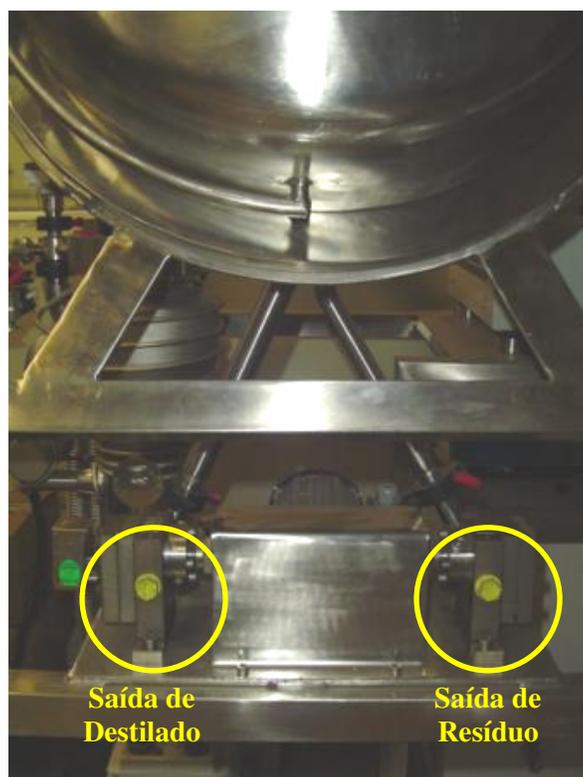


Figura 4.10: Correntes de saída de destilado e resíduo do DMR.

A bomba BO-04 permite grande versatilidade ao equipamento, pois permite operar em regime contínuo com a alimentação e, também, coletar as amostras separadamente quando se utiliza diferentes condições de operação em uma mesma corrida de experimentos, sem interromper a destilação ou reduzir o vácuo do processo. Esta bomba apresenta vazão idêntica à bomba dosadora, evitando o acúmulo de material dentro do sistema de destilação molecular.

4.3 - Automação do Destilador Molecular Reativo

Após a finalização da construção do equipamento foi feita a montagem do painel de controle do equipamento. Este painel consome em torno de 25KWA quando os dois módulos (SRL e DMR) são ligados simultaneamente. Para isso, foi necessário que o laboratório, onde equipamento está alocado, recebesse um novo painel de energia elétrica com a potência desejada para o equipamento, sendo necessária a troca de todos os cabos da rede de energia elétrica e do quadro de energia do laboratório. Esta etapa ocorreu logo após o término da construção do painel de controle, pois, foi necessário que a primeira etapa estivesse concluída para se prever a demanda de energia do equipamento. Com isso, iniciaram-se os estudos para automação do destilador molecular reativo.

A automação industrial é bastante difundida na indústria do petróleo. Todas as unidades de processamento de uma refinaria são automatizadas. A conexão do sistema de supervisão e controle com sistemas de administração das refinarias possibilita o acesso de dados do processo em tempo real por gerentes e unidades parceiras. Esta conexão permite o compartilhamento de dados importantes da operação diária dos processos, contribuindo para uma maior agilidade do processo decisório e maior confiabilidade dos dados que suportam as decisões. Além disso, o acesso em tempo real do que está acontecendo em uma determinada etapa ou planta do processo permite planejar e adequar as unidades seguintes de processamento, melhorando, assim, a produtividade e, conseqüentemente, os lucros da empresa.

Dentro deste contexto, o protótipo de destilação molecular reativa foi completamente automatizado, facilitando o trabalho na unidade, aumentando a reprodutibilidade dos dados coletados durante o processo e adequando o equipamento aos padrões das refinarias mundiais. Para isto, recursos atuais disponíveis na área de automação e controle foram utilizados no protótipo experimental. A seguir, são detalhadas as fases de adequação da planta e do sistema de supervisor, bem como os desafios encontrados.

4.3.1 - Etapa 1 - Implementação do Sistema de Supervisão e Controle

O sistema de supervisão do destilador molecular reativo centrífugo foi idealizado pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS e desenvolvido através do aplicativo SCADA. SCADA (em inglês: *Supervisory Control and Data Acquisition*) refere-se a um sistema que coleta dos dados de vários sensores do equipamento e, em seguida, envia esses dados para um computador que gerencia e controla dos dados. O programa de controle da planta foi elaborado por um controlador lógico programável (CLP). Este controle é responsável pelo acionamento dos equipamentos da planta, tais como: motores, abertura e fechamento de válvulas, controladores de potências das resistências, acionamento de banhos, entre outros. O controlador proporcional integral derivativo (PID) foi utilizado para controlar a potência das resistências elétricas e, conseqüentemente, controlar a temperatura destas resistências.

Todos os equipamentos que compõem o destilador molecular reativo centrífugo piloto foram programados para serem controladas pelo sistema de supervisão e controle da planta. Na Tabela 4.1 são mostradas todas as variáveis manipuladas e o tipo de controle utilizado para programar cada uma delas:

Tabela 4.1: Variáveis manipuladas e tipo de controle utilizado na programação.

Variáveis	Tipo de Controle
Banhos térmicos	PID e On/Off
Bomba difusora	On/Off
Bombas mecânicas	On/Off
Resistências elétricas das linhas	PID e On/Off
Resistências elétricas das alimentações	PID controlador de potência
Válvulas de vácuo	Abre e fecha
Balanças	Ligadas em rede 485
Bombas de engrenagem	Conversor de frequência de 0 a 100% de rotação nominal do motor
Aquecimento dos evaporadores (uma resistência no DMR e três resistências no SRL)	PID controlador de potência
Motor responsável pela rotação do evaporador	Conversor de frequência de 0 a 100% de rotação nominal do motor

O sistema de supervisão ou supervisório é a interface entre o usuário e a planta de destilação molecular reativa. O supervisório comunica-se com o CLP de controle, por comunicação serial padrão. Deste modo, o sistema de supervisão recebe e envia informações do controle da planta. As funções do supervisório são:

- a) programação dos parâmetros de controle;
- b) programação das receitas de operação da planta;
- c) supervisão e atuação da planta, tanto em manual, quanto em automático;
- d) geração de gráficos das variáveis de processo da planta;
- e) geração de relatórios dos alarmes ocorridos na planta.

Pelo sistema de supervisão, o usuário da planta poderá fazer as programações de todos os parâmetros de controle e *setup*, individualmente. Além disso, o sistema de supervisão permite a supervisão e atuação direta da planta, visualização dos valores instantâneos e de gráficos das variáveis de temperatura e pressão, o reconhecimento dos alarmes que estejam ocorrendo, gerando mensagens de alarme, para a orientação do usuário da planta.

A planta poderá operar de dois modos pelo do sistema de supervisão:

- Modo Manual – o usuário pode ligar/desligar, individualmente, todos os equipamentos (motores, válvulas) e habilitar/desabilitar, individualmente, todos os controles de temperatura;

- Modo Automático – o usuário pode, através das receitas pré-programadas, operar a planta automaticamente.

Na Figura 4.11 é mostrado o sistema de controle e supervisão do destilador molecular reativo centrífugo pertencente ao LOPCA/LDPS.

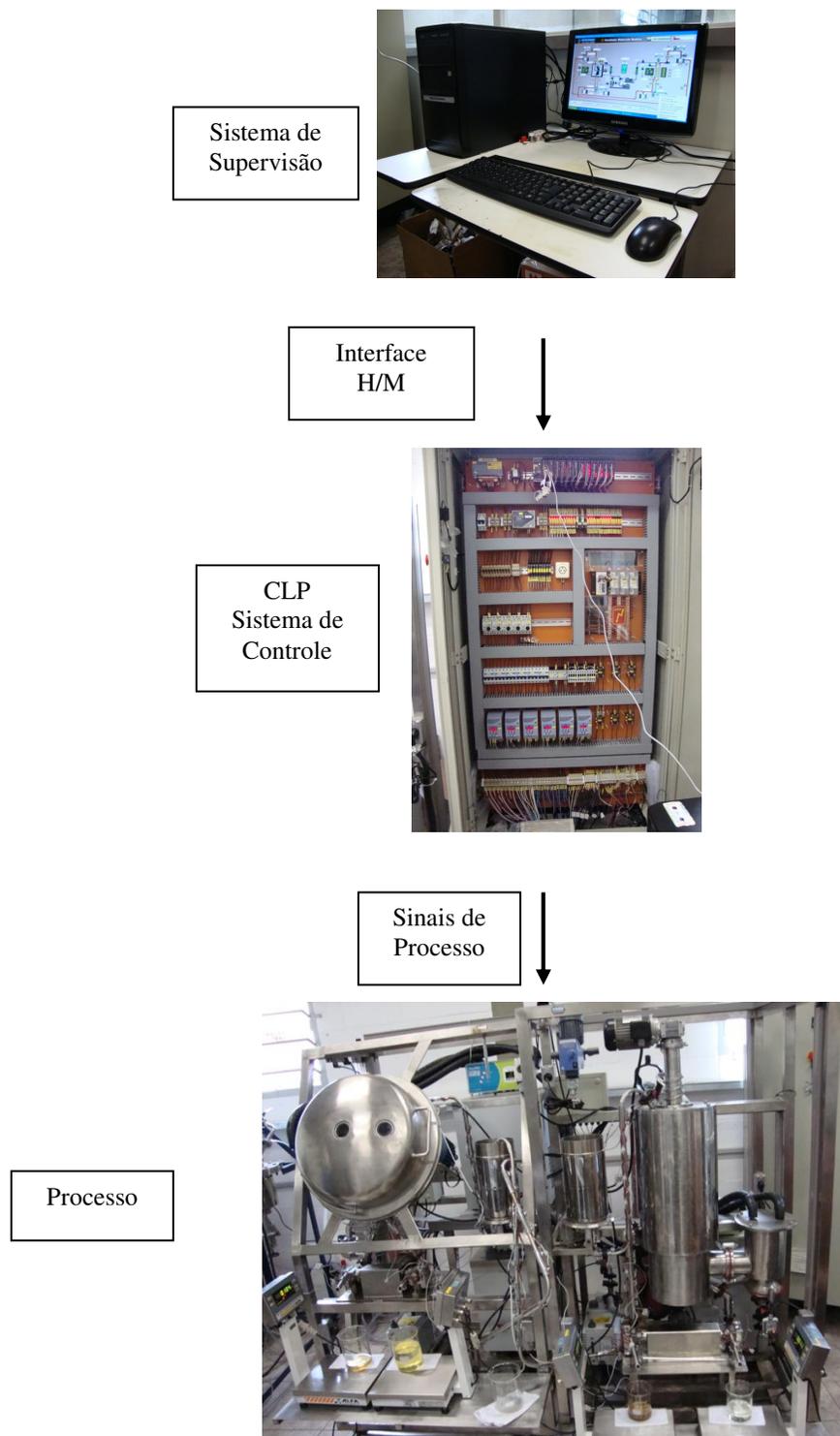


Figura 4.11: Sistema de controle e supervisão do destilador molecular reativo centrífugo pertencente ao LOPCA/LDPS.

A Figura 4.12 mostra a interface computacional desenvolvida para o processo. É possível perceber que todos os elementos do processo estão representados no aplicativo de forma simples e direta, para que o usuário possa efetuar todo o controle da planta pelo computador.

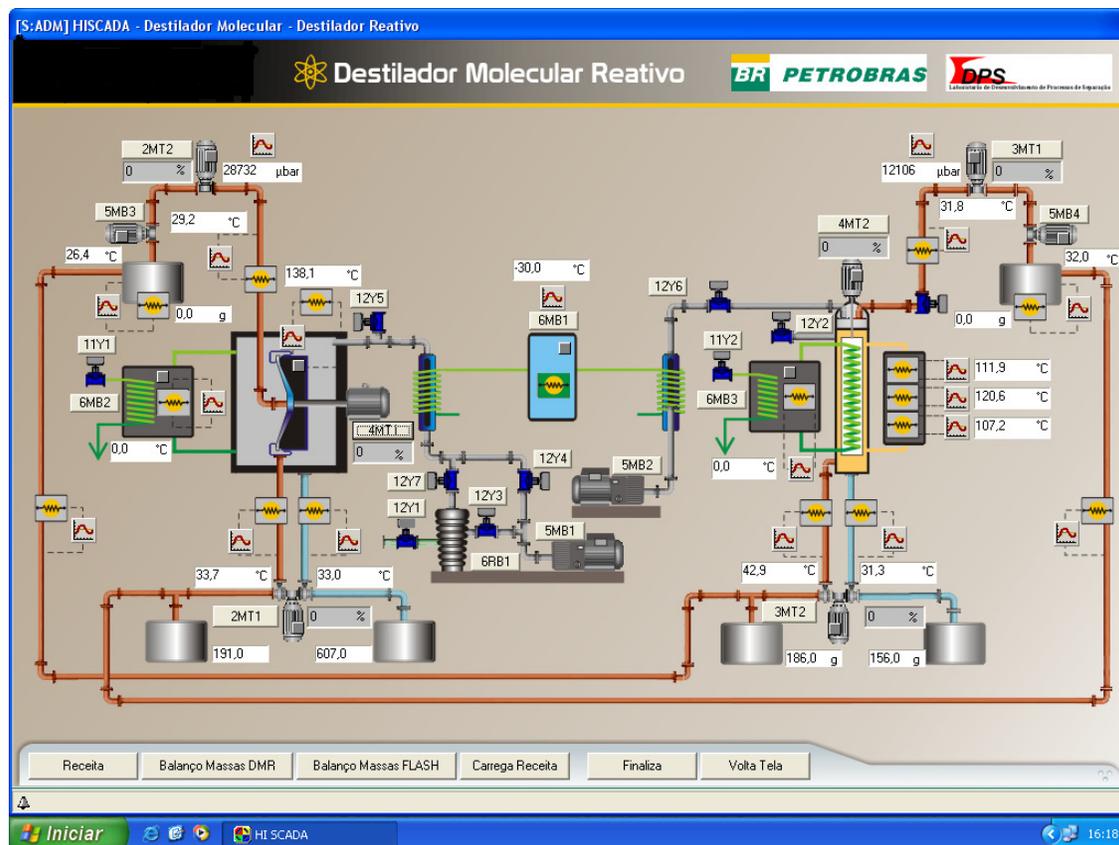


Figura 4.12: Sistema de supervisório do Destilador Molecular Reativo.

Como pode ser notado na Figura 4.12, todas as linhas por onde o material circula possuem capacidade de aquecimento (representado no supervisório pelo símbolo ) , as linhas azuis correspondem ao destilado e as linhas vermelhas ao resíduo.

O Destilador molecular reativo centrífugo piloto foi construído para operar sob diferentes modos de operação que são definidos durante o processamento dos produtos. Na Figura 4.12, é possível notar a possibilidade da alimentação do resíduo coletado no sistema de remoção de leves diretamente no destilador molecular reativo e vice-versa. Esta

viabilidade do equipamento o torna muito eficaz, principalmente no trabalho com petróleos brutos, possibilitando a retirada de compostos leves no SRL e continuamente alimentar o DMR com produtos mais pesados. Além desta configuração, é possível usar apenas um dos módulos do equipamento (SRL ou DMR), ou usar ambos os módulos simultaneamente com um mesmo produto ou com produtos diferentes. Esta capacidade de utilização do equipamento o torna multipropósito, podendo realizar inúmeros tipos de separação/reacção a baixas pressões.

Para o controle de balanço de massas do sistema, foram instaladas quatro balanças, sendo duas nas correntes de saída do DMR e duas nas correntes de saída do SRL. As massas coletadas são usadas pelo supervisor para a quantificação dos cortes. Estas balanças também serão de extrema importância para o cálculo das perdas do processo.

A Figura 4.13 mostra o equipamento finalizado, após a implementação do sistema de controle da planta, que levou em torno de um ano para ser concluído.



Figura 4.13: Destilador Molecular Reativo Centrífugo pertencente ao LOPCA/LDPS em março de 2010, já operacional.

4.3.2 - Etapa 2 - Testes dos Componentes

Após a implementação de todo o sistema de controle e supervisão da planta, todos os equipamentos que compõem o destilador molecular reativo centrífugo foram testados. Primeiramente, foram testados para observar se estão atendendo ao comando de liga e desliga e, em seguida, se estão respondendo ao controle.

Os itens testados foram:

- Aquecimento de todas as resistências;
- Agitação da alimentação do SRL e do DMR;
- Abertura e fechamento das válvulas de entrada e saída dos banhos térmicos;
- Bomba dosadora da alimentação do SRL e do DMR;
- Bombas da saída do SRL e do DMR;
- Aquecimento das três resistências do evaporador SRL;
- Aquecimento do evaporador do DMR;
- Motor responsável pelo movimento circular das pás na superfície do evaporador do SRL (estas pás são responsáveis pela homogeneização do filme que está sendo formado);
- Motor que faz o disco do evaporador do DMR girar;
- Acionamento das bombas mecânicas e da bomba difusora;
- Abertura e fechamento das válvulas de vácuo.

No entanto, durante os primeiros testes de funcionamento do equipamento e da comunicação do supervisor com a planta deparou-se com algumas dificuldades, que precisaram ser contornadas. Algumas falhas foram facilmente detectadas e solucionadas, principalmente com relação à programação do controle do processo, outras dependeram de maior tempo e estão destacadas a seguir:

Desafio 1: A resistência do evaporador do destilador molecular reativo (DMR) queimou. Esta resistência é soldada no interior do disco do evaporador. A troca desta resistência levou um tempo considerável (em torno de dois meses), pois uma nova resistência teve que ser fabricada sob encomenda; além disso, a parte mais trabalhosa foi a retirada da solda para remoção da resistência queimada e, após a substituição, a solda teve que ser refeita.

Além disso, a causa da queima da resistência teve que ser encontrada, evitando que a resistência queimasse novamente. Avaliando-se o problema foi verificado que a massa isolante (um tipo de argila, moldada úmida), na qual a resistência e o termopar estavam instalados estava liberando água a altas temperaturas (cura que normalmente ocorre com a argila isolante a alta temperatura), e esta caía direto no conector onde estavam as ligações da resistência e do termopar com o PLC de controle. Este conector é fundamental para que o evaporador possa girar sem que a fiação gire, evitando o rompimento da fiação. Por isso, quando a resistência era aquecida a altas temperaturas, a argila liberava água, que acabava escorrendo para dentro do conector, molhando a fiação da resistência, que acabou queimando. Como a água liberada tendia a terminar, o conector da fiação foi desconectado (Figura 4.14), impossibilitando o giro do evaporador e, assim, o seguinte procedimento foi adotado: a resistência era aquecida a altas temperaturas (em torno de 250°C) até a liberação de água e, em seguida, o aquecimento era desligado; esperava-se esfriar o equipamento e, então, ligava-se o aquecimento novamente. Este procedimento foi repetido inúmeras vezes até que não houvesse mais liberação de água.



Figura 4.14: Conector e fios da resistência e do termopar.

Desafio 2: Os sensores que mediam a pressão não estavam informando as pressões corretas. Foram mudadas as variáveis dentro do programa de controle, mas as pressões continuaram erradas. Então, optou-se por calibrar os sensores de pressão no próprio equipamento, seguindo o procedimento do manual do usuário. Esta calibração foi eficiente e os sensores passaram a ler de forma correta a pressão de ambos os sistemas.

Como já mencionado, outros problemas foram encontrados e solucionados durante os testes iniciais. Estes pequenos problemas são bastante comuns durante a implantação de um sistema de supervisão e controle e todos foram satisfatoriamente solucionados para o bom funcionamento da planta.

4.4 - Conclusões do Capítulo

O projeto do destilador molecular reativo foi desenvolvido para atender às características inerentes em trabalhos com petróleos pesados e com compostos voláteis. O equipamento finalizado é constituído por um sistema remoção de leves (SRL) e pelo sistema de destilação molecular reativa (DMR) propriamente dito.

O protótipo de destilação molecular reativa foi completamente automatizado, facilitando o trabalho na unidade, diminuindo a interferência do operador no processo e adequando o equipamento aos padrões das refinarias mundiais.

Durante os primeiros testes de funcionamento do equipamento, deparou-se com algumas dificuldades, que foram prontamente solucionadas.

No Capítulo 5 são mostrados os primeiros testes com material no equipamento. O primeiro teste foi realizado utilizando-se um óleo lubrificante como matéria prima. O segundo teste foi realizado adicionando-se catalisador à amostra inicial. Ambos os testes foram realizados para avaliar o comportamento do equipamento construído.

Capítulo 5- TESTES INICIAIS COM LUBRIFICANTE

Neste capítulo são apresentados os primeiros testes com óleos lubrificantes no destilador molecular reativo. Esta matéria prima foi escolhida por apresentar viscosidade menor que os petróleos e ser de mais fácil manuseio. Estes experimentos foram executados para avaliar o comportamento e adquirir habilidades na operação do equipamento.

As matérias primas utilizadas nos testes iniciais foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello (CENPES/PETROBRAS). Os primeiros experimentos foram realizados com um óleo lubrificante leve, chamado aqui de lubrificante B (nome fantasia), e o segundo conjunto de testes foi realizado com um óleo lubrificante um pouco mais viscoso que o lubrificante B, chamado aqui como lubrificante E (nome fantasia).

5.1 - O Primeiro Teste Operacional

O primeiro teste com material realizado no equipamento foi feito visando verificar como o equipamento iria se comportar em termos de vedação, pressão de operação e separação. Para isso, foi alimentado no equipamento o óleo lubrificante B (Figura 5.1).



Figura 5.1: Alimentação do destilador molecular reativo com óleo lubrificante B.

Primeiramente alimentou-se o SRL, ajustaram-se as seguintes condições de operação: temperatura do evaporador a 180°C (esta temperatura foi definida de acordo com o planejamento de experimentos para este lubrificante apresentado em Santos, 2005), vazão de alimentação a 20% da capacidade da bomba (aproximadamente $2,6\text{Kg/h}$), vazão de saída a 50% da capacidade da bomba (aproximadamente $6,5\text{Kg/h}$).

É sempre usual que a vazão de saída seja maior que a vazão de entrada para evitar acúmulo nas bombas. O aquecimento das linhas e do vaso de alimentação não foram acionados, pois o óleo lubrificante B possui baixa viscosidade, não necessitando de aquecimento para escoar. A bomba de vácuo mecânica foi acionada atingindo uma pressão final de $115\ \mu\text{bar}$. Esta pressão final de operação foi adequada para o SRL que opera apenas com uma bomba de vácuo.

O SRL operou de forma bastante satisfatória com o lubrificante B, o que pode ser visto por meio dos cortes de destilado e resíduo obtidos (Figura 5.2).

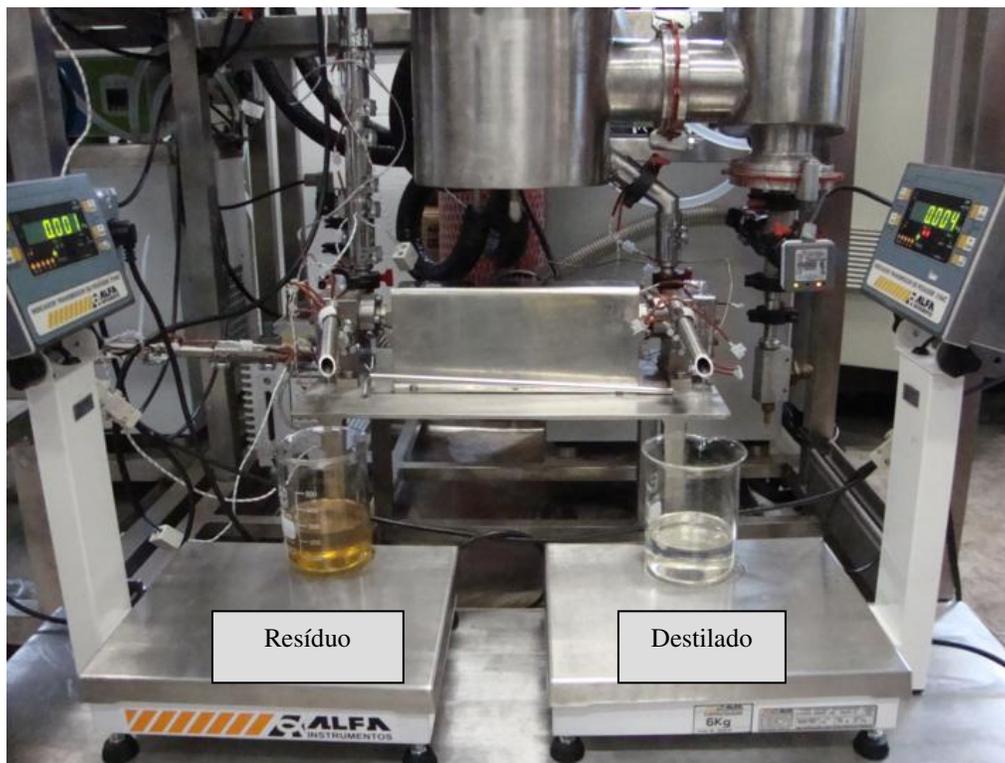


Figura 5.2: Obtenção de destilado e resíduo no SRL.

É possível perceber na Figura 5.2 que foi obtido um destilado bem claro e um resíduo escuro, mostrando a eficiência do processo em termos de separação. As porcentagens de destilado e de resíduo obtidos foram praticamente iguais, isto ocorre devido à temperatura de operação do evaporador, neste caso de 180°C.

O mesmo procedimento foi adotado para o DMR. Ajustaram-se as seguintes condições de operação: temperatura do evaporador a 250°C, vazão de alimentação a 20% da capacidade da bomba (aproximadamente 2,6Kg/h), vazão de saída a 50% da capacidade da bomba (aproximadamente 6,5Kg/h).

Como no caso anterior, o aquecimento das linhas e do vaso de alimentação não foi acionado. O sistema de vácuo do processo atingiu uma pressão final de 1 μ bar. O DMR possui uma bomba a vácuo e uma difusora, que asseguram um nível de vácuo maior que no SRL. Segundo Batistella, 1996 somente é possível realizar eficientemente a destilação

molecular em pressões de 0,13 a 1,3 μ bar. Sendo assim, a pressão atingida (1 μ bar) durante este experimento garante que o processo esteja ocorrendo a nível molecular.

O DMR também operou de forma bastante satisfatória com o lubrificante B, o que pode ser visto por meio dos cortes de destilado e resíduo obtidos (Figura 5.3).

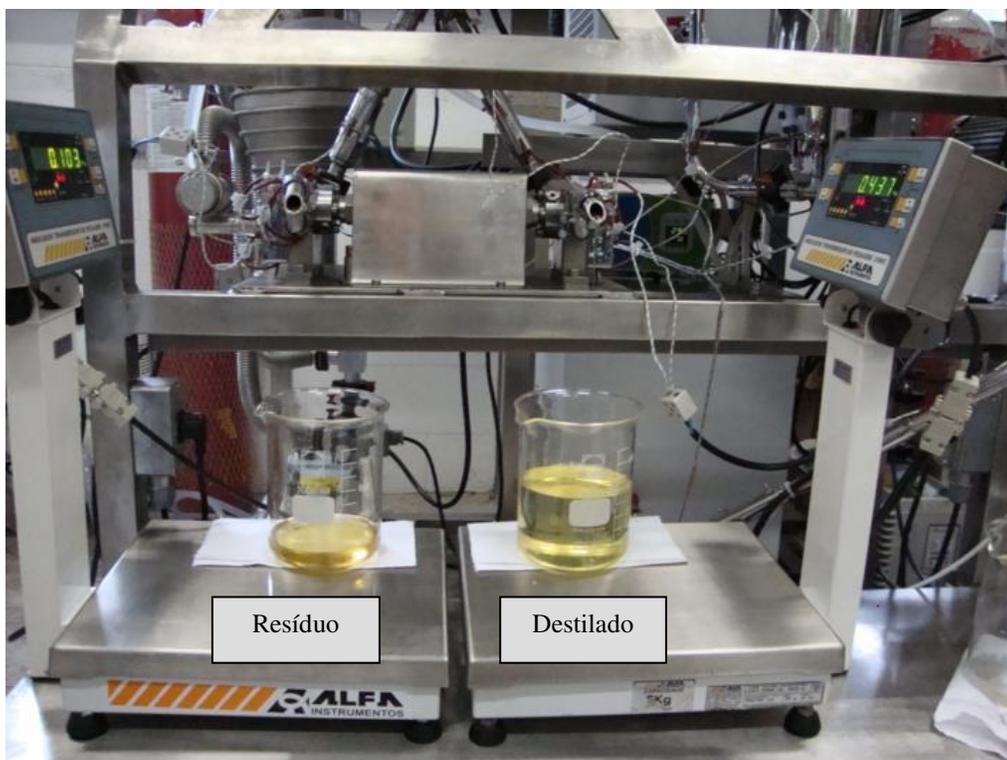


Figura 5.3: Obtenção de destilado e resíduo no DMR.

Percebe-se, neste caso, que o destilado obtido não é tão claro e o resíduo também não é tão escuro quanto os obtidos no teste anterior. Esta diferença entre os produtos obtidos no SRL e no DMR se dá devido às condições operacionais de temperatura do evaporador (180°C no SRL e 250°C no DMR) e do nível de vácuo obtido.

Além disso, pode-se observar que foi obtido um destilado mais amarelado e em maior quantidade que o resíduo; isto se deve à alta temperatura do evaporador que fez com que moléculas maiores evaporassem e, devido ao alto nível de vácuo, chegassem até o condensador.

Com isso, observa-se que diferentes condições devem ser testadas dependendo do resultado que se deseja obter durante o experimento.

O equipamento como um todo operou de forma bastante eficiente durante o primeiro teste experimental. Isto demonstra que o equipamento foi dimensionado de forma correta, permitindo a separação dos compostos evaporados. Além disso, o equipamento construído não apresentou vazamentos. O supervisor e o sistema de controle responderam a todos os comandos de forma eficiente. A Figura 5.4 mostra o supervisor durante o experimento.

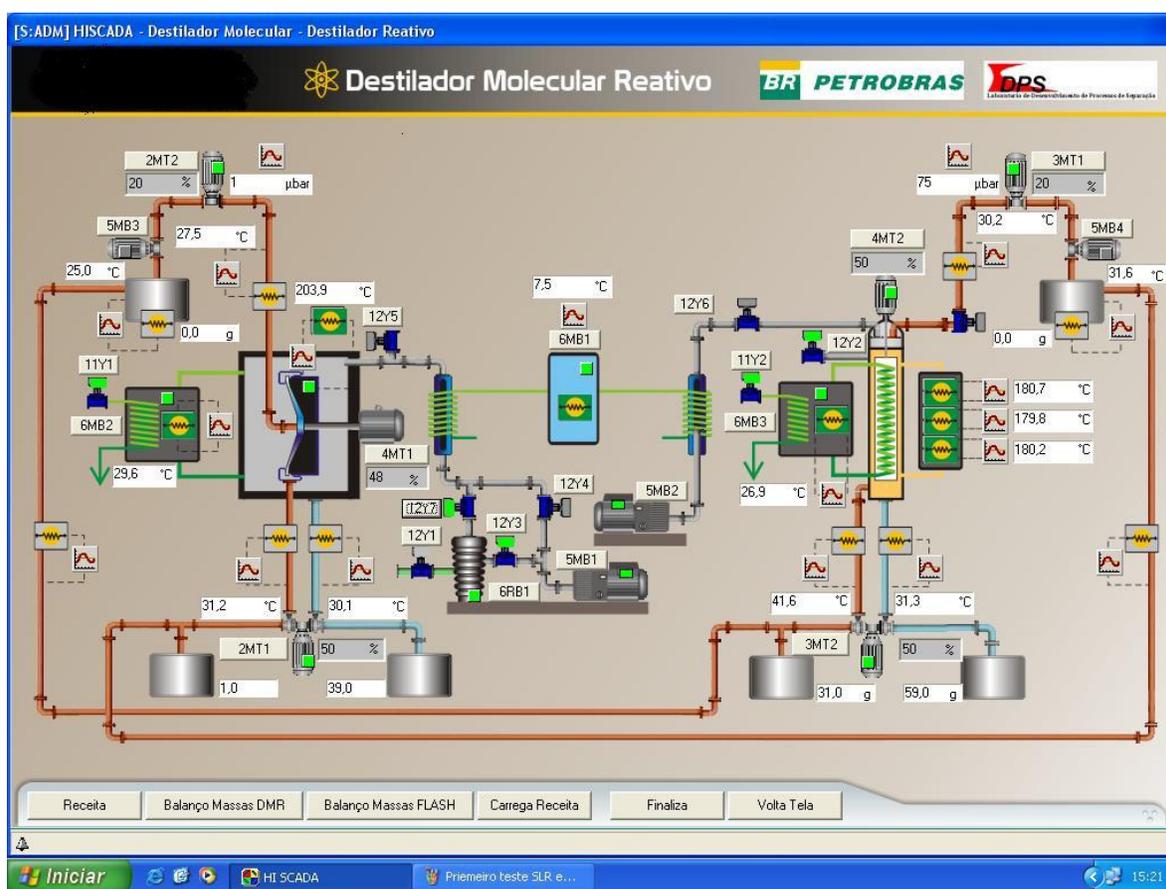


Figura 5.4: Sistema de supervisor do Destilador Molecular Reativo Centrífugo em funcionamento.

Deve ser ressaltado que durante os testes iniciais, todas as variáveis de processos se comportaram de forma bem estável, mostrando que o sistema de controle foi bem desenvolvido. Ainda, repetições de processos em mesmas condições de processos chegaram a responder de forma muito semelhante em termos de separação, mostrando que o equipamento reproduz as condições operacionais.

No final do experimento, aumentou-se a vazão de alimentação do DMR, para fins de avaliar o comportamento do equipamento. Assim que se aumentou a vazão, um dos vidros de visualização do evaporador do DMR trincou (Figura 5.5), fazendo com que a pressão do sistema imediatamente começasse a subir, obrigando-nos a iniciar o procedimento de parada do equipamento.



Figura 5.5: Trinca no vidro do DMR.

Provavelmente, isso ocorreu devido ao choque térmico, pois, com uma maior vazão de alimentação, a área de destilação na superfície do evaporador também aumentou e o vidro que estava a uma temperatura menor que a temperatura de destilação sofreu choque térmico e trincou.

Para solucionar este problema, optou-se por substituir os dois vidros das janelas de visualização por vidros de boro silicato temperados, que diminuem a possibilidade de choque térmico. O vidro foi confeccionado sob medida e, então, substituído no equipamento.

5.2 - Teste Inicial com Catalisador A

Após a substituição do vidro, iniciaram-se os estudos do processo de destilação molecular reativa. Um teste para verificar a potencialidade do equipamento com o uso de catalisador sólido foi realizado. Foram realizadas duas corridas, uma apenas com um lubrificante pesado E e outra com o lubrificante E mais o catalisador A. Este teste está descrito a seguir. Este estudo foi extremamente importante para desenvolver habilidades na execução dos experimentos, principalmente considerando o uso de um catalisador sólido misturado na amostra inicial. O desempenho do equipamento foi avaliado para definir as condições operacionais da planta.

5.2.1 - Teste Preliminar

Com a necessidade de se verificar a potencialidade da técnica de destilação molecular reativa e, conseqüentemente, do equipamento construído nesta tese, idealizou-se um teste inicial, no qual foram comparadas duas corridas: uma na qual a matéria prima foi alimentada pura e outra corrida na qual a matéria prima foi alimentada com o catalisador na forma homogênea.

O deslilador molecular reativo (DMR) foi escolhido para realizar o ensaio, pois a pressão de operação deste sistema chega a níveis inferiores que o sistema de remoção de leves (SRL), garantindo que o processo ocorra em termos de destilação molecular.

A escolha de um óleo lubrificante como matéria prima se deve ao fato deste produto ser um derivado de petróleo e por possuir cadeias carbônicas que podem quebrar devido à

presença do catalisador. O lubrificante escolhido é o mais pesado produzido atualmente nas refinarias brasileiras.

5.2.2 - 1ª Corrida - Lubrificante sem Catalisador

O primeiro experimento foi realizado com o Lubrificante E sem a adição de catalisador. As seguintes condições de operação foram ajustadas no equipamento: temperatura de evaporador a 300°C, vazão de alimentação a 10% da capacidade da bomba (aproximadamente 1,3 Kg/h). vazão de saída a 20% da capacidade da bomba (aproximadamente 6,5 Kg/h).

A pressão de operação foi menor do que 1µbar durante todo o processamento. A porcentagem de destilado obtida no processo foi de 33%. O momento da coleta de destilado e de resíduo é mostrado na Figura 5.6, e os produtos obtidos na Figura 5.7.

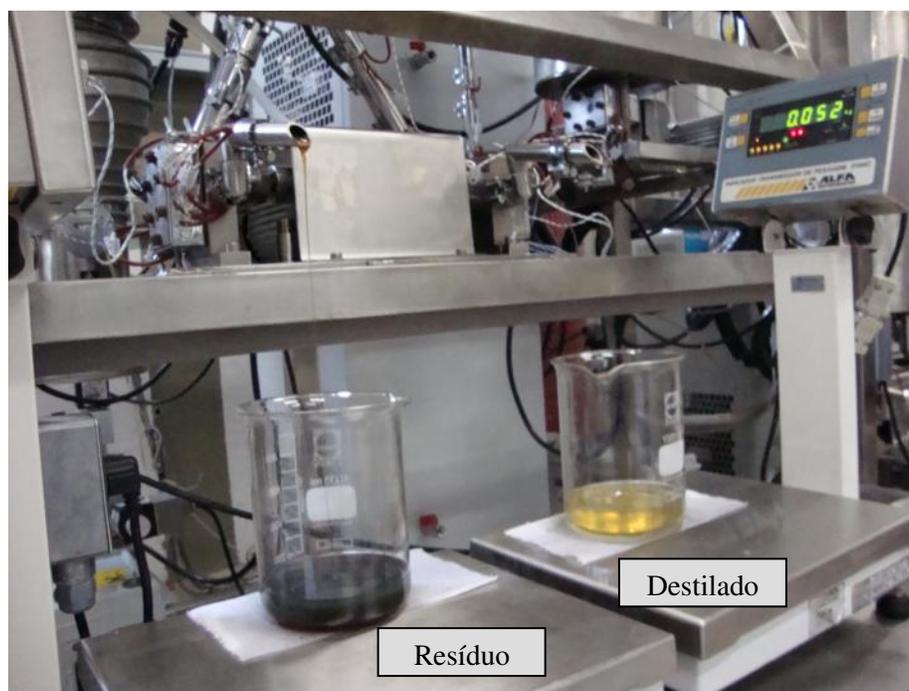


Figura 5.6: Coleta de destilado e resíduo sem catalisador.

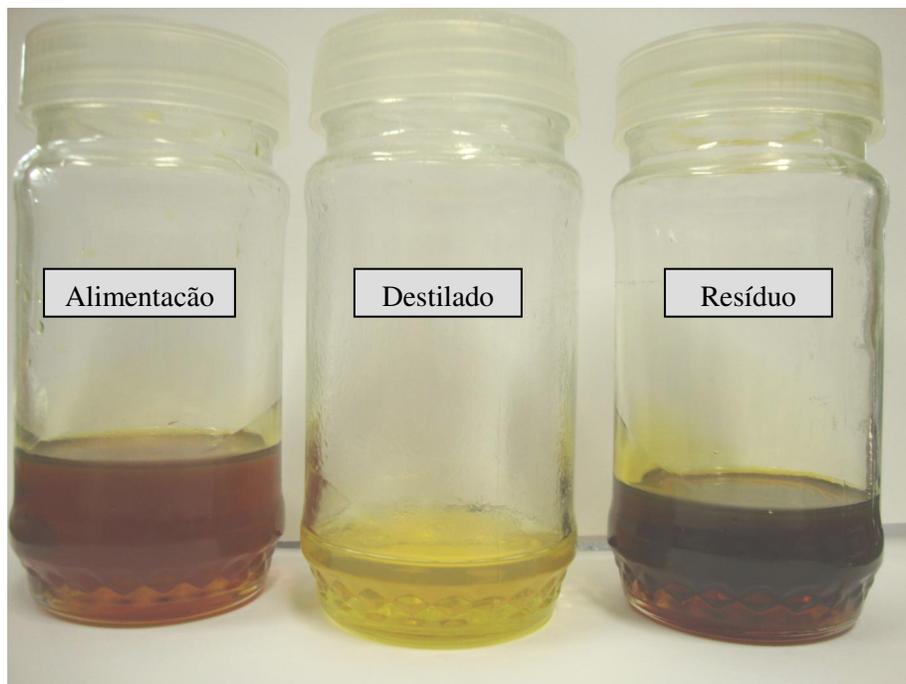


Figura 5.7: Alimentação sem catalisador e destilado e resíduo coletados.

5.2.3 - 2ª Corrida - Lubrificante com Catalisador A

Para realizar o teste com catalisador foi adicionado ao lubrificante 5% do catalisador A.

Ajustaram-se as mesmas condições de operação no equipamento apresentadas para a 1ª corrida.

No início do experimento, ao se abrir a alimentação, a pressão do equipamento que estava menor do que 1μbar começou a subir, exigindo que a bomba difusora fosse desligada. Apenas com a bomba mecânica em funcionamento, a pressão do sistema manteve-se em 939 μbar. Este aumento da pressão de operação é um grande indício de que houve quebra de moléculas (craqueamento) durante o processamento com catalisador, pois a presença de compostos muito voláteis no equipamento faz com que a pressão do sistema aumente.

O momento da coleta de destilado e de resíduo é mostrado na Figura 5.8 e os produtos obtidos na Figura 5.9.

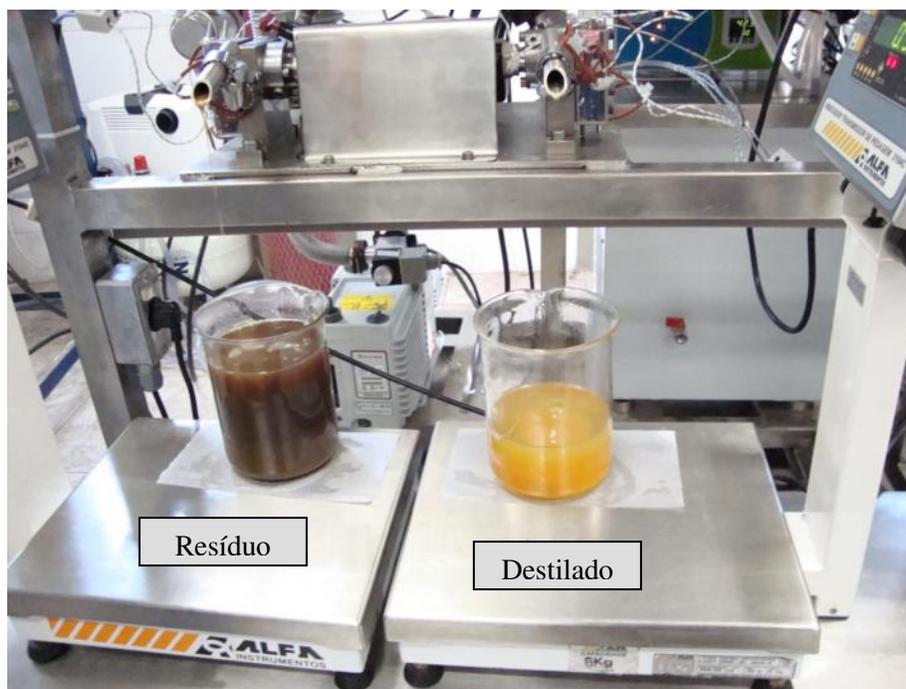


Figura 5.8: Coleta de destilado e resíduo com catalisador.

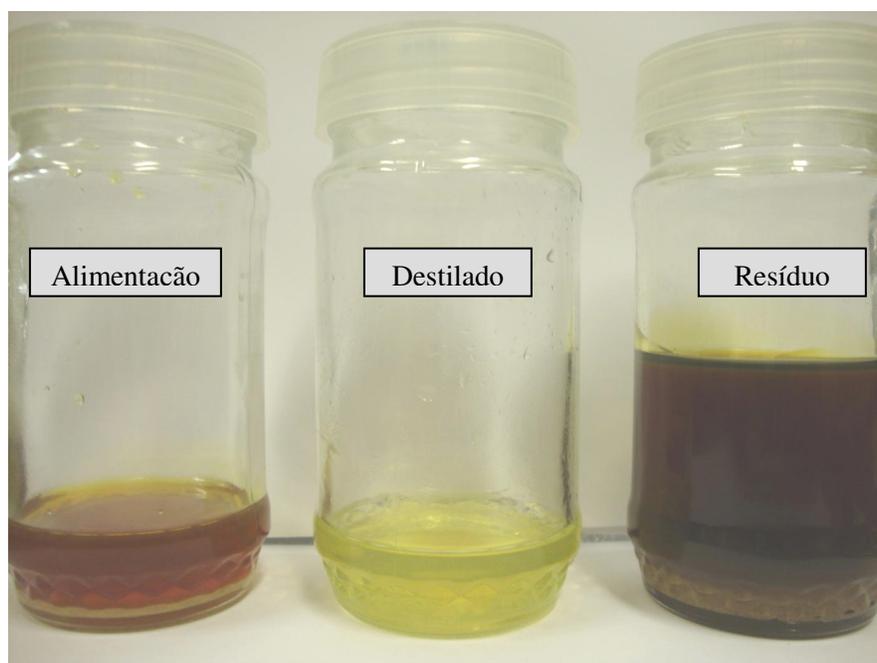


Figura 5.9: Alimentação com catalisador e destilado e resíduo coletados.

A porcentagem de destilado obtida durante o processo foi de 23%. Esta porcentagem foi menor do que a obtida anteriormente, pois a pressão se manteve muito mais alta durante o processamento com catalisador. Este resultado mostra que provavelmente grande parte das moléculas que evaporam a 300°C na destilação molecular não conseguiram chegar até o evaporador devido ao baixo nível de vácuo do processo 939 μ bar, permanecendo na corrente de resíduo. Assim, o resíduo foi realimentado no equipamento para separar os possíveis compostos leves que ainda poderiam estar nesta corrente.

5.2.4 - 3ª Corrida - Realimentação do Resíduo Obtido na 2ª Corrida

Para realização desta corrida, o resíduo foi primeiramente centrifugado, para que todo o catalisador fosse separado e não interferisse no resultado do processo. O resíduo sem catalisador foi alimentado no equipamento e as mesmas condições de operação, apresentadas para a 1ª corrida foram ajustadas.

Durante este experimento, a pressão de operação do equipamento manteve-se em 95 μ bar. O destilado e o resíduo obtidos nesta corrida são mostrados na Figura 5.10.

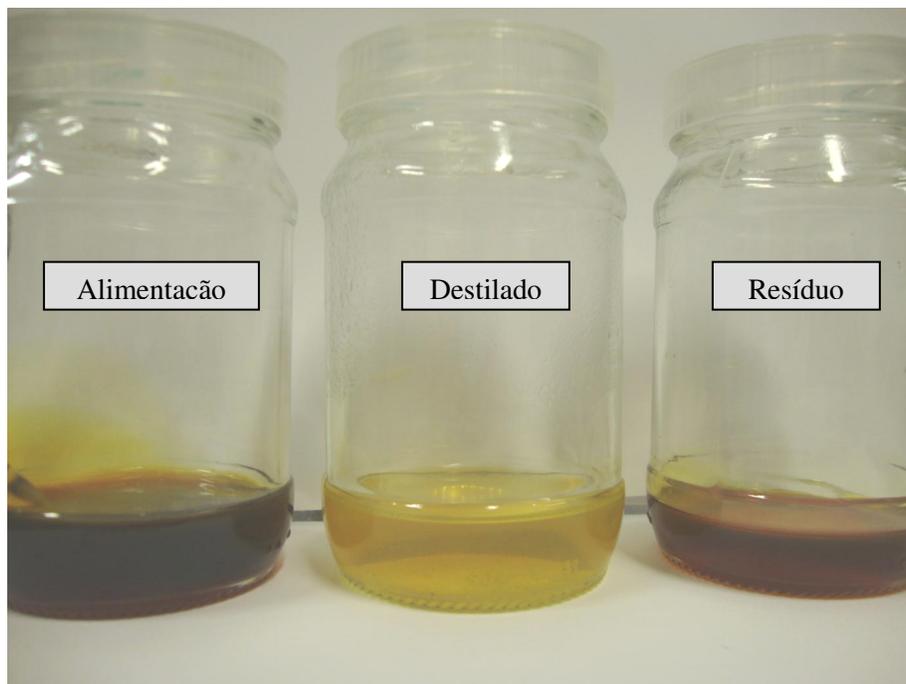


Figura 5.10: Alimentação (resíduo obtido na 2ª corrida), destilado e resíduo coletados.

A porcentagem de destilado obtida durante este processo foi de 23%. Isto mostra que realmente haviam moléculas leves não evaporadas no resíduo obtido na 2ª corrida. Percebe-se na Figura 5.10 que o destilado e o resíduo obtidos estão mais concentrados do que os obtidos na corrida anterior (Figura 5.9).

Assim sendo, a porcentagem acumulada de destilado obtida com 5% do catalisador A foi de 45% do total alimentado no equipamento. Este valor é 12% maior que o obtido anteriormente sem catalisador (33%) o que representa um ganho extremamente importante, já que normalmente, na indústria de petróleo, quanto mais leve o produto, maior é o seu valor agregado.

5.3 - Conclusões do Capítulo

Durante o primeiro teste operacional, o equipamento operou de forma eficiente, permitindo uma ótima separação dos compostos evaporados, demonstrando que o

equipamento foi dimensionado e construído de forma correta. Ainda, o supervisor e o sistema de controle responderam a todos os comandos de forma eficiente durante os experimentos.

Os resultados apresentados para os testes iniciais com catalisador demonstram um aumento na pressão de operação do equipamento, que é um grande indicativo de que houve quebra de moléculas durante o processo.

Com isso, o processo de destilação molecular reativa foi bastante satisfatório para um primeiro teste. Os experimentos relatados neste capítulo foram de extrema importância para o conhecimento da operação do novo equipamento. Além disso, os experimentos com petróleo requerem condições de operação devidamente controladas e os testes com óleos lubrificantes (derivados do petróleo) auxiliaram no desenvolvimento de habilidades operacionais no sistema.

No *Capítulo 6* são apresentados os experimentos com petróleos.

Capítulo 6 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO COM UM CORTE DE PETRÓLEO

A partir do desenvolvimento das habilidades com equipamento, foram iniciados os experimentos utilizando como matérias primas petróleos nacionais. As matérias primas utilizadas na realização dos trabalhos experimentais foram fornecidas pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello (CENPES/PETROBRAS). Os primeiros experimentos com petróleos foram realizados com um corte 400-530°C do Petróleo Gama (nome fantasia), ou seja, um produto obtido da destilação do petróleo Gama com faixa de ponto de ebulição atmosférico equivalente entre 400 e 530°C. O catalisador utilizado nestes experimentos foi o catalisador A (vide Tabela 3.2). Este catalisador foi escolhido por ser comumente utilizado no processo de FCC e por estar disponível no laboratório no período da realização destes ensaios experimentais.

6.1 - Experimentos com o Corte do Petróleo Gama 400-530°C

O primeiro petróleo utilizado no equipamento foi um corte 400-530°C do Petróleo Gama. Esta matéria prima foi escolhida por ser mais leve que o resíduo de petróleo, facilitando, assim, a execução dos experimentos.

De acordo com os experimentos executados em Santos (2005) e Winter (2007), a variável de maior significância para o processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador. Sendo este trabalho de tese, juntamente com o trabalho desenvolvido por Tovar (2011), os primeiros desenvolvimentos relativos do processo de destilação molecular reativa, as variáveis a serem estudadas são a porcentagem de catalisador que deverá ser adicionada à alimentação de petróleo e a temperatura do evaporador (variável de maior

significância do processo de destilação molecular). Posteriormente, outras variáveis do processo deverão ser estudadas, como a vazão de alimentação, porém, não fazem parte do intuito deste trabalho de tese.

Comumente, a variável de resposta no processo de destilação molecular é a porcentagem de destilado obtida, podendo ser também a concentração de princípios ativos, e a concentração de vitaminas, entre outros, de acordo com o objetivo do uso deste processo. No caso do processamento de resíduos de petróleos, uma porcentagem alta de destilado significa um melhor aproveitamento das frações pesadas. Além disso, o resíduo também pode ser valorado no processo de destilação molecular (SANTOS, 2005; WINTER, 2007). No entanto, para o processo de destilação molecular reativa, a porcentagem de destilado não é mais a variável alvo de resposta do experimento; neste novo processo desenvolvido, a variável de interesse é a quebra das moléculas e, conseqüentemente, a diminuição da viscosidade, tanto nos destilados como nos resíduos obtidos no processamento dos petróleos. Para este caso de estudo, a variável de resposta, ou seja, a constatação da quebra das moléculas será feita por meio de análises de caracterização dos destilados e resíduos obtidos nos experimentos no destilador molecular reativo.

Para a escolha da temperatura de trabalho do evaporador para o corte do Petróleo Gama 400-530°C, foram avaliadas as porcentagens de destilado e de resíduo em várias temperaturas, primeiramente sem a utilização de catalisador. Além disso, foi levado em conta que a presença de catalisador iria aumentar a pressão de operação do sistema (o que foi constatado nos experimentos com lubrificantes). Com isso, foram definidas as temperaturas de 210°C e 250°C como as temperaturas mínimas e máximas dos experimentos com catalisador. A porcentagem de catalisador foi variada de 2 a 3%. Foram realizadas três corridas no ponto central, ou seja, na temperatura de 230°C e porcentagem de catalisador de 2,5%.

Na Tabela 6.1 são mostradas as condições de processamento que foram ajustadas no equipamento. Em todos os experimentos procurou-se obedecer a uma diferença mínima entre a temperatura do condensador e do evaporador de 50°C, para garantir uma boa

separação dos compostos. Além disso, os limites de operação do equipamento sempre foram obedecidos.

Na Tabela 6.2 são mostradas a temperatura do evaporador, ajustada para cada corrida, e a porcentagem de catalisador. A pressão de operação do equipamento (variável não controlada) e a porcentagem de destilado e de resíduo obtidas nos experimentos também podem ser vistas nesta tabela. É importante esclarecer que a pressão do sistema variou bastante durante os experimentos. Ao se abrir a bomba de alimentação, a pressão de operação dava um grande salto, em virtude da grande quantidade de material leve formado que estava sendo succionado pela bomba, até se estabilizar nos valores reportados na Tabela 6.2.

Tabela 6.1: Condições do processo para o corte do petróleo Gama 400-530°C.

Variáveis do Processo	
Temperatura do Condensador	40 a 45°C
Temperatura da Alimentação	50°C
Temperatura da Linha de Alimentação	50°C
Vazão da Alimentação	1,3Kg/h
Temperatura da Linha do Resíduo	90°C
Temperatura da Linha do Destilado	90°C
Vazão Nominal de Saída	7,8Kg/h
Temperatura do <i>Trap</i>	0°C
Rotação do Disco do Evaporador	540rpm
Agitação do Misturador da Alimentação	1408rpm

A vazão nominal de saída, apresentada na Tabela 6.1, é muito maior que a vazão de alimentação; esta condição foi ajustada no equipamento para que não haja acúmulo de material ou entupimento nas linhas.

A temperatura atmosférica equivalente (TAE), descrita na Tabela 6.2, foi calculada através da equação derivada por Maxwell e Bonnell (1957), apresentada em algumas normas ASTM como: ASTM D 2892, ASTM D 1160 e ASTM D 5236 (Equação 6.1).

$$AET = \frac{748,1A}{\frac{1}{T + 273,1} + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (6.1)$$

sendo:

AET = temperatura atmosférica equivalente em °C;

T = temperatura de vapor observada em °C;

P = pressão do sistema, em mmHg;

A = $(5,9991972 - (0,9774472 \times \log P)) / (2663,129 - (95,76 \times \log P))$ para pressões de operação ≥ 2 mmHg;

Ou

A = $(6,761559 - (0,987672 \times \log P)) / (3000,538 - (43,00 \times \log P))$ para pressões de operação < 2 mmHg.

Tabela 6.2: Porcentagem de catalisador, temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o corte do petróleo Gama 400-530°C.

Experimento	% de catalisador (% m/m)	Temperatura do evaporador (°C)	Pressão de operação (μbar)	TAE (°C)	% de Destilado (% m)	% de Resíduo (% m)
1	2	210	858	434	26,79	73,21
2	3	210	1144	426	23,14	76,86
3	2	250	918	481	63,90	36,10
4	3	250	1208	474	52,23	47,77
5 (1ºcentral)	2,5	230	1070	452	37,78	62,22
6 (2ºcentral)	2,5	230	1124	451	40,61	59,39
7 (3ºcentral)	2,5	230	1046	453	41,88	58,12

Analisando-se a Tabela 6.2, é possível perceber que quanto maior a temperatura do evaporador, para uma mesma porcentagem de catalisador, maior a porcentagem de destilado obtida. Para a mesma temperatura do evaporador, quanto menor a porcentagem de catalisador maior a porcentagem de destilado. Isto não quer dizer que uma menor porcentagem de catalisador e maior temperatura são as condições ideais para o processo de destilação molecular reativa, isto só poderá ser avaliado após a caracterização das amostras de destilado e resíduo obtidas. Analisando-se os pontos coletados a uma mesma condição de operação (pontos centrais), percebe-se que os valores encontrados para a porcentagem de destilado e resíduo são muito próximos. Porém, como a quebra das moléculas ocorre de forma desordenada, para uma mesma condição de operação podem ocorrer variações na composição das correntes de saída.

As amostras de destilado e de resíduo coletadas foram caracterizadas para avaliar o craqueamento no processo.

6.2 - Massa Molar dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Corte do Petróleo Gama 400-530°C

As massas molares dos destilados e dos resíduos obtidas do processamento do corte do petróleo Gama 400-530°C foram determinadas por meio da técnica de GPC, descrita no *Capítulo 3*.

Na Figura 6.1 observa-se um cromatograma típico dos destilados e resíduos deste petróleo. A massa molar foi calculada a partir da curva de calibração. Os resultados das massas molares médias (M_w) são apresentados na Tabela 6.3.

O enquadramento da amostra dentro dos pontos da curva de calibração é de extrema importância para o cálculo adequado da massa molar das amostras. Os picos dos cromatogramas dos destilados e resíduos obtidos se apresentaram dentro dos limites da curva de calibração; estes limites são impostos pelo primeiro e último círculo na curva de calibração. Estes círculos representam os padrões utilizados para a determinação da curva de calibração. A massa molar da amostra inicial (AI) também foi analisada.

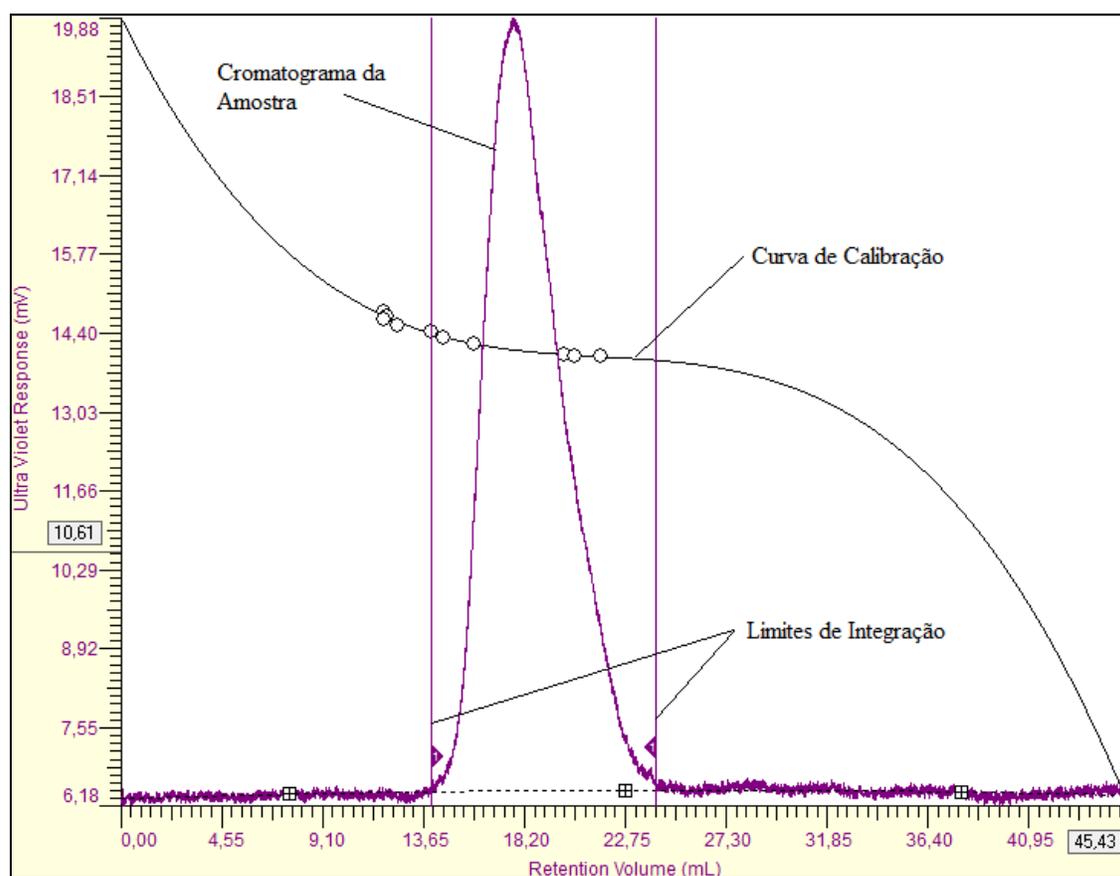


Figura 6.1: Cromatograma da amostra de resíduo (temperatura do evaporador 210°C com 2% de catalisador).

Tabela 6.3: Massa molar média das amostras de destilados e resíduos do processamento do corte do petróleo Gama 400-530°C.

Amostra	% de Catalisador (% m/m)	Temperatura do Evaporador (°C)	Massa Molar Média do Destilado (g/mol)	Massa Molar Média do Resíduo (g/mol)
1	2	210	203	285
2	3	210	200	284
3	2	250	222	314
4	3	250	218	307
5 (1° central)	2,5	230	208	305
6 (2° central)	2,5	230	206	302
7 (3° central)	2,5	230	208	303
AI	-	-	275 g/mol	

Analisando-se os valores obtidos para massa molar na Tabela 6.3, observa-se que os valores de massa molar dos destilados são numericamente menores que a massa molar dos resíduos, o que indica uma boa separação do processo.

Os destilados apresentaram massa molar média menor do que a amostra inicial e os resíduos apresentaram massa molar média maior que a amostra inicial, indicando que os compostos com maior massa molar se concentraram nos resíduos. Ainda, quanto menor a temperatura do evaporador, menor a massa molar dos destilados e resíduos.

As amostras coletadas no ponto central apresentam massas molares muito próximas, tanto para o destilado como para o resíduo, demonstrando que o processo foi eficiente na reprodução de uma mesma condição de operação.

6.3 Destilação Simulada dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Corte do Petróleo Gama 400 -540°C

Os destilados e resíduos obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400-530°C foram analisados por destilação simulada. A técnica utilizada está descrita no *Capítulo 3* desta tese.

Os dados obtidos da destilação simulada estão relatados por meio da distribuição de ponto de ebulição (PE) das amostras de destilados e resíduos. Esta distribuição mostra a faixa de corte obtida com incrementos de 10 em 10% em massa, iniciando no ponto inicial de ebulição (PIE) e terminando no ponto final de ebulição (PFE). Estes resultados são apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5 para destilados e resíduos, respectivamente. A distribuição de ponto de ebulição para a amostra inicial (AI) também está reportada nestas tabelas.

Tabela 6.4: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de destilado obtidas do processamento do corte do petróleo Gama 400-540°C.

% mássica	Ponto de Ebulição (°C)							
	AI	1D	2D	3D	4D	5D	6D	7D
PIE	318	312	311	314	314	312	314	312
10	334	319	317	327	324	321	323	320
20	344	325	323	335	331	328	329	328
30	360	330	328	341	337	334	335	334
40	377	336	333	350	343	339	340	339
50	395	341	339	362	354	346	348	345
60	410	349	344	375	365	357	359	356
70	435	362	357	392	380	370	374	368
80	465	381	375	408	398	389	393	385
90	500	409	403	449	429	416	424	408
PFE	581	526	516	541	531	523	537	516

Tabela 6.5: Distribuição de ponto de ebulição para as amostras de resíduo obtidas do processamento do corte do petróleo Gama 400-540°C.

% mássica	Ponto de Ebulição (°C)							
	AI	1R	2R	3R	4R	5R	6R	7R
PIE	318	329	327	351	342	336	337	338
10	334	347	344	391	375	364	367	367
20	344	365	361	406	395	384	387	387
30	360	382	378	422	408	399	401	401
40	377	397	394	439	423	411	413	413
50	395	410	407	455	440	429	431	431
60	410	430	426	470	457	448	449	450
70	435	453	450	484	474	468	468	468
80	465	478	474	503	493	489	488	488
90	500	510	507	530	520	519	517	517
PFE	581	591	590	605	594	597	592	596

A partir da distribuição de ponto de ebulição verdadeiro obtida da destilação simulada foi calculada a porcentagem mássica para três faixas de pontos de ebulição para cada amostra de destilado e resíduo. A primeira faixa compreende o ponto inicial de ebulição (PIE) até 375°C; estes compostos se enquadram na faixa de ponto de ebulição do óleo diesel (170 a 375°C). A segunda faixa corresponde à faixa do gasóleo de 375 à 482°C e a terceira faixa corresponde aos produtos com ponto de ebulição maior que 482°C, denominados aqui de fundos. As Tabelas 6.6 e 6.7 apresentam as porcentagens mássicas de acordo com as faixas dos cortes.

Tabela 6.6: Distribuição de ponto de ebulição para os destilados obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400°C – 540°C.

% de Catalisador (% m/m)	Temperatura do Evaporador (°C)	Faixas dos Cortes		
		Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375-482°C (% m)	Fundos >482°C (% m)
2%	210	77,28	20,09	2,63
3%	210	80,11	17,92	1,97
2%	250	59,72	35,19	5,09
3%	250	66,78	29,7	3,52
2,5%	230	72,97	24,32	2,71
2,5%	230	70,95	25,61	3,44
2,5%	230	74,47	23,58	1,95

Tabela 6.7: Distribuição de ponto de ebulição para os resíduos obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400°C – 540°C.

% de Catalisador (% m/m)	Temperatura do Evaporador (°C)	Faixas dos Cortes		
		Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375-482°C (% m)	Fundos >482°C (% m)
2%	210	25,91	55,76	18,33
3%	210	28,35	54,59	17,06
2%	250	4,65	64,00	31,35
3%	250	9,82	64,98	25,20
2,5%	230	15,49	61,65	22,86
2,5%	230	13,93	63,57	22,50
2,5%	230	13,73	63,56	22,71

Analisando-se a Tabela 6.6, observa-se que os destilados apresentam maiores concentrações de compostos na faixa de corte do diesel. Isso demonstra que os destilados são formados por compostos com menores pontos de ebulição. A amostra que apresentou maior porcentagem na faixa de corte do diesel foi a obtida a 210°C e 3% de catalisador e a amostra que apresentou menor concentração destes compostos foi a obtida a 250°C e 2% de catalisador.

Os resultados dos resíduos (Tabela 6.7) apresentam maiores concentrações de compostos com pontos de ebulição na faixa do gasóleo. Ao se comparar os destilados e os resíduos observa-se que houve uma boa separação, já que as amostras de destilado apresentam baixas porcentagens de fundos.

Para avaliar as melhores condições de processamento, os cortes obtidos no destilado e no resíduo de cada experimento foram somados de acordo com as porcentagens de destilado e resíduo obtidos durante o processo de destilação molecular reativa. A Equação 6.1 demonstra os cálculos para o corte de diesel.

$$\% \text{ de diesel na amostra} = ((\% \text{ de diesel do destilado} \times \% \text{ de destilado obtida no processo}) + (\% \text{ de diesel do resíduo} \times \% \text{ de resíduo obtida no processo})) \div 100 \quad (6.1)$$

Na Tabela 6.8 estão demonstradas as composições calculadas dos produtos obtidos por destilação molecular reativa.

Tabela 6.8: Composição calculada dos produtos obtidos do processamento do corte do petróleo Gama 400°C – 540°C.

% de Catalisador (% m/m)	Temperatura do Evaporador (°C)	Faixas dos Cortes		
		Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375 - 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)
2%	210	39,67	46,20	14,12
3%	210	40,33	46,10	13,57
2%	250	39,84	45,59	14,57
3%	250	39,57	46,55	13,88
2,5%	230	37,20	47,55	15,25
2,5%	230	37,08	48,15	14,76
2,5%	230	39,17	46,82	14,02
	AI	38,90	46,74	14,36

Na Tabela 6.8 também é mostrada a composição da amostra inicial (AI) do petróleo Gama 400°C – 540°C. Comparando os resultados dos produtos obtidos com a amostra inicial percebe-se que não houve grandes mudanças em relação à composição da amostra inicial. Isto pode ter ocorrido devido à baixa porcentagem de compostos com pontos de ebulição maiores que 482°C presentes na amostra inicial (14,63%). Porém, não se pode afirmar que não houve craqueamento, já que para diferentes condições de operação (temperatura do evaporador e % de destilado) são observadas diferentes composições para as amostras, contudo, as amostras não apresentaram ganhos expressivos de compostos com menores pontos de ebulição.

Segundo Martínez e Quintero (2004), que trabalharam com o processo de viscorredução, cargas mais pesadas são mais propensas a craquear termicamente, isto provavelmente explica a pouca mudança na composição calculada das amostras obtidas do processamento do petróleo Gama 400°C – 540°C, já que a amostra inicial apresenta baixa

porcentagem de compostos com ponto de ebulição maiores que 482°C. Além disso, é importante salientar que o processo utilizou baixa porcentagem mássica de catalisador e baixa temperatura atmosférica equivalente.

6.4 Conclusões do Capítulo

Os experimentos no destilador molecular reativo foram executados de forma adequada, obtendo maiores porcentagens de destilado a maiores temperaturas do evaporador, o que era esperado. Verificou-se, ainda, que uma pequena mudança na porcentagem de catalisador a uma mesma temperatura altera a porcentagem de destilado obtida.

A caracterização dos destilados e resíduos obtidos demonstra a capacidade do equipamento em separar os compostos leves dos pesados, mesmo operando a pressões de operação moderadas. Os resultados das análises dos compostos por GPC demonstram que os resíduos apresentam massas molares variando de 284 a 314g/mol, os destilados de 200 a 222g/mol e a amostra inicial 275g/mol, indicando que os destilados obtidos apresentam massa molar média muito menor que a amostra inicial, o que era esperado.

Os resultados de destilação simulada indicam que não houve ganho significativo de compostos leves durante o processo de destilação molecular reativa. Ao se analisar a composição da amostra inicial, verifica-se que o corte do petróleo Gama 400-540°C não apresenta grande quantidade de compostos com ponto de ebulição maiores que 482°C, o que já era esperado por se tratar de um corte de petróleo. Verifica-se, então, que as características da amostra inicial escolhida podem não ser favoráveis ao processo de destilação molecular reativa.

Comparando-se as duas técnicas utilizadas para caracterizar os produtos da destilação molecular reativa, as menores massas molares de destilado e de resíduo foram obtidas no experimento a 210°C e 3% de catalisador; neste experimento também foi obtido

maior rendimento de diesel (PIE-375°C) na destilação simulada. Estes resultados demonstram coerência nas respostas obtidas pelas análises.

Outras análises de composição poderão afirmar se houve transformação na composição química das amostras, como as análises SAP (que divide a amostra em três classes de compostos: saturados, aromáticos e polares) e SARA (que divide a amostra em quatro classes de compostos: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), devendo ser implementadas em trabalhos futuros nesta área.

No Capítulo 7 são apresentados os resultados do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+.

Capítulo 7 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO COM RESÍDUO DE PETRÓLEO

O estudo a ser apresentado neste capítulo refere-se aos testes realizados com o resíduo do petróleo Gama 400°C+, ou seja, com um resíduo com ponto de ebulição atmosférico equivalente acima de 400°C. Foram realizados experimentos à temperatura do evaporador de 200 a 250°C e as porcentagens de catalisador estudadas foram 1, 3 e 5 %. O catalisador utilizado nestes experimentos foi o catalisador B (regenerado). Este catalisador foi utilizado em virtude da disponibilidade, em quantidade suficiente no laboratório, para a realização de todos os experimentos apresentados neste capítulo.

Estes experimentos tratam-se dos primeiros resultados com um resíduo de petróleo no equipamento desenvolvido nesta tese. Os resultados experimentais e das caracterizações demonstrados a seguir são de extrema importância para o direcionamento dos próximos estudos da tecnologia de destilação molecular reativa.

Conforme citado anteriormente, os experimentos e a caracterização dos produtos obtidos neste capítulo foram realizados em conjunto com Tovar (2011).

7.1 - Cálculo da Temperatura de Craqueamento

A temperatura de craqueamento é uma das variáveis mais importantes do processo de destilação molecular reativa. Tovar, 2011 avaliou diferentes tipos de petróleo em diferentes concentrações de catalisador por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e encontrou a temperatura de craqueamento como sendo em torno de 470°C para todos os

ensaios realizados. Neste trabalho, esta temperatura foi considerada como a temperatura de craqueamento dos petróleos.

O destilador molecular reativo opera a baixas pressões, com isso, foi necessário o cálculo da temperatura de operação do sistema a partir da temperatura de craqueamento definida por DSC (470°C) e da pressão de operação no momento do experimento.

Para calcular a temperatura do evaporador, ou seja, a temperatura de craqueamento no destilador molecular reativo, foram utilizadas as equações derivadas de Maxwell e Bonnell (1957) apresentadas no *Capítulo 6*. Nesta equação, foram substituídos os valores de pressão de operação (pressão durante os experimentos) e de temperatura atmosférica equivalente (definida por DSC, igual a 470°C). Com esta equação foi encontrada a temperatura do evaporador correspondente a 470°C na pressão do sistema.

Para as três porcentagens de catalisador estudadas (1, 3 e 5%) a temperatura de craqueamento do destilador molecular reativo encontrada permaneceu em torno de 210°C. A partir desta temperatura, foram definidas as temperaturas de trabalho dos experimentos descritos a seguir.

7.2 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Gama 400°C+ com 1% de Catalisador B

Foi adicionado 1% (% m/m) do catalisador B ao petróleo Gama 400°C+. Nestes experimentos foram testadas as temperaturas de 200°C, 210°C, 230°C e 250°C no evaporador. A temperatura de 225°C também foi testada como ponto central. Na Tabela 7.1 são mostradas as condições de processamento que foram ajustadas no equipamento. Na Tabela 7.2 são mostradas a temperatura, a pressão de operação do equipamento (variável não controlada) e a porcentagem de destilado e resíduo obtidas nos experimentos.

Tabela 7.1: Condições do processo para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

Variáveis do Processo	
Temperatura do Condensador	80°C
Temperatura da Alimentação	100°C
Temperatura da Linha de Alimentação	150°C
Vazão da Alimentação	1,3Kg/h
Temperatura da Linha do Resíduo	180°C
Temperatura da Linha do Destilado	80°C
Vazão Nominal de Saída	13Kg/h
Temperatura do <i>Trap</i>	0°C
Rotação do Disco do Evaporador	540rpm
Agitação do Misturador da Alimentação	1900rpm

Tabela 7.2: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

Experimento	Temperatura do evaporador (°C)	Pressão de operação (μbar)	TAE (°C)	% de Destilado (% m)	% de Resíduo (% m)
1	200	276	448	10,14	89,86
2	210	307	458	16,46	83,54
3 (1° Central)	225	287	479	22,05	77,95
4 (2° Central)	225	286	479	21,74	78,26
5 (3° Central)	225	273	480	22,12	77,88
6	230	287	485	24,79	75,21
7	250	287	510	30,57	69,43

Analisando-se a Tabela 7.2, verifica-se que aumentando-se a temperatura do evaporador, a porcentagem de destilado também aumenta. Como já foi explicado anteriormente, este não é o principal indicativo de que os compostos estão sendo craqueados, isto só será comprovado por meio das análises de caracterização dos destilados e resíduos coletados.

As três repetições realizados no ponto central apresentam resultados muito próximos, indicando que o equipamento é capaz de reproduzir os resultados obtidos em termos de porcentagem de destilado. Porém, como citado anteriormente, em virtude da quebra desordenada das moléculas, as amostras obtidas podem apresentar variações de composição para uma mesma condição operacional.

7.3 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Gama 400°C+ com 3% de Catalisador B

Foram adicionados 3% (% m/m) do catalisador B ao petróleo Gama 400°C+. Nestes experimentos foram testadas as temperaturas do evaporador (Tevap) de 200°C, 210°C, 220°C, 225°C (ponto central), 230°C, 240°C e 250°C. Na Tabela 7.3 são mostradas as condições de processamento que foram ajustadas no equipamento. Na Tabela 7.4, estão mostradas a temperatura do evaporador ajustada em cada corrida, a pressão de operação do equipamento (variável não controlada) e a porcentagem de destilado e resíduo obtidas nos experimentos.

Tabela 7.3: Condições do processo para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.

Variáveis do Processo	
Temperatura do Condensador	80°C
Temperatura da Alimentação	80°C
Temperatura da Linha de Alimentação	150°C
Vazão da Alimentação	1,3Kg/h
Temperatura da Linha do Resíduo	150 - 180°C
Temperatura da Linha do Destilado	80°C
Vazão Nominal de Saída	13Kg/h
Temperatura do <i>Trap</i>	0°C
Rotação do Disco do Evaporador	540rpm
Agitação do Misturador da Alimentação	1800 - 1900rpm

Tabela 7.4: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.

Experimento	Temperatura do evaporador (°C)	Pressão de operação (μbar)	TAE (°C)	% de Destilado (% m)	% de Resíduo (% m)
1	200	457	436	10,50	89,50
3	210	360	455	13,92	86,08
4	220	360	467	18,97	81,03
7 (1° Central)	225	420	470	22,59	77,41
8 (2° Central)	225	410	470	21,69	78,31
9 (3° Central)	225	310	477	22,25	77,75
2	230	425	476	36,90	63,10
5	240	460	486	25,78	74,22
6	250	440	499	29,94%	70,06

Analisando-se a Tabela 7.4, é possível perceber que aumentando-se a temperatura do evaporador, a porcentagem de destilado aumenta, porém o experimento 2 (Tevap 230°C) parece estar incongruente com os outros dados desta tabela. É provável que este experimento esteja incorreto, pois após a coleta deste ponto a linha de saída do resíduo

entupiu. O entupimento pode ter acontecido durante a coleta deste ponto, sendo assim, uma grande quantidade de resíduo pode ter ficado no equipamento e não ter escoado para o frasco de coleta de resíduo. Com isso, a massa de resíduo obtida está incorreta, causando erros no cálculo da porcentagem de destilado e de resíduo do experimento 2. Este ponto será anulado, para não provocar equívocos durante a análise dos resultados.

Ainda, percebe-se que o equipamento reproduziu os experimentos com sucesso ao se analisar os três pontos centrais.

Os próximos experimentos foram executados com o mesmo resíduo do petróleo Gama 400°C+, porém foram adicionados 5% de catalisador à amostra de petróleo.

7.4 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Gama 400°C+ com 5% de Catalisador B

Foram adicionados 5% (% m/m) do catalisador B ao petróleo Gama 400°C+. Nestes experimentos foram testadas as temperaturas de 200°C, 210°C, 230°C e 250°C. A temperatura de 225°C também foi testada como ponto central. Na Tabela 7.5 são mostradas as condições de processamento que foram ajustadas no equipamento e na Tabela 7.6 são mostradas a temperatura, a pressão de operação do equipamento (variável não controlada) e a porcentagem de destilado e resíduo obtidas nos experimentos.

Tabela 7.5: Condições do processo para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.

Variáveis do Processo	
Temperatura do Condensador	80°C
Temperatura da Alimentação	80 - 100°C
Temperatura da Linha de Alimentação	150°C
Vazão da Alimentação	1,3Kg/h
Temperatura da Linha do Resíduo	180°C
Temperatura da Linha do Destilado	80°C
Vazão Nominal de Saída	13Kg/h
Temperatura do <i>Trap</i>	0°C
Rotação do Disco do Evaporador	540rpm
Agitação do Misturador da Alimentação	1900rpm

Tabela 7.6: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.

Experimento	Temperatura do evaporador (°C)	Pressão de operação (μbar)	TAE (°C)	% de Destilado (% m)	% de Resíduo (% m)
4	200	700	426	5,88	94,12
3	210	400	452	18,34	81,66
5 (1° Central)	225	500	465	20,57	79,43
6 (2° Central)	225	500	465	16,43	83,57
7 (3° Central)	225	500	465	18,18	82,82
2	230	550	469	22,99	77,01
1	250	550	494	28,78	71,22

Analisando-se a Tabela 7.6, verifica-se que aumentando-se a temperatura do evaporador a porcentagem de destilado aumenta. Ao se repetir o experimento em uma mesma condição operacional (três pontos centrais), obteve-se diferentes porcentagens de destilado. Isso pode ter ocorrido devido à presença de catalisador em maior quantidade (5%), quando comparado aos experimentos anteriores. Além disso, a quebra das moléculas

acontece de forma desordenada, podendo causar alterações na composição dos produtos obtidos nas mesmas condições.

Diante dos três experimentos com catalisador, é possível verificar que quanto maior a temperatura do evaporador maior a porcentagem de destilado obtida. Ainda, a pressão de operação do sistema é maior para maiores porcentagens de catalisador, isto indica que a presença de catalisador causa aumento na pressão de operação do sistema de acordo com a quantidade adicionada na amostra inicial.

A verificação da quebra das cadeias tanto das amostras de destilado como de resíduos será comprovada por meio de análises de caracterização das amostras, que serão mostradas nos itens a seguir, assim como a definição das melhores condições operacionais do processo de destilação molecular reativa.

7.5 - Massa Molar dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Resíduo do Petróleo Gama 400°C+

Os resultados das massas molares médias (M_w) do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ são apresentados nas Tabelas 7.7 a 7.9. Os resultados estão separados de acordo com a porcentagem de catalisador utilizada no processamento. Cromatogramas típicos de um destilado e de um resíduo deste processamento são mostrados nas Figuras 7.1 e 7.2, respectivamente.

As massas molares apresentadas a seguir não podem ser consideradas exatas, pois a delimitação dos limites de integração do cromatograma, que são definidos pelo analista, provoca variações no valor da massa molar. Neste estudo, estes valores são usados para comparar os resultados obtidos com diferentes porcentagens de catalisador. O mesmo critério de delimitação dos picos foi considerado em todas as amostras, sendo realizadas pelo mesmo analista.

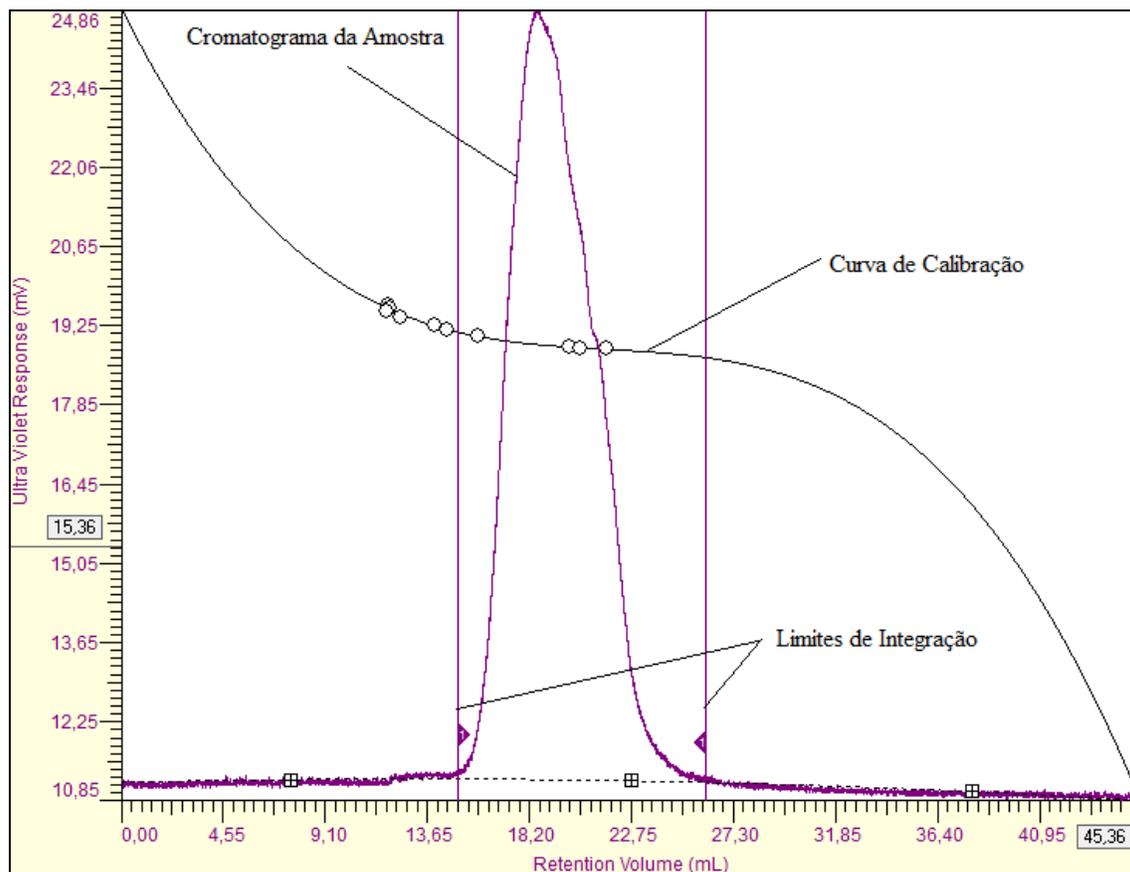


Figura 7.1: Cromatograma da amostra do destilado (Tevap 210°C com 3 % de catalisador).

Na Figura 7.1 observa-se um cromatograma típico de um destilado e na Figura 7.2 de um resíduo obtidos no processamento do resíduo Gama 400°C+. Nestes cromatogramas, os picos se enquadram dentro dos limites da curva de calibração (primeiro e último círculo da curva de calibração), indicando que a massa molar destas amostras pode ser calculada a partir desta curva de calibração.

Na Figura 7.2 são identificados dois picos; o primeiro e menor (faixa de 11,5 a 12,5 mL de volume de retenção) é identificado como o pico dos asfaltenos e o pico maior representa o restante dos componentes da corrente. Este fato é explicado pela metodologia da GPC, também chamada de SEC (*Size Exclusion Chromatography*), na qual ocorre a exclusão por tamanho, logo os compostos maiores apresentam menor interação com a coluna e são eluídos antes, o que acontece com os asfaltenos, que são moléculas muito

grandes e complexas, que acabam interagindo muito pouco com a coluna. Já os compostos menores interagem mais com a coluna e demoram mais tempo para serem eluídos. Em todos os cromatogramas dos resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ foi encontrado o pico dos asfaltenos. O pico dos asfaltenos também foi encontrado na amostra inicial, indicando a presença deste composto nestas amostras.

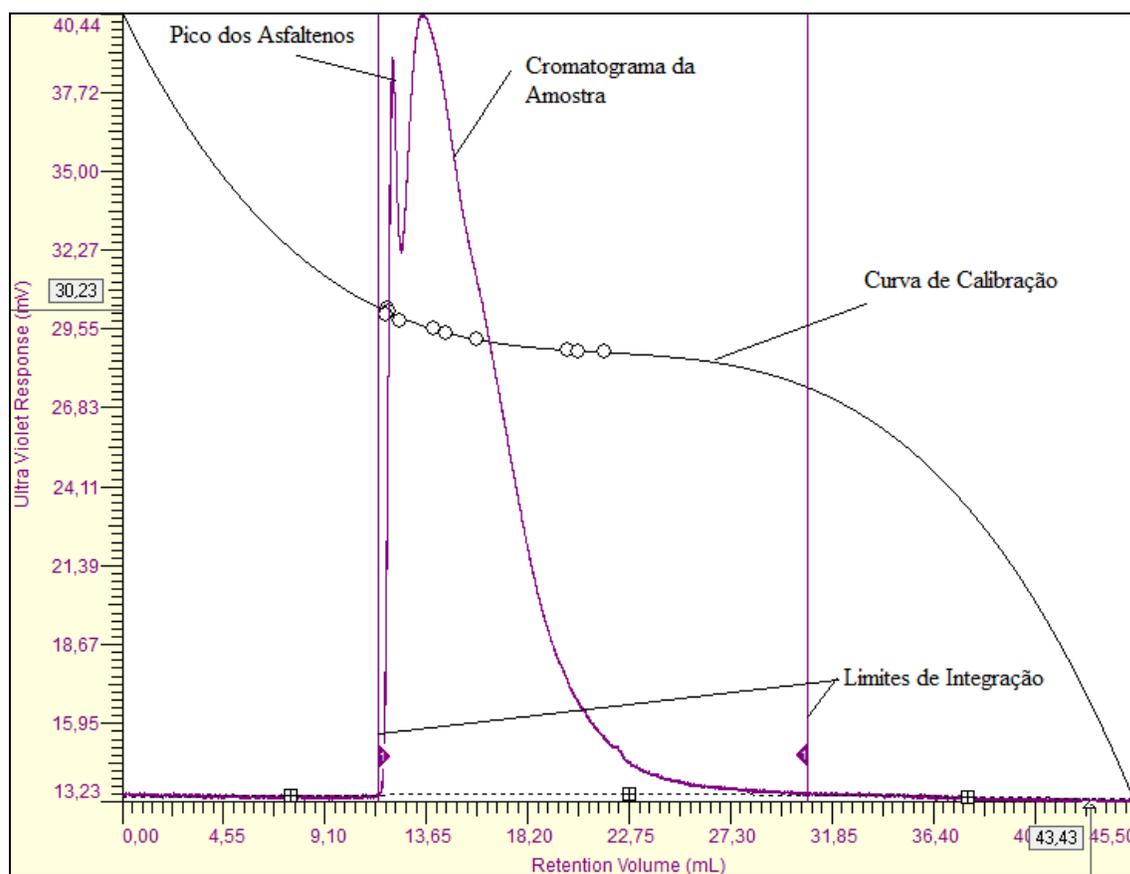


Figura 7.2: Cromatograma da amostra de resíduo (Tevap 210°C com 3 % de catalisador).

A massa molar dos compostos e a porcentagem de asfaltenos em cada amostra encontram-se reportadas nas Tabelas 7.7 a 7.9 a seguir. Estas porcentagens foram calculadas de acordo com a área dos picos.

Tabela 7.7: Massa molar média das amostras de destilados e de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

Amostra	Temperatura do evaporador	Massa Molar Média (g/mol)	% de Asfaltenos
AI	-	3193	7,64
1D	200°C	209	-
2D	210°C	223	-
3D (1° Central)	225°C	223	-
4D (2° Central)	225°C	224	-
5D (3° Central)	225°C	222	-
6D	230°C	229	-
7D	250°C	243	-
1R	200°C	2827	8,47
2R	210°C	2866	9,12
3R (1° Central)	225°C	2776	8,56
4R (2° Central)	225°C	2849	9,23
5R (3° Central)	225°C	2919	9,90
6R	230°C	2854	9,35
7 R	250°C	2969	9,97

As massas molares observadas na Tabela 7.7 mostram que os destilados (D) possuem massa molar menor que os resíduos (R) e que todos os destilados e resíduos possuem massa molar menor que a amostra inicial (AI). Este comportamento indica que houve quebra dos compostos, o que era esperado, já que todos os produtos obtidos apresentam massa molar média menor que a amostra inicial.

Além disso, observa-se que a porcentagem de asfaltenos aumentou nos resíduos em relação à amostra inicial. Contudo, o aumento da porcentagem de asfaltenos nos resíduos foi pequena em relação à amostra inicial, principalmente para as menores temperaturas do evaporador.

Os pontos centrais apresentam massas molares muito próximas para os destilados, já para os resíduos foi observado um desvio maior entre as amostras coletadas a uma mesma

condição de operação. Este comportamento pode ser justificado pela quebra desordenada das moléculas, que pode causar diferenças na composição dos produtos obtidos.

A menor massa molar de destilado foi obtida a 200°C e de resíduo a 225°C (1º Central) seguida da obtida a 200°C. Este comportamento pode estar associado ao erro experimental, já que o esperado é que a massa molar média dos resíduos e destilados aumente com o aumento da temperatura.

Tabela 7.8: Massa molar média das amostras de destilados e de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.

Amostra	Temperatura do evaporador	Massa Molar Média (g/mol)	% de Asfaltenos
AI	-	3193	7,64
1D	200°C	207	-
3D	210°C	211	-
4D	220°C	221	-
7D (1º Central)	225°C	256	-
8D (2º Central)	225°C	232	-
9D (3º Central)	225°C	224	-
5D	240°C	231	-
6D	250°C	243	-
1R	200°C	2770	8,84
3R	210°C	2917	9,83
4R	220°C	3143	10,88
7R (1º Central)	225°C	2925	9,40
8R (2º Central)	225°C	2920	9,23
9R (3º Central)	225°C	3104	10,75
5R	240°C	3017	10,04
6R	250°C	2891	8,99

Os resultados apresentados na Tabela 7.8 demonstram um comportamento das amostras de destilado e resíduo semelhantes aos resultados apresentados na Tabela 7.7. Os destilados e resíduos possuem massa molar menor que a amostra inicial (AI). Além disso, a menor porcentagem de asfalto foi obtida para a amostra processada a 200°C; esta amostra também apresentou a menor massa molar de destilado e de resíduo.

Os pontos centrais dos destilados e dos resíduos apresentaram pequenas variações que, como citado anteriormente, podem ser explicadas pela quebra desordenada das moléculas.

Tabela 7.9: Massa molar média das amostras de destilados e de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.

Amostra	Temperatura do evaporador	Massa Molar Média (g/mol)	% de Asfaltenos
AI	-	3193	7,64
4D	200°C	199	-
3D	210°C	221	-
5D (1° Central)	225°C	219	-
6D (2° Central)	225°C	235	-
7D (3° Central)	225°C	211	-
2D	230°C	234	-
1D	250°C	249	-
4R	200°C	2759	9,17
3R	210°C	2970	10,18
5R (1° Central)	225°C	3099	11,28
6R (2° Central)	225°C	2809	9,16
7R (3° Central)	225°C	3091	10,78
2R	230°C	2791	8,40
1R	250°C	3021	10,34

Na Tabela 7.9, observou-se o mesmo comportamento dos resultados das Tabelas 7.7 e 7.8, onde as massas molares observadas mostram que os destilados e resíduos possuem massa molar menor que a amostra inicial (AI).

Os pontos centrais apresentam o mesmo comportamento observado para 1 e 3% de catalisador.

Da mesma forma que para o processamento a 3% de catalisador, as menores massas molares de destilado e de resíduo foram obtidas no processamento a temperatura do evaporador de 200°C. Ainda, conforme se aumenta a temperatura do evaporador, a massa molar dos destilados e resíduos também tende a aumentar.

7.6 - Destilação Simulada dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Resíduo do Petróleo Gama 400°C+

Os destilados e resíduos obtidos para as três concentrações de catalisador estudadas foram analisados por destilação simulada e a distribuição de ponto de ebulição (PE) das amostras estão apresentadas a seguir.

As Tabelas 7.10 a 7.15 mostram a distribuição do PE para as amostras de destilado e resíduo para as faixas de corte obtidas com incrementos de 10 em 10% em massa, iniciando no ponto inicial de ebulição (PIE) e terminando no ponto final de ebulição (PFE).

Analisando as Tabelas 7.10 a 7.15 observa-se que para as três diferentes concentrações de catalisador o PFE é menor para os destilados quando comparados aos resíduos, demonstrando que os compostos mais pesados não estão presentes na corrente de destilado, apresentando boa separação.

Do mesmo modo que para o corte do petróleo Gama 400-540°C, a partir da distribuição de ponto de ebulição verdadeiro foi calculada a porcentagem mássica para três faixas de pontos de ebulição para cada amostra de destilado e resíduo. As três faixas de corte definidas são PIE - 375°C (diesel), 375 - 482°C (gasóleo) e > 482°C (fundos).

As Tabelas 7.16 a 7.18 apresentam as porcentagens mássicas de acordo com as faixas dos cortes para os destilados e resíduos nas três porcentagens de catalisador estudadas. Apenas o segundo ponto central, para as três porcentagens de catalisador, foi reportado nestas tabelas.

Tabela 7.16: Distribuição de ponto de ebulição para as faixas de cortes dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

Tevap (°C)	Faixas dos Cortes					
	Destilados			Resíduos		
	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375- 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375- 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)
200	65,99	31,26	2,75	5,21	24,14	70,65
210	62,08	34,61	3,31	1,92	21,15	76,93
225	58,54	37,48	3,98	0,00	19,13	80,87
230	51,89	42,29	5,82	0,00	14,60	85,40
250	43,84	46,63	9,53	0,00	5,87	94,13

Tabela 7.17: Distribuição de ponto de ebulição para as faixas de cortes dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 3% de catalisador.

Tevap (°C)	Faixas dos Cortes					
	Destilados			Resíduos		
	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375- 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375- 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)
200	76,57	23,43	0,00	10,11	23,94	65,95
210	69,24	29,10	1,66	4,18	22,62	73,20
220	60,92	36,44	2,64	1,80	19,56	78,64
225	58,14	38,25	3,61	0,00	17,52	82,48
240	56,40	39,69	3,91	0,00	15,38	84,62
250	50,75	42,65	6,60	0,00	10,54	89,46

Tabela 7.18: Distribuição de ponto de ebulição para as faixas de cortes dos destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 5% de catalisador.

Tevap (°C)	Faixas dos Cortes					
	Destilados			Resíduos		
	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375- 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375- 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)
200	84,21	15,79	0,00	10,03	23,50	66,47
210	66,07	30,93	3,00	2,63	20,68	76,69
225	67,89	29,46	2,65	3,24	21,23	75,53
230	60,60	35,97	3,43	1,10	17,06	81,84
250	50,46	42,72	6,82	0,00	4,18	95,82

Os resultados apresentados para as três porcentagens de catalisador apresentam o mesmo comportamento. Os destilados apresentam maiores porcentagens de compostos na faixa de corte do diesel, já os resíduos apresentam maiores concentrações de compostos na faixa de corte dos fundos. Isso demonstra que os destilados estão concentrados em compostos com menores pontos de ebulição, o que era esperado. Além disso, as baixas porcentagens de fundos nos destilados evidenciam a eficiente separação promovida pelo equipamento construído, que apesar da presença de catalisador e, conseqüentemente, do aumento da pressão de operação, continuou separando os compostos leves dos pesados de forma eficiente. Baixas porcentagens de compostos na faixa do diesel foram encontradas nos resíduos.

Para as menores temperaturas do evaporador foram obtidas as maiores porcentagens de compostos leves (na faixa do diesel) nos destilados e menores concentrações de fundos nos resíduos para as três concentrações de catalisador. A faixa dos gasóleos aumenta de concentração conforme se aumenta a temperatura do evaporador para os destilados enquanto que para os resíduos é observado o comportamento inverso.

Para uma melhor avaliação dos experimentos realizados e definição da melhor porcentagem de catalisador, os cortes obtidos no destilado e no resíduo de cada experimento foram somados de acordo com as porcentagens de destilado e resíduo obtidos no processo de destilação molecular (Equação 6.1). Na Tabela 7.19 estão demonstradas as composições calculadas dos produtos obtidos por destilação molecular reativa e da amostra inicial (AI) do resíduo do petróleo Gama 400°C+.

Tabela 7.19: Composição calculada dos produtos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ para as três diferentes concentrações de catalisador.

Tevap (°C)	Faixas dos Cortes								
	1%			3%			5%		
	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375 - 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375 - 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)	Diesel PIE – 375°C (% m)	Gasóleo 375 - 482°C (% m)	Fundos > 482°C (% m)
200	11,37	24,86	63,76	17,09	23,89	59,03	14,39	23,05	62,56
210	11,82	23,37	64,81	13,24	23,52	63,24	14,26	22,56	63,18
220	-	-	-	13,02	22,76	64,22	-	-	-
225	12,73	23,12	64,15	12,61	22,02	65,37	13,86	22,58	63,56
230	12,86	21,46	65,67	-	-	-	14,78	21,41	63,81
240	-	-	-	14,54	21,65	63,81	-	-	-
250	13,40	18,33	68,27	15,19	20,15	64,65	14,52	15,27	70,21
AI	5,06	23,45	71,49	5,06	23,45	71,49	5,06	23,45	71,49

Ao se observar a Tabela 7.19, verifica-se que para as três porcentagens de catalisador, os compostos se concentram nas frações mais pesadas (> 482°C). O experimento que apresentou a maior porcentagem de compostos leves foi o obtido a Tevap de 200°C e 3% de catalisador. Neste experimento, obteve-se a menor porcentagem de fundos.

Ainda, de uma forma geral, comparando-se os resultados a diferentes porcentagens de catalisador, verificam-se poucas alterações de composição entre os experimentos coletados a 3 e 5% de catalisador, indicando que uma maior quantidade de catalisador, não interfere no processo de forma significativa. Os experimentos executados a 1% de catalisador apresentaram as menores porcentagens de compostos na faixa do diesel, com relação às outras porcentagens de catalisador estudadas.

Comparando-se os resultados obtidos com a composição da amostra inicial, verifica-se que para temperaturas mais baixas, a porcentagem de fundos diminui e a porcentagem de compostos mais leves aumenta, enquanto a faixa intermediária (gasóleos)

não sofre grandes alterações com relação à amostra inicial, para as três porcentagens de catalisador estudadas. Já para temperaturas mais altas, a porcentagem de compostos na faixa intermediária (gasóleos) diminui um pouco em relação a AI. É provável que para temperaturas mais altas ocorra um maior craqueamento dos compostos na faixa do gasóleo, porém, devido às altas temperaturas, os compostos mais pesados podem estar formando agregados aumentando a porcentagem de fundos, em relação aos resultados obtidos a temperaturas mais baixas.

Os resultados obtidos indicam que as condições operacionais que favorecem a formação de compostos leves (na faixa do diesel) são Tevap de 200°C e 3% de catalisador. A temperatura atmosférica equivalente deste ponto foi de 457°C, que está próxima a temperatura de craqueamento dos petróleos (470°C) determinada por Tovar, 2011.

7.7 - Análise Exploratória do Comportamento Reológico Utilizando o Reômetro Rotacional

As Figuras 7.3 e 7.4 representam as curvas de fluxo obtidas para os destilados e resíduos, respectivamente, obtidos no processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador. O mesmo comportamento foi observado para os destilados e resíduos obtidos com as porcentagens de 3 e 5% de catalisador.

Em seguida, são apresentadas as curvas de viscosidade para os destilados e resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador (Figuras 7.5 e 7.6). As curvas de viscosidade dos destilados e resíduos obtidos a 3 e 5% de catalisador apresentaram o mesmo comportamento das Figuras 7.5 e 7.6. A temperatura dos ensaios de viscosidade dos destilados foi de 60°C, dos resíduos de 120°C e da amostra inicial de 110°C, como citado no *Capítulo 3*.

Nas Figuras 7.7 e 7.8 são apresentadas a curva de fluxo e a curva de viscosidade para a amostra inicial do resíduo do petróleo Gama 400°C+.

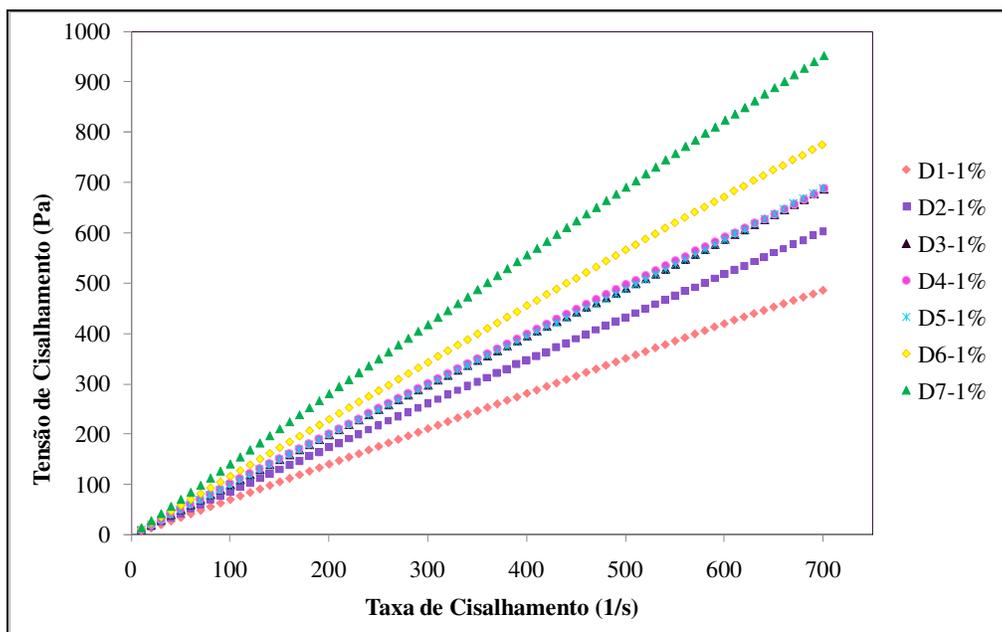


Figura 7.3: Curva de fluxo a 60°C para os destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

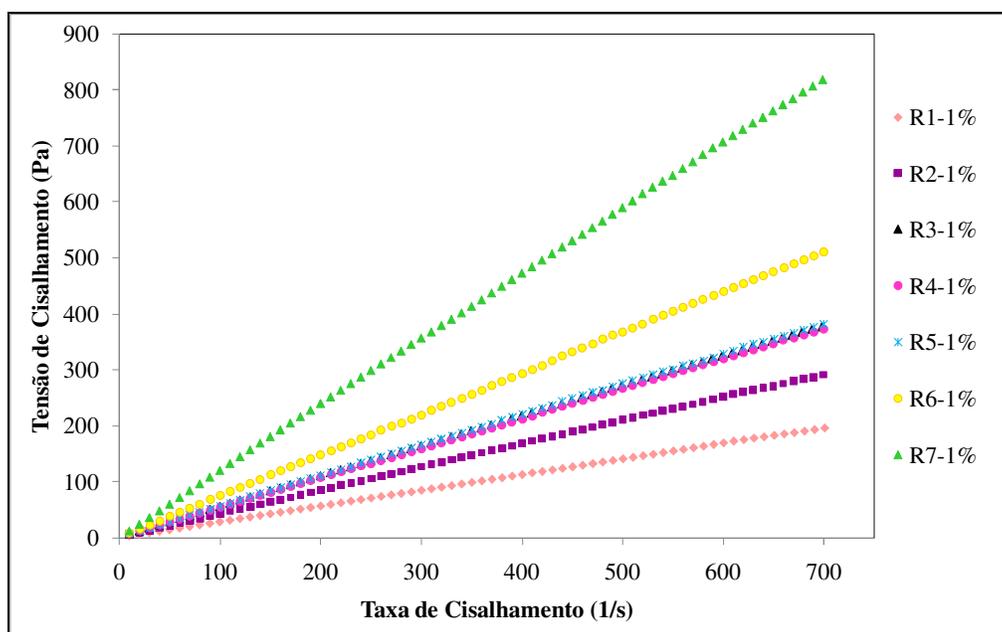


Figura 7.4: Curva de fluxo a 120°C para os resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

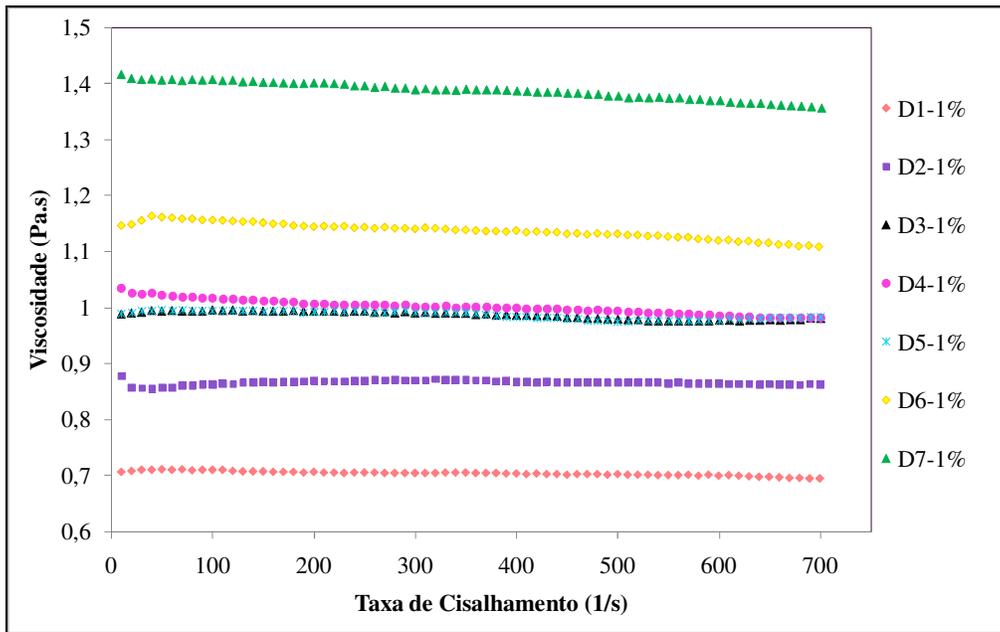


Figura 7.5: Curva de viscosidade a 60°C para os destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

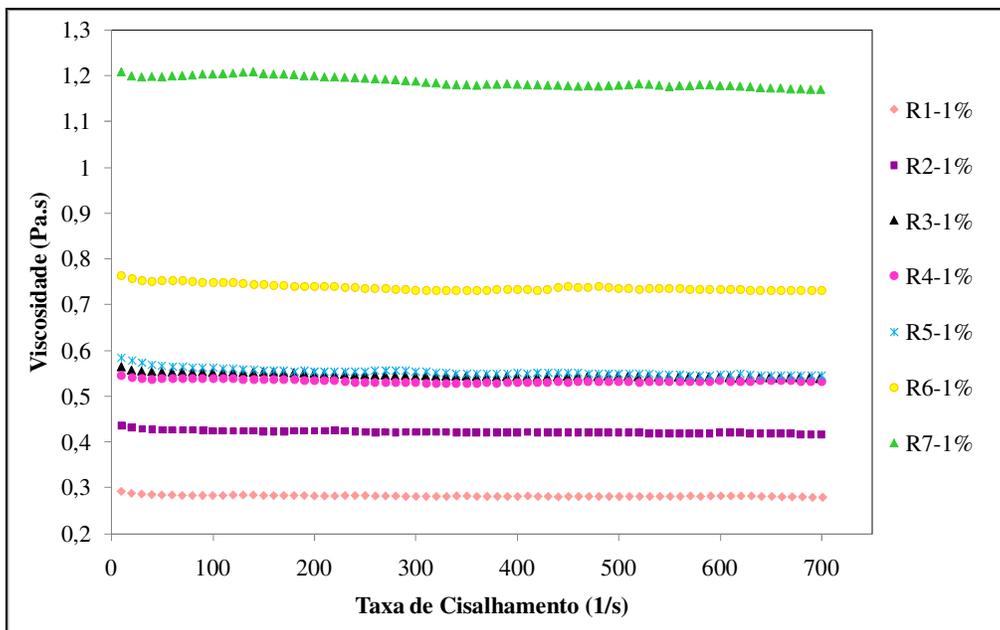


Figura 7.6: Curva de viscosidade a 120°C para os resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1% de catalisador.

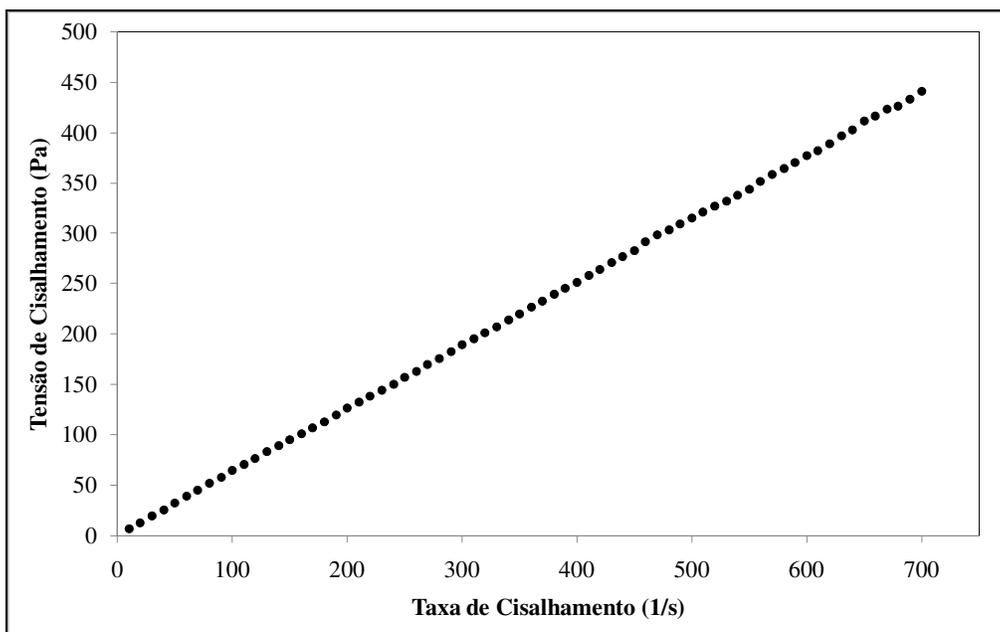


Figura 7.7: Curva de fluxo a 110°C para a amostra inicial do resíduo do petróleo Gama 400°C+.

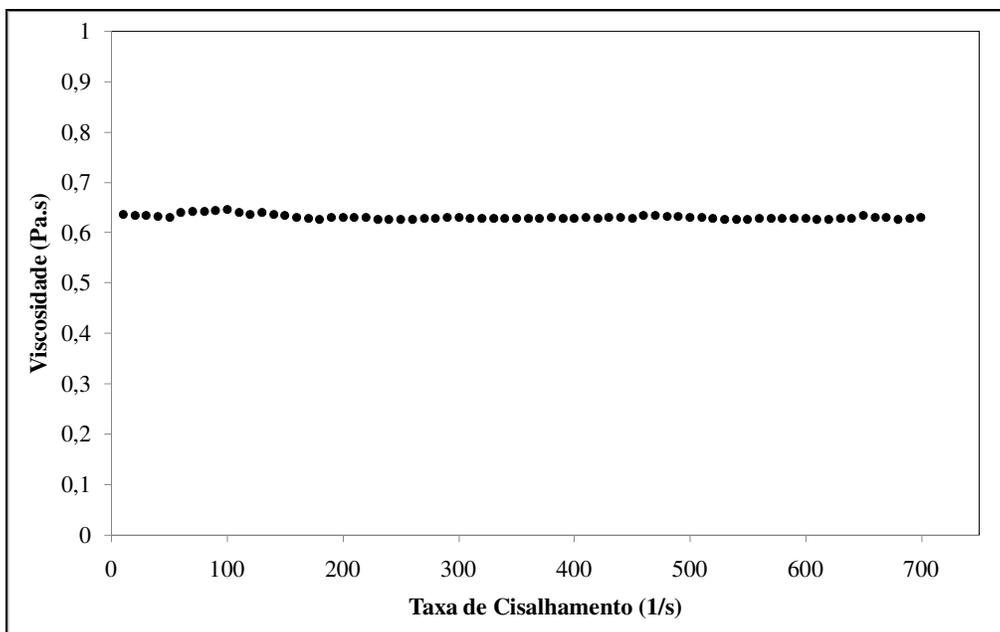


Figura 7.8: Curva de viscosidade a 110°C para a amostra inicial do resíduo do petróleo Gama 400°C+.

Nas Figuras 7.3 e 7.4 observou-se que a tensão de cisalhamento apresentou um crescimento linear constante, o que significa que a viscosidade (η) não é afetada por mudanças na taxa de cisalhamento. De acordo com as Figuras 7.5 e 7.6, a viscosidade permaneceu constante com a variação da taxa de cisalhamento para os destilados e resíduos. A partir do comportamento das figuras acima, pode-se classificar os destilados e os resíduos de todos os processamentos estudados como fluidos Newtonianos, para as condições de análise. A amostra inicial também se comportou como um fluido Newtoniano, conforme Figuras 7.7 e 7.8. A viscosidade dinâmica encontrada para o petróleo Gama 400°C+ é de 0,6311 Pa.s. O comportamento de todas as amostras como fluidos Newtonianos era esperado, já que foram escolhidas a menor temperatura de ensaio para que estas amostras apresentassem este comportamento.

Para avaliação da variação da viscosidade das amostras de destilados e de resíduos foram criadas as Tabelas 7.20 e 7.21 respectivamente, a partir das curvas de viscosidade.

Tabela 7.20: Valores de viscosidade dos destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com diferentes concentrações de catalisador.

Temperatura do Evaporador (°C)	Porcentagem de catalisador	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de Determinação R
200	1%	0,6999	1
210	1%	0,8649	1
225	1%	0,9816	0,9999
225	1%	0,9902	0,9999
225	1%	0,9809	0,9999
230	1%	1,1260	0,9998
250	1%	1,3740	0,9998
200	3%	0,5043	1
210	3%	0,6447	0,9999
220	3%	0,9398	0,9999
225	3%	1,0430	0,9999
225	3%	1,0420	0,9998
225	3%	1,0420	0,9998
240	3%	1,0310	0,9999
250	3%	1,1220	0,9997
200	5%	0,2496	1
210	5%	0,8379	1
225	5%	0,8332	1
225	5%	0,8369	0,9999
225	5%	0,8327	1
230	5%	0,8776	0,9998
250	5%	1,0580	0,9999

Tabela 7.21: Valores de viscosidade dos resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Gama 400°C+ com diferentes concentrações de catalisador.

Temperatura do Evaporador (°C)	Porcentagem de catalisador	Viscosidade Dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de Determinação R
200	1%	0,2811	1
210	1%	0,4195	1
225	1%	0,5423	1
225	1%	0,5322	1
225	1%	0,5483	0,9999
230	1%	0,7338	1
250	1%	1,1790	0,9999
200	3%	0,2223	1
210	3%	0,3332	1
220	3%	0,5001	0,9999
225	3%	0,5654	0,9999
225	3%	0,5766	0,9999
225	3%	0,5776	1
240	3%	0,4638	1
250	3%	0,8768	0,9998
200	5%	0,2202	1
210	5%	0,4368	0,9999
225	5%	0,5410	0,9999
225	5%	0,5413	1
225	5%	0,5479	0,9999
230	5%	0,5673	1
250	5%	0,7757	0,9999

Observando-se a Tabela 7.20, verifica-se que a viscosidade dos destilados aumenta conforme se aumenta a temperatura do evaporador para uma determinada concentração de catalisador. Ao se analisar a Tabela 7.21, observa-se que os resíduos apresentaram o mesmo comportamento dos destilados. Este comportamento pode ser explicado devido ao aumento da temperatura do evaporador implicar na evaporação de compostos mais pesados, que seguem para o condensador, aumentando a viscosidade dos destilados. Como consequência, os resíduos ficam concentrados em compostos ainda mais pesados (que não evaporaram a determinada temperatura), aumentando também a sua viscosidade.

As viscosidades encontradas para as amostras realizadas em triplicatas apresentam resultados muito próximos, indicando que o equipamento forneceu amostras com composição semelhante para uma mesma condição de operação. Ainda, os valores de viscosidade para os resíduos no ponto central, para as três porcentagens de catalisador estudadas, são muito próximos, em torno de 0,5 Pa.s.

Os menores valores de viscosidades dos destilados e resíduos foram obtidos a 200°C para as três porcentagens de catalisador. O menor valor de viscosidade do destilado foi obtida a 200°C para 5% de catalisador, seguida do destilado obtido à 200°C para 3% de catalisador. Os resíduos obtidos a 200°C para 3 e 5% de catalisador apresentam viscosidades muito próximas.

Ainda, não é possível comparar os resultados obtidos para os destilados com os resíduos e com a amostra inicial, isso porque as análises foram realizadas a diferentes temperaturas (60, 120 e 110°C, respectivamente).

Os resultados de viscosidade apresentados são bastante satisfatórios e indicam que a Tevap de 200°C e concentração de 3 e 5% de catalisador, foram obtidos os menores valores de viscosidade para os destilados e resíduos.

7.8 - Conclusões do Capítulo

O equipamento operou de forma eficiente durante o processamento do resíduo de petróleo Gama 400°C+. A porcentagem de destilado aumentou com o aumento da temperatura do evaporador para as três porcentagens de catalisador B estudadas. Ainda, a caracterização dos produtos mostrou uma boa separação das moléculas leves das pesadas.

Os resultados das análises de massa molar mostram os destilados com massas molares bem menores do que a amostra inicial e os resíduos com massas molares próximas à amostra inicial. O mesmo comportamento foi observado para as três porcentagens de catalisador B estudadas. Para os destilados e resíduos obtidos a 3 e 5% de catalisador B observa-se que as menores massas molares foram obtidas no processamento a 200°C.

Os resultados das análises de destilação simulada apresentados para as três porcentagens de catalisador apresentam o mesmo comportamento. Os destilados apresentam maiores concentrações de compostos na faixa de corte do diesel e os resíduos apresentam maiores concentrações de compostos na faixa de corte dos fundos, indicando a formação de um destilado concentrado em compostos mais leves e um resíduo concentrado em compostos mais pesados.

De acordo com as composições calculadas dos produtos obtidos por destilação molecular reativa e da amostra inicial (AI) do resíduo do petróleo Gama 400°C+, o experimento que obteve a maior porcentagem de compostos leves foi o obtido a Tevap de 200°C e 3% de catalisador B. Neste experimento, obteve-se a menor concentração de fundos.

Ainda, verificaram-se poucas alterações na composição entre os experimentos coletados a 3 e 5% de catalisador B, indicando que uma maior quantidade de catalisador, não interfere no processo de forma significativa. Ainda, maiores concentrações de catalisador podem causar maior distúrbio no sistema de vácuo do processo e problemas de entupimento das bombas.

Os resultados de viscosidade mostram que as menores viscosidades dos destilados e resíduos foram obtidas para a temperatura do evaporador de 200°C para as três porcentagens de catalisador B. Com relação à porcentagem de catalisador, as concentrações de 3 e 5% de catalisador B obtiveram as menores viscosidades dos destilados e resíduos.

De modo geral, avaliando-se os resultados das caracterizações das amostras, verifica-se que a melhor condição operacional foi obtida a 200°C e 3% de catalisador B.

Os resultados de destilação simulada apresentados deverão ser validados pelo CENPES/PETROBRAS para comprovação dos resultados. Ainda, novas análises deverão ser realizadas em trabalhos futuros no sentido de aprimorar os estudos e avaliar a composição das amostras em termos dos tipos de compostos formados a diferentes condições de processamento.

Capítulo 8 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR REATIVO COM DIFERENTES TIPOS DE CATALISADORES

Após os experimentos com o resíduo do petróleo Gama 400°C+ e a definição das melhores condições de operação, foram iniciados os experimentos para avaliar diferentes tipos de catalisadores. A matéria prima utilizada na execução destes experimentos foi o resíduo 400°C+ do petróleo Tau (nome fantasia). Três catalisadores foram utilizados na mesma porcentagem (3%) nestes experimentos, a saber: um catalisador regenerado (B), um catalisador virgem do processo de FCC (C) e um catalisador desenvolvido exclusivamente para o processo de destilação molecular reativa (C). A descrição dos três catalisadores está mostrada no *Capítulo 3* desta tese.

8.1 - Experimentos com o Resíduo do Petróleo Tau 400°C+

Os experimentos foram executados à temperatura do evaporador variando de 200 a 240°C, com 3% de catalisador (melhor porcentagem definida nos experimentos apresentados no *Capítulo 7*).

Na Tabela 8.1 são mostradas as condições de processamento que foram ajustadas no equipamento. Os limites de operação do equipamento sempre foram obedecidos. Na Tabela 8.2 são mostradas a temperatura do evaporador, os tipos de catalisadores estudados, a pressão de operação do equipamento (variável não controlada) e a porcentagem de destilado e de resíduo obtidas nos experimentos. A TAE, apresentada na Tabela 8.2, foi calculada pela Equação 6.1.

Tabela 8.1: Condições do processo para o resíduo do petróleo Tau 400°C+.

Variáveis do Processo	
Temperatura do Condensador	80°C
Temperatura da Alimentação	90 a 100°C
Temperatura da Linha de Alimentação	160 a 170°C
Vazão da Alimentação	1,3Kg/h
Temperatura da Linha do Resíduo	100 a 160°C
Temperatura da Linha do Destilado	80°C
Vazão Nominal de Saída	13 Kg/h
Temperatura do <i>Trap</i>	0°C
Rotação do Disco do Evaporador	540rpm
Agitação do Misturador da Alimentação	1408rpm

Tabela 8.2: Temperatura do evaporador, pressão de operação e porcentagem de destilado e de resíduo obtidas para o resíduo do petróleo Tau 400°C+.

Experimento	Catalisador	Temperatura do evaporador (°C)	Pressão de operação (μbar)	TAE (°C)	% de Destilado (%m)	% de Resíduo (%m)
1	C	200	1144	439	7,58	92,42
2	C	210	1046	429	13,64	86,36
3	C	220	1032	441	16,62	83,38
4	C	230	991	454	21,43	78,57
5	C	240	798	472	27,84	72,16
1	D	200	835	422	14,66	85,34
2	D	210	530	445	17,99	82,01
3	D	220	604	455	20,56	79,44
4	D	230	429	475	27,53	72,47
5	D	240	418	488	30,77	69,23
1	B	200	287	447	16,89	83,11
2	B	210	278	461	24,48	75,52
3	B	220	277	473	27,27	72,73
4	B	230	361	479	27,27	72,73
5	B	240	302	496	33,33	66,67

Analisando-se a Tabela 8.2, é possível perceber que quanto maior a temperatura do evaporador maior a porcentagem de destilado obtida. Além disso, observa-se que a pressão de operação do sistema foi maior para os experimentos com o catalisador C, seguida dos catalisadores D e B, nessa ordem.

As amostras de destilado e resíduo coletadas foram caracterizadas para identificar o melhor catalisador para o processo.

Para as amostras de destilado e resíduo obtidas do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ não foram realizadas as análises de destilação simulada, pois as curvas dos padrões realizadas no cromatógrafo não apresentavam boa separação dos compostos, indicando que a vida útil da coluna havia chegado ao fim. A substituição da coluna encontra-se em fase de andamento, porém os resultados do SimDis destas amostras não farão parte desta tese.

As caracterizações realizadas estão apresentadas a seguir.

8.2 - Massa Molar dos Destilados e Resíduos Obtidos do Processamento do Resíduo do Petróleo Tau 400°C+

As massas molares dos destilados e resíduos obtidas do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ foram determinadas por meio da técnica de GPC, descrita no *Capítulo 3*.

Os cromatogramas dos destilados e resíduos se comportaram como os cromatogramas dos produtos obtidos no processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ apresentados no *Capítulo 7*. A amostra inicial e os resíduos apresentaram o pico dos asfaltenos. Uma amostra de destilado também apresentou o pico dos asfaltenos.

Os resultados das massas molares média (Mw) são apresentados nas Tabelas 8.3 e 8.4 para os destilados e resíduos, respectivamente.

Tabela 8.3: Massa molar média das amostras de destilados do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

Experimento	Catalisador	Temperatura do evaporador (°C)	Massa Molar Média (g/mol)	% de Asfaltenos
AI	-	-	2553	8,07
1	C	200	208	-
2	C	210	213	-
3	C	220	218	-
4	C	230	225	-
5	C	240	235	-
1	D	200	1974	5,31
2	D	210	380	-
3	D	220	226	-
4	D	230	235	-
5	D	240	249	-
1	B	200	209	-
2	B	210	223	-
3	B	220	230	-
4	B	230	234	-
5	B	240	250	-

Avaliando-se a Tabela 8.3, verifica -se que a massa molar média aumenta com o aumento da temperatura do evaporador, exceto para as duas primeiras temperaturas (200 e 210°C) para o catalisador D. Este catalisador é o que apresenta menor granulometria dos três testados, e é provável que durante os experimentos a temperaturas mais baixas houve contaminação dos destilados com produtos pesados, inclusive indicando a presença de asfaltenos na amostra coletada a 200°C. Nestes casos, o catalisador pode ter sido o responsável pelo transporte das moléculas pesadas para o destilado, durante o processamento no destilador molecular reativo. Para Tevap maiores que 220°C, este efeito não foi observado nos experimentos com o catalisador D.

Tabela 8.3: Massa molar média das amostras de resíduos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

Experimento	Catalisador	Temperatura do evaporador (°C)	Massa Molar Média (g/mol)	% de Asfaltenos
AI	-	-	2553	8,07
1	C	200	2447	7,26
2	C	210	2534	7,73
3	C	220	2511	7,96
4	C	230	2554	7,94
5	C	240	2735	9,12
1	D	200	2509	7,49
2	D	210	2603	8,42
3	D	220	2659	8,27
4	D	230	2730	9,18
5	D	240	2853	9,34
1	B	200	2612	8,47
2	B	210	2713	8,75
3	B	220	2785	9,09
4	B	230	2752	9,03
5	B	240	2932	9,67

Os resultados das massas molares dos resíduos apresentaram o mesmo comportamento dos destilados, no qual a massa molar média dos resíduos também aumentou com a temperatura do evaporador. As menores massas molares dos resíduos e as menores porcentagens de asfaltenos foram obtidas para o catalisador C, apresentando inclusive massas molares menores que a amostra inicial, o que é desejável, já que o objetivo do processo de destilação molecular reativa é a obtenção de produtos mais leves.

As menores massas molares de destilados e resíduos foram obtidas para as menores temperaturas do evaporador e para o catalisador C, seguidos do catalisador D (com exceção dos destilados a 200 e 210°C) e do catalisador B, nessa ordem.

8.3 - Comportamento Reológico Utilizando o Reômetro Rotacional

Para realização dos ensaios de reologia das amostras de destilado e de resíduo, foi utilizada uma mesma temperatura para todas as amostras, conforme descrito no *Capítulo 3*.

A temperatura de 100°C foi escolhida para analisar os destilados e resíduos do processamento. A esta temperatura todas as amostras apresentaram comportamento Newtoniano nas curvas de fluxo e de viscosidade, o que está de acordo com o esperado para este tipo de material.

Para avaliação da variação da viscosidade das amostras de destilados e de resíduos foi criada a Tabela 8.4, a partir das curvas de viscosidade.

Tabela 8.4: Valores de viscosidade dos destilados e dos resíduos obtidos do processamento do resíduo petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

Temperatura do Evaporador (°C)	Catalisador	Viscosidade Dinâmica Destilado (Pa.s)	Coefficiente de Determinação (R) Destilados	Viscosidade Dinâmica Resíduos (Pa.s)	Coefficiente de Determinação (R) Resíduos
200	C	0,0065	0,9959	0,4306	1
210	C	0,0086	0,9953	0,6326	1
220	C	0,0088	0,9990	0,8004	1
230	C	0,0100	0,9984	1,194	1
240	C	0,0106	0,9959	2,576	1
200	D	0,0191	0,9989	0,5998	1
210	D	0,0096	0,9968	1,142	1
220	D	0,0100	0,9953	1,446	1
230	D	0,0116	0,9989	2,938	1
240	D	0,0125	0,9972	5,596	1
200	B	0,0083	0,9933	0,758	1
210	B	0,0104	0,9981	1,746	1
220	B	0,0113	0,9959	2,274	0,9999
230	B	0,0114	0,9983	2,717	1
240	B	0,0141	0,9991	5,221	1
AI				0,2479	1

Para uma análise mais detalhada dos resultados de viscosidade apresentados na Tabela 8.4 foram criadas as Figuras 8.1 e 8.2.

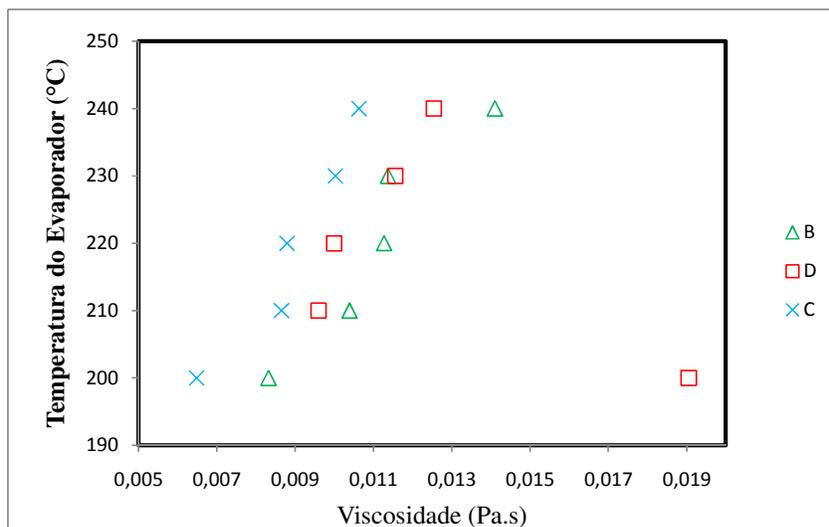


Figura 8.1: Gráfico da viscosidade dos destilados obtidos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

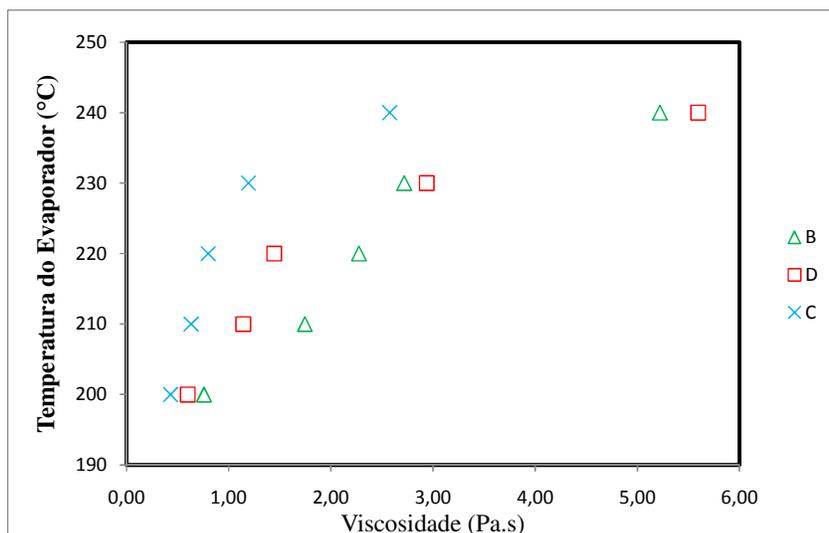


Figura 8.2: Gráfico da viscosidade dos resíduos obtidos do processamento do resíduo do petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

Observando-se a Figura 8.1, verifica-se que para os destilados, o catalisador C apresenta as menores viscosidades. A viscosidade da amostra coletada a 200°C com o catalisador D apresenta resultado fora do esperado. Esta amostra foi a que apresentou

asfaltenos durante a análise de massa molar. Ainda, comparando-se os catalisadores D e B observa-se que para temperaturas de 210 e 220°C, o catalisador D apresenta menores viscosidade que o catalisador B, já para temperaturas mais altas o catalisador B apresenta menores viscosidades quando comparado ao catalisador D.

Analisando-se a viscosidade dos resíduos (Figura 8.2), observa-se o mesmo comportamento das amostras de destilados, no qual o catalisador C é o que apresenta compostos com menores viscosidades. Para temperaturas mais baixas (200 – 220°C), o catalisador D apresenta menores viscosidades que o catalisador B; já para temperaturas mais altas este comportamento é invertido.

Com relação à amostra inicial (Tabela 8.4), todos os destilados apresentaram viscosidades menores que a AI enquanto os resíduos apresentaram viscosidade maior. Era esperado que os resíduos também apresentassem viscosidade menor ou próxima à amostra inicial, o que não foi observado. Em trabalhos futuros, outras variáveis do processo de DMR deverão ser estudadas, buscando a redução da viscosidade dos resíduos.

Contudo, verifica-se que as menores viscosidades para os destilados e resíduos foram obtidas a 200°C para os três catalisadores estudados, o que já era esperado em virtude dos resultados obtidos no *Capítulo 7*, que indicaram esta temperatura como a melhor temperatura para o processo. Ainda, o catalisador que apresentou as menores viscosidades de destilado e resíduo foi o catalisador C.

8.4 - Teor de Enxofre

O teor de enxofre das amostras de destilado e resíduo foi determinado pelo método ASTM D 4294 – 10 pela REPLAN/PETROBRAS. Os resultados são apresentados na Tabela 8.5. Ainda, foi calculado o teor de enxofre das amostras recompostas de acordo com as porcentagens de destilado e resíduo obtidas no destilador molecular reativo, já que esta é uma propriedade aditiva em massa e permite que este cálculo seja feito. Estes resultados também são mostrados na Tabela 8.5.

Tabela 8.5: Teor de enxofre dos destilados e dos resíduos obtidos do processamento do resíduo petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

Temperatura do Evaporador (°C)	Catalisador	Teor de Enxofre dos Destilados (% m)	Teor de Enxofre dos Resíduos (% m)	Teor de Enxofre das Amostras Recompostas (% m)
200	C	0,5642	0,7954	0,7779
210	C	-	0,7876	-
220	C	0,5564	0,7743	0,7381
230	C	0,5440	0,8137	0,7559
240	C	0,5668	0,8326	0,7586
200	D	0,6170	0,7198	0,7047
210	D	0,5471	0,7177	0,6870
220	D	0,5587	0,7271	0,6925
230	D	0,5362	0,7905	0,7205
240	D	0,5776	0,7827	0,7196
200	B	0,5498	0,7124	0,6849
210	B	0,5579	0,8134	0,7509
220	B	0,5682	0,8270	0,7564
230	B	0,5636	0,8111	0,7436
240	B	0,5930	0,8554	0,7679
AI				0,7847

Analisando-se a Tabela 8.5, observa-se que os resíduos apresentam maiores teores de enxofre para os três catalisadores estudados. Para os destilados, o teor de enxofre ficou em torno de 0,5. Os teores de enxofre das amostras recompostas estão representados na Figura 8.3. Ainda, todas as amostras recompostas apresentaram menor concentração de enxofre do que a amostra inicial, o que é desejável, já que a diminuição do teor de enxofre é um indicativo de quebra de moléculas, além reduzir os problemas de corrosão de equipamentos e tubulações na refinaria.

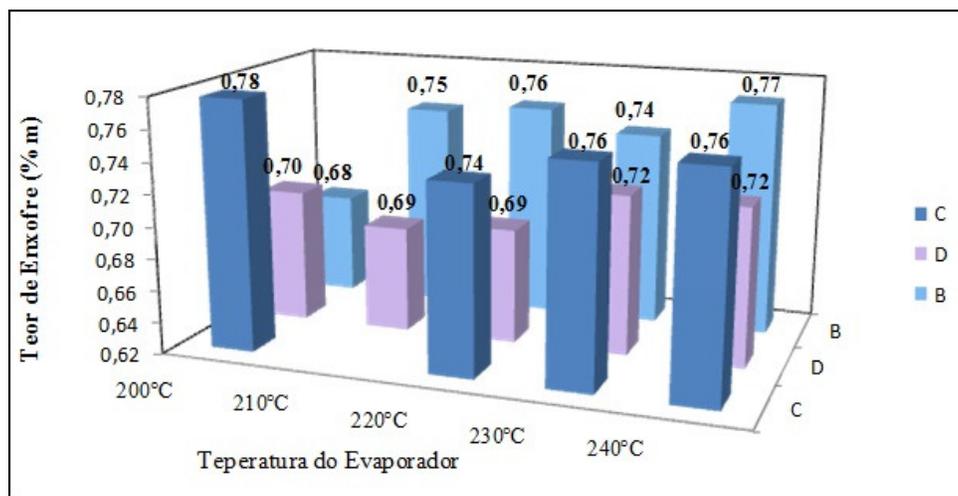


Figura 8.3: Gráfico do teor de enxofre das amostras recompostas de destilados e de resíduos do processamento do resíduo petróleo Tau 400°C+ com diferentes tipos de catalisadores.

Avaliando-se o teor de enxofre das amostras recompostas, verifica-se que os menores teores de enxofre foram obtidos para o processamento com o catalisador D, exceto para a amostra coletada a 200°C; a esta temperatura, a amostra que apresentou menor teor de enxofre foi a com catalisador B.

8.6 - Conclusões do Capítulo

As menores viscosidades para os destilados e resíduos foram obtidas a 200°C para os três catalisadores estudados, o que já era esperado em virtude dos resultados obtidos nos capítulos anteriores. Avaliando os catalisadores estudados, observou-se que as menores viscosidades dos produtos foram obtidas utilizando o catalisador C.

As menores massas molares também foram obtidas a menor temperatura do evaporador para os catalisadores C e B. O catalisador D é o de menor granulometria dos três testados e pode ter sido o responsável pelo transporte de moléculas pesadas para o

destilado, durante o processamento no destilador molecular reativo a temperaturas do evaporador de 200 e 210°C. Este comportamento não foi observado para as outras temperaturas estudadas.

De um modo geral, o catalisador C apresentou a menor massa molar média e as menores viscosidades dos destilados e resíduos. Este comportamento já era esperado, em virtude deste catalisador virgem ser o comumente utilizado nas refinarias no processo de FCC.

O teor de enxofre das amostras recompostas apresentou valores menores que a amostra inicial e de forma geral, os menores teores de enxofre foram obtidos com o catalisador D (fabricado exclusivamente para o processo). Este resultado é de grande importância, já que a diminuição do teor deste composto é um indicativo de quebra de moléculas e implica em ganhos na qualidade dos produtos finais.

Ainda, a partir dos resultados apresentados aqui, novos trabalhos poderão investigar uma mistura destes três catalisadores estudados, com o objetivo de se encontrar uma proporção ideal, que busque a redução do teor de enxofre e da viscosidade dos produtos obtidos.

Capítulo 9 - CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

9.1 - Conclusões Finais

O projeto do destilador molecular reativo foi desenvolvido com sucesso. No projeto foram consideradas todas as necessidades específicas para trabalhos com petróleos. Ainda, considerou-se a viabilização da aplicação do catalisador na superfície do evaporador, através da implementação da abertura frontal do equipamento, o que não foi realizado, já que o estudo da inserção do catalisador no processo mostrou que a fixação do catalisador na superfície do evaporador apresenta alguns inconvenientes, que tornaram esta opção inviável nos primeiros estudos realizados.

O equipamento foi completamente automatizado, facilitando o trabalho na unidade diminuindo a interferência do operador no processo e adequando o equipamento aos padrões das refinarias mundiais.

Os primeiros testes operacionais no destilador molecular reativo contribuíram de forma significativa para entendimento do funcionamento detalhado do equipamento, agregando um conhecimento de grande valia. Durante o primeiro teste, o SRL e o DMR operaram de forma eficiente, permitindo uma ótima separação dos compostos demonstrando que o equipamento foi dimensionado e construído de forma correta. Ainda, o aumento na pressão de operação do equipamento durante os experimentos com lubrificantes indicaram que houve a formação de compostos leves que foram para o *trap* da bomba de vácuo, aumentando a pressão de operação do sistema, já que para os experimentos sem catalisador a pressão de operação manteve-se em 1µbar.

Os experimentos com o corte do petróleo Gama 400°C+ indicaram que uma pequena mudança na porcentagem de catalisador a uma mesma temperatura altera a porcentagem de destilado obtida. A caracterização dos destilados e resíduos do processo demonstra a capacidade do equipamento em separar os compostos leves dos pesados, mesmo operando a pressões de operação moderadas. Avaliando conjuntamente as técnicas de GPC e SimDis utilizadas para caracterizar os produtos da destilação molecular reativa, nota-se que as menores massas molares de destilado e de resíduo foram obtidas no experimento a 210°C e 3% de catalisador e, neste mesmo experimento foi obtido maior rendimento de diesel (PIE-375°C) na destilação simulada. Estes resultados demonstram coerência nas respostas obtidas pelas análises por meio destas técnicas. Ainda, comparando-se os resultados da destilação simulada das amostras recompostas, verificou-se que as características da amostra inicial escolhida podem não ser favoráveis ao processo de destilação molecular reativa.

Os experimentos para avaliar a melhor porcentagem de catalisador no processo foram executados com o resíduo do petróleo Gama 400°C+ com 1, 3 e 5% de catalisador. A caracterização dos produtos mostrou uma boa separação das moléculas leves das pesadas. As análises físico-químicas das amostras indicam que a melhor condição operacional foi obtida a 200°C e 3% de catalisador B. Ainda, verificou-se que uma maior quantidade de catalisador, não interfere significativamente no processo. Além disso, o catalisador deve ser posteriormente removido dos produtos obtidos, o que é facilitado pelo uso de menores porcentagens de catalisador.

Diferentes tipos de catalisadores foram avaliados para o processamento do resíduo Tau 400°C+ e as menores viscosidades para os destilados e resíduos foram obtidas a 200°C para os três catalisadores estudados, confirmando os resultados anteriores de que as menores temperaturas do evaporador favorecem o processo de destilação molecular reativa. Ainda, o catalisador C apresentou a menor massa molar média e as menores viscosidades dos destilados e resíduos, enquanto o catalisador D apresentou os menores teores de enxofre para estas amostras. Estes resultados mostram que o tipo de catalisador utilizado no processo influencia na composição dos produtos obtidos, demonstrando que a escolha do catalisador deve ser feita levando-se em conta o objetivo do processo.

Os resultados preliminares obtidos neste trabalho indicam a possibilidade de injeção da corrente de destilado, ou mesmo de uma mistura das duas correntes (destilado e resíduo), no poço para facilitar o escoamento. Para petróleos com maiores teores de compostos pesados a obtenção de compostos mais leves foi evidenciada; logo são necessários estudos com um petróleo bruto pesado, ou ultrapesado e com altos teores de asfaltenos para validar a tecnologia proposta.

Além disso, as análises de caracterização deste trabalho deverão ser validadas pelo CENPES/PETROBRAS e outras análises deverão ser realizadas, para um maior conhecimento das amostras obtidas e, conseqüentemente, do processo.

Contudo, os resultados apresentados indicam a possibilidade de sucesso da tecnologia proposta na redução da viscosidade dos petróleos, que deverá ser aprimorada para validação em cenários distintos.

9.2 - Sugestões Para Trabalhos Futuros

As propostas de desdobramento e continuidade desse trabalho são descritas a seguir:

- Utilização de um catalisador líquido no processo, que possa ser alimentado juntamente com a amostra de petróleo e que, preferencialmente, seja totalmente ou parcialmente consumido no processo. A tetralina poderá ser estudada como um possível catalisador para o processo, já que é capaz de desagregar os asfaltenos (HENRIQUES *et al.*, 2010);
- Criação de um micro-reator com catalisador, que possa ser fixado na superfície do evaporador. Este micro-reator deverá ser de fácil substituição, já que os catalisadores sólidos são envenenados em processamentos com petróleos;

- Caracterizar em termos de compostos as amostras de destilados e resíduos obtidos do processo de destilação molecular reativa. Como sugestões poderão ser realizadas as análises de SARA e SAP;
- Recompor as correntes de saída do equipamento misturando os destilados e os resíduos de acordo com as porcentagens obtidas no processo para avaliar as propriedades físicas, principalmente a viscosidade, desta nova corrente;
- Realizar ensaios de destilação segundo a norma ASTM D-1160 para as amostras coletadas com objetivo de separar fisicamente as correntes em diferentes faixas de ponto de ebulição;
- Estudar diferentes proporções para misturas de catalisadores buscando a redução do teor de enxofre e da viscosidade;
- Estudar um processo capaz de separar o catalisador sólido dos produtos da destilação molecular reativa;
- Realizar um planejamento de experimentos, avaliando outras variáveis do processo, como a vazão de alimentação, que influi diretamente no tempo de residência da amostra no equipamento;
- Realização de experimentos com petróleos brutos com altos teores de compostos pesados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIEIRAS E. C. G., Síntese de Estolides Empregando Catálise Enzimática. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado).
- ALTAMIRANO, J.J.; FLORES, M.A.; PIE, O.; PANIVINO, N.; ARZATE, T.; KAPPELLMANN, G.; LOPEZ, M.T.; ESPINOSA, S.; ROSALES, S. Physicochemical Characterization of Asphaltenes from Maya and Istmo Crude Petroleums, **Revista del Instituto Mexicano del Petróleo**, v.18, p.32-44, 1986.
- ANP - AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/P12999.doc>>. Acesso em abril 2005.
- ASTM D1160 - 06 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure.
- ASTM D2892 – 05 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column).
- ASTM D4294 - 10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
- ASTM D5236 – 03 Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill method).
- ASTM D5307 – 97 (2007) Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
- ASTM D7169 - 05 Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography.
- ASTM D86 – 10a Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.

- ATALA, D. I. P., Montagem, Instrumentação, Controle e Desenvolvimento Experimental de Um Processo Fermentativo Extrativo de Produção de Etanol. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Tese (Doutorado).
- BAGINSKA, K., GAWEL, I. Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens, **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1453-1462, 1989 *apud* LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. O uso da técnica HP-GPC na caracterização de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS. *3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás*, 2005.
- BARBOSA, A C. P., Fracionamento de Destilados e Resíduos de Petróleo em Famílias de Compostos Aromáticos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Rio de Janeiro: Departamento de Química, PUC-RJ, 2000. Dissertação (Mestrado).
- BARRA, G. Fundamentos de Reologia de Materiais Poliméricos. Disponível em: <<http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia%20parte%201.pdf>> Acesso em Maio 2011.
- BATISTELLA, C. B. e MACIEL, M. R. W., Patente PI nº 99054183, 2002.
- BATISTELLA, C. B. e MACIEL, M. R. W., Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, **Comput. Chem. Eng.**, v.22, p.S53-S60, 1998.
- BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).
- BATISTELLA, C.B., Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Dissertação (Mestrado)
- DURÁN M.A., MACIEL FILHO R.; WOLF MACIEL M. R., Rate-Based Modeling Approach and Simulation for Molecular Distillation of Green Coffee Oil **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 28, p. 259-264, 2010.

- ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure, *I.CHEM.E. Symposium Series*, p. A359-A371, 1987 apud BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).
- FARAH, M. A. Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado).
- FERREIRA, A. A.; NETO, F. R. A., A destilação Simulada na Indústria do Petróleo. **Química Nova**, v. 28, p. 478 – 482, 2005.
- FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R., Optimization of Distilled Monoglycerides Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 131, p. 680-693, 2006.
- FREGOLENTE, L. V. ; FREGOLENTE, P. B. L. ; CHICUTA, A. M. ; BATISTELLA, B. C. ; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R., Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 85, p. 1744-3563, 2007.
- FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R., Monoglyceride and Diglyceride Production Through Lipase-Catalyzed Glycerolysis and Molecular Distillation. **Applied Biochemistry and Biotechnology** v. 160, p. 1879-1887, 2010.
- GORDILLO, C. A.; MACIAS, C. M.; SBAITE, P.; HENRIQUES. C. B. KOROISHI, E. T.; FILHO, R. M. Caracterização de asfaltenos obtidos a partir de frações ultrapesadas de petróleo por meio de GPC e DLS. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, 2010.
- GUTIERREZ, R. M. V.; PAN, S. S. K. Complexo Eletrônico: Automação do Controle Industrial, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 28, p. 189-232. Disponível em

- <http://www.funcex.com.br/material/REDEMERCOSUL_BIBLIOGRAFIA/biblioteca/ESTUDOS_BRASIL/BRA_141.pdf>. Acesso em Maio 2011.
- HARMSSEN, G. J., Reactive Distillation: The Front-runner os Industrial Process Intensification: A Full Review of Commercial Applications, Research, Scale-up, Design and Operation, **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 774-780, 2007.
- HERNÁNDEZ, J. A. B. Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Dissertação (Mestrado).
- HICKMAN, K. C. D., High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. **Chem. Rev.**, v.34, p.51-106, 1943 *apud* BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).
- HUNT, M. J., Petroleum Geochemistry and Geology. 2nd., New York, W.H. Freedman, 1996, *apud* SOARES, L. S. Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005. Dissertação (Mestrado).
- ISACSSON, U., ZENG, H. Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt, **Construction and building materials**, v. 11, p. 83-91, 1997 *apud* LUCENA, M. C. C. , SOARES, S. A. , SOARES, J. B. O uso da técnica HP-GPC na caracterização de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS, **3º Congresso brasileiro de P&D em petroleo e gás**, 2005.
- JAYARAMAN, A.; SAXENA, R.C.; Corrosion and its control in pretroleum refineries – a review. **Corros. Prefent. Contr.**, v. 42, p. 123-131, 1995 *apud* MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria:

- Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCHE JR., R. D.; CHEN, L. T. Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 66, p. 2505-2513, 1994 *apud* MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- KOROISHI BLINI, E. T. Desasfaltação Supercrítica de Resíduos de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Doutorado).
- LIÑAN, L. Z. Modelagem e simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleo, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Doutorado).
- LINAN, L. Z.; LOPES, M. S. ; WOLF MACIEL, M. R.; LIMA, N. M. N. ; MACIEL FILHO, R. ; EMBIRUCU, M. ; MEDINA, L. C., Molecular Distillation of petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Distillate Cuts Obtained in the Process. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 3068-3076, 2010.
- LOPES, M. S. Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Dissertação (Mestrado).
- LOPES, M. S.; WINTER, A.; BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L., Simulated Distillation of Fractions of Petroleum Distillates by Molecular Distillation. **Chemical Engineering Transactions**, v.17, p.1615 - 1620, 2009.
- LÓVON, A. S. P. Estudo Cinético do Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo de

- Hidrocarbonetos em Catalisadores de FCC. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Doutorado).
- LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. O uso da técnica HP-GPC na caracterização de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS, *3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás*, 2005.
- MACALLISTER, D. J. e DERUITER, R. A. Paper SPE 14335. 60th Annual Technical Conference. Society of Petroleum Engineers, Las Vegas. September 22–25, (1985).
- MACIEL, R.; BATISTELLA, C. B.; SBAITE, P.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; MACIEL, M. R. W.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization, *Petroleum Science and Technology* v. 24 (3-4), p. 275-283, 2006.
- MARIANO, J. B., Impactos Ambientais do Refino de Petróleos. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001. Dissertação (Mestrado).
- MARTÍNEZ, M. C. A.; QUINTERO, K. M. O. Estudio de La Conversión Térmica de Gasoleos Vírgens Y Provenientes de La Unidad de Viscosreducción a Escala Piloto. Bucaramanga: Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, 2004. Trabajo de grado.
- MARTINS, P.F., MACIEL, M. R. W, BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO R., Comparison of Two Different Strategies for Tocopherols Enrichment Using a Molecular Distillation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 753-758, 2006.
- MAXWELL e BONNELL, *Industrial Engineering Chemistry*, Vol 49, 1957, p. 1187 *apud* ASTM D 2892 – 05 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), 2005 e ASTM D 5236 – 03 Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill method), 2004.
- MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).

- MORAES, E. B.; BATISTELLA C. B.; TORRES M. E. A.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R., Evaluation of Tocopherols Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113/116, p. 689-711, 2004.
- MORAES, E. B.; MARTINS, P. F.; BATISTELLA, C. B. ; TORRES, M. E. A.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R, Molecular Distillation: a Powerful Technology for obtaining Tocopherols from Soya Sludge. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 129, p. 1066-1076, 2006.
- MOTHÉ C. G. e JUNIOR C. S. S., Petróleo Pesado e Ultrapesado Reservas e Produção Mundial, **TN Petróleo**, v.57, p.76-81, 2007.
- NADKARNI, R. A. K. Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: a critical review of test performance. **Am. Lab.**, v. 32, p. 16-25, 2000 *apud* MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado, resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado. Santa Maria: Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Dissertação (Mestrado).
- NOERES C., HOFFMANN A., GÓRAK A., Reactive distillation: Non-ideal flow behaviour of the liquid phase in structured catalytic packings. **Chem. Eng. Sci.**, 57, 9, p. 1545-1549, 2002.
- NOERES, C., KENIG, E. Y., GÓRAK, A., Modelling of reactive separation processes: Reactive absorption and reactive distillation. **Chem. Eng. Proc. Special Issue "Reactive Separations"**, accepted for publication, 2001 *apud* NOERES C., HOFFMANN A., GÓRAK A., Reactive distillation: Non-ideal flow behaviour of the liquid phase in structured catalytic packings. **Chem. Eng. Sci.**, 57, 9, p. 1545-1549, 2002.
- OTERHALS A., KVAMME B., BERNTSSEN M.H.G., Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in .sh oil based on process

- parameters and quantitative structure properties relationships. **Chemosphere**, v. 80, p. 83–92, 2010.
- PEADEN, P. A.; **J. High Resoln. Cromatogr**, V. 17, p. 203, 1994 *apud* FERREIRA, A. A.; NETO, F. R. A., A destilação Simulada na Indústria do Petróleo. **Química Nova**, v. 28, p. 478 – 482, 2005.
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H., Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro), 1980.
- PETERS, K. M., MOLDOWAN, J. M., The Biomarker Guide. **Pratice-Hall, Englewood Clifffis**, p.363, 1993, *apud* SOARES, L. S. Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005. Dissertação (Mestrado).
- PETROBRAS. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>>. Acesso em Janeiro 2005.
- PUPO, M. S. Interface Homem-Máquina para Supervisão de Um CLP em Controle de Processos Através da WWW. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 2002. Dissertação (Mestrado).
- RAWET, R. Modelagem do Craqueamento Catalítico em Leito Fixo: Obtenção da Curva de Desativação por Coque. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998. Dissertação (Mestrado) *apud* LÓVON, A. S. P. Estudo Cinético do Craqueamento Catalítico de Moléculas Modelo de Hidrocarbonetos em Catalisadores de FCC. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Doutorado).
- ROCHA, E. R. L. Utilização de Protótipo Nacional de Destilador Molecular Para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Dissertação (Mestrado).
- ROCHA, R. S. Determinação Experimental de Corretes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleos e Extensão da Curva PEV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Dissertação

(Mestrado).

SADEGHBEIGI R., Fluid Catalytic Cracking Handbook, Second Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2000.

SANTOS, P. S. D. Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processos de destilação molecular, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005. Tese (Doutorado).

SANTOS, P., BATISTELLA, C.B., WINTER, A., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R., PONTES BITTENCOURT C., MATHIAS LEITE L.F., Characterization Of Residue Stream Obtained Through Molecular Distillation Of Heavy Oil Petroleum, *The Seventh Italian Conference On Chemical And Process Engineering (Icheap7)*, Italy, 2005.

SANTOS, P., VASCONCELOS, C.J.G., BATISTELLA, C.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L., KUNERT, R., Evaluation Of Some Kinds Of Lubricants Through Molecular Distillation And Optimization, *53rd Canadian Chemical Engineering Conference*, Canadá, v.1 p.1-1, 2003.

SANTOS, P.; BATISTELLA, B.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R., True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation . *Petroleum Science and Technology*, v. 24, n. 3, p. 265-274, 2006.

SCHRAMM, G. Reologia e reometria. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2006.

SIDDIQUI, M. N., ALI, M. F. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. *Fuel*, v. 78, p. 1407-1416, 1999 *apud* LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. O uso da técnica HP-GPC na caracterização de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS, *3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás*, 2005.

SILVEIRA, P. R. D. & SANTOS, W. E., Automação e Controle Discreto, São Paulo: Editora Érica, p. 230, 1998 *apud* ATALA, D. I. P., Montagem, Instrumentação,

- Controle e Desenvolvimento Experimental de Um Processo Fermentativo Extrativo de Produção de Etanol. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Tese (Doutorado).
- SIVAKUMAR S. V., KAISTHA N., RAO D. P. Indian Institute of Technology Kanpur. Disponível em: <<http://www.iitk.ac.in/che/jpg/papersb/full%20papers/S%20-%20122%20.pdf>>. Acesso em julho de 2007.
- SOARES, L. S. Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005. Dissertação (Mestrado).
- SPEIGHT, J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, 2 ed., Marcel Dekker, New York, 1991, *apud* SOARES, L. S. Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005. Dissertação (Mestrado).
- SZKLO, A. S.; ULLER V. C., Fundamentos do Refino de Petróleo, Ed. Interciência (Rio de Janeiro), 2008.
- TAYLOR R.; KRISHNA R., Modelling reactive distillation. **Chem. Eng. Sci.** 55, p. 5183–5229, 2000.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H., Petroleum Formation and Occurrence, Berlin Heidelberg New York, 1978.
- TOVAR, L. P. Modelagem e Simulação do Processo de Destilação Molecular Centrífuga Reativa: Desenvolvimento, Avaliação e Aplicação para o Processamento de Frações Pesadas de Petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Tese de doutorado em andamento. Defesa prevista para o segundo semestre de 2011.
- TOVAR, L. P.; WOLF MACIEL, M. R.; PINTO, G. M. F.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, D. R., Factorial design applied to concentrate bioactive component of *Cymbopogon citratus* essential oil using short path distillation. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 88, p. 239-244, 2010.

- TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; MELO GOUVEA, P. C. V.; CARVALHO, R.S.; BARRAGEM, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciencia, 2ª Edição, Rio de Janeiro, 2001.
- TSOURIS C.; PORCELLI, J. V. Process Intensification – Has Its Time Finally Come? **Chem. Eng. Proc.**, v. 99 (10), p. 50-55, 2003 *apud* SIVAKUMAR S. V., KAISTHA N., RAO D. P. Indian Institute of Technology Kanpur. Disponível em: <<http://www.iitk.ac.in/che/jpg/papersb/full%20papers/S%20-%20122%20.pdf>>. Acesso em julho de 2007.
- VAN NES, K. VAN WESTEN, H. A. Aspects Of The Constitution Of Mineral Oils. New York. Elsevier Publishing Company, Inc., 1951, *apud* FARAH, M. A. Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade. Rio de Janeiro: Escola de Química, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado).
- WANG S., GU Y., LIU O., YAO Y., GUO Z., LUO Z., CEN K. Separation of bio-oil by molecular distillation, **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 738-745, 2009.
- WIKIPEDIA – A Enciclopédia Livre, Automação Industrial. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Automa%C3%A7%C3%A3o_industrial>. Acesso em Fevereiro 2010.
- WINTER A., BATISTELLA C. B., WOLF MACIEL M. R., MACIEL FILHO R., LOPES, M. S., MEDINA L. C. A True Boiling Point Curve Through Molecular Distillation Using Framol Correlation, **Chemical Engineering Transactions**, v.11, p.641 - 646, 2007.
- WINTER, A. Caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007. Dissertação (Mestrado).
- WINTER, A.; SBAITE, P.; BATISTELLA C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL M. R.; MEDINA, L. C.; GOMES A.; KUNERT R.; MATHIAS LEITE L. F.;

PONTES BITTENCOURT C., Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleo obtidas pelo processo de destilação molecular. **Petro & Química**, v. 285, p. 70-73, 2006.

YANG, B.; WU, J.; ZHAO, G.; WANG, H.; LU, S. Multiplicity Analysis in Reactive Distillation Column Using ASPEN PLUS, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p. 301-308, 2006.