



ERICA ROBERTA LOVO DA ROCHA WATANABE

**VALORAÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO
UTILIZANDO PROTÓTIPO NACIONAL DE
DESTILADOR MOLECULAR**

CAMPINAS

2013



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos

ERICA ROBERTA LOVO DA ROCHA WATANABE

VALORAÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO UTILIZANDO PROTÓTIPO NACIONAL DE DESTILADOR MOLECULAR

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

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado
em Engenharia Química.



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

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R582v Rocha, Erica Roberta Lovo, 1981-
Valoração de frações pesadas de petróleo utilizando protótipo nacional de destilador molecular / Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo - Resíduos. 2. Destilação molecular. 3. Caracterização. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Valuation of heavy oil fractions using national molecular distillation prototype

Palavras-chave em inglês:

Petroleum residue

Molecular distillation

Characterization

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

César Benedito Batistella

Viktor Oswaldo Cardenas Concha

Vanessa Trevizan Mochi

Gláucia Maria Ferreira Pinto

Data de defesa: 24-07-2013

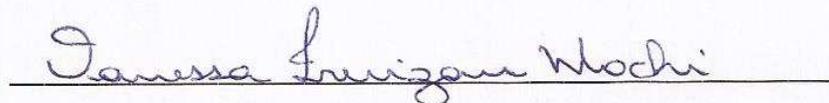
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe e aprovada em 24 de Julho de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



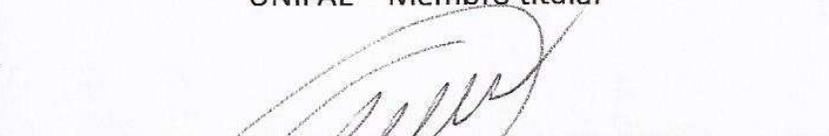
Profa. Dra. – Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora



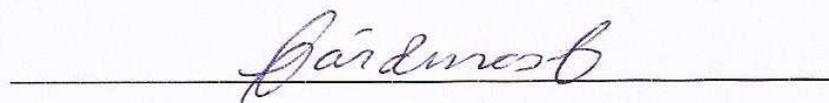
Profa. Dra. Vanessa Trevizan Mochi

UNIFAE – Membro titular



Profa. Dra. Gláucia Maria Ferreira Pinto

FACP - Membro titular



Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

FEQ/UNICAMP – Membro titular



Dr. César Benedito Batistella

FEQ/UNICAMP – Membro titular

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força espiritual sempre presente.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel, por ter confiado em meu profissionalismo desde o começo. Também a agradeço por todos os ensinamentos, dedicação, apoio, e pela valiosa orientação, fundamentais no resultado deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pelo apoio, incentivo e confiança.

Aos senhores membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições neste trabalho.

A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro (processo 2008/08689-0).

Ao CENPES/PETROBRAS, pelo financiamento do equipamento e pelas análises realizadas que fazem parte deste trabalho.

À Lilian Carmem Medina pelas importantes discussões.

Ao Batistella, por fazer parte do meu caminho acadêmico, por todos os ensinamentos e discussões que ajudaram este trabalho ser concretizado.

A todos aqueles que, de alguma forma, testemunharam e dividiram comigo essa caminhada de aventuras e que também tiveram sua colaboração. Guilherme, Melina, Koroishi, Alessandra, Milena, Lara, Silvana, Ana Paula, Ingrid, Emília, Claudete, muito obrigada pelos momentos inesquecíveis!

A todos os amigos do LOPCA/LDPS/VALPET, pela ajuda, pelos conhecimentos trocados e amizade no decorrer deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Paulo e Rogéria, pelos ensinamentos de vida, pelo amor incondicional e por acreditarem na minha capacidade. Amo vocês!

Ao André, pelos momentos de apoio, companheirismo e amor sempre. Obrigada por confiar em mim!

Às minhas irmãs pela compreensão, por todo amor e carinho e pela grande colaboração, principalmente nos momentos mais difíceis. E, também, aos meus sobrinhos, Ana Júlia e Arthur, por alegrarem a minha vida.

Ao Nelson e à Takako, por me acolherem como uma filha desde o dia em que me mudei para Campinas. Sou muito grata por tudo o que vocês fazem por mim.

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

RESUMO

Com o objetivo de satisfazer a demanda do mercado por derivados de petróleo de alto valor agregado, investimentos em tecnologias que envolvem o melhor aproveitamento de petróleos pesados e seus resíduos têm sido realizados. Dentre os processos em desenvolvimento para aumentar a conversão de resíduo e a produção de frações de maior valor comercial destaca-se a destilação molecular, que permite obter cortes e resíduos a temperaturas superiores às alcançadas por métodos padronizados, sem o risco de degradação térmica das amostras. O presente trabalho teve como finalidade o fracionamento de três resíduos atmosféricos e um resíduo de vácuo utilizando o protótipo nacional de destilador molecular, desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP, e a determinação das propriedades das frações obtidas para avaliar a qualidade da separação e as características dos produtos. Utilizando planejamento experimental, os efeitos da temperatura de destilação (T_{DM}) e da vazão de alimentação no rendimento da destilação (%D) foram analisados, mostrando que a T_{DM} é a variável mais significativa do processo. Em seguida, os dados operacionais dos experimentos no destilador molecular foram correlacionados por meio da correlação DESTMOL e estendeu-se a curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) dos petróleos até valores próximos a 700 °C, com boa continuidade em relação à curva PEV convencional. Além disso, a destilação molecular promoveu ganhos em termos de rendimento de destilado que variaram entre 9,7% e 11,6% para os petróleos estudados. O conjunto de caracterizações das frações de petróleo mostrou que o processamento dos resíduos de petróleo no destilador produziu produtos com diferenças significativas das propriedades em relação à amostra inicial, nos quais os componentes mais pesados foram concentrados nos resíduos da destilação molecular, enquanto os componentes mais leves foram separados na corrente destilada (corte). Logo, o protótipo nacional de destilador molecular mostrou ser adequado para a separação de resíduos de petróleo e para a obtenção de frações com intervalos de temperatura e rendimentos acima dos atingidos pelas destilações padronizadas.

ABSTRACT

In order to supply the demand for high value petroleum products, investments in technologies involving the best use of heavy oils and petroleum residues have been carried out. Among the processes in development to increase the conversion of petroleum residues and the production of higher commercial value fractions stands up the molecular distillation process which is able to obtain petroleum cuts and petroleum residues at temperatures higher than those achieved by standard methods, without risk of thermal degradation of the samples. The present work aimed the fractionation of three atmospheric residues and one vacuum residue using the national molecular distiller prototype, developed by the research group of LOPCA/ LDPS/VALPET/UNICAMP, and the determination of the fractions properties to evaluate the quality of separation and the characteristics of the products. Using experimental design, the effects of distillation temperature (T_{DM}) and feed flow rate on the yield of distillation (%D) were analyzed, showing that T_{DM} is the most significant variable of the process. Thereafter, the operational data of the molecular distiller experiments were correlated by DESTMOL and the True Boiling Point (TBP) curve of the oil was extended to temperatures near to 700 ° C, with great continuity related to the conventional TBP curve. In addition, molecular distillation process presented gains in distillate yield that varied between 9.7% and 11.6% for the studied oils. The set of petroleum fractions characterization showed that the processing of petroleum residue in the distiller produced products with significant differences compared to the properties of the initial sample, in which the heavier components were concentrated in the molecular distillation residues, while the lighter components were separated in the distillate stream (cuts). Therefore, the national molecular distiller prototype demonstrated to be suitable for the petroleum residues separation and for obtaining fractions with temperature ranges and distillate yields above of the achieved by standard distillations.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
SUMÁRIO	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE TABELAS.....	xix
NOMENCLATURA	xxi
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos Gerais e Específicos.....	3
1.3. Organização da Tese	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Petróleo: Conceitos e Composição	5
2.1.1. Hidrocarbonetos.....	6
2.1.2. Não-Hidrocarbonetos.....	7
2.2. Classificação do Petróleo	8
2.3. Processamento do Petróleo	10
2.3.1. Processamento do Resíduo de Petróleo	12
2.4. Caracterização do Petróleo e suas Frações.....	14
2.4.1. Curvas de Destilação	17
2.4.2. Densidade, Massa Específica e °API	21
2.4.3. Viscosidade.....	22
2.4.4. Massa Molar.....	24
2.4.5. Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos	25
2.4.6. Análise Elementar	26
2.5. Destilação Molecular.....	27
2.5.1. Aplicações da Destilação Molecular.....	30
2.6. Conclusões do Capítulo	34
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Matérias-primas	35

3.2.	Protótipo Nacional de Destilador Molecular	36
3.2.1.	Definição das Condições Operacionais do Processo	40
3.3.	Rendimento da Destilação Molecular e Extensão da Curva PEV	43
3.3.1.	Rendimento da Destilação	43
3.3.2.	Extensão da Curva PEV	44
3.4.	Caracterização dos Cortes e Resíduos da Destilação Molecular.....	44
3.4.1.	Destilação Simulada	44
3.4.2.	SARA e Análise Elementar	45
3.4.3.	Massa Específica e °API	46
3.4.4.	Viscosidade.....	47
3.4.5.	Massa Molar	49
3.5.	Conclusões do Capítulo	52
4.	AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	53
4.1.	Análises Térmicas	53
4.2.	Planejamento Experimental.....	56
4.3.	Rendimento da Destilação Molecular	64
4.4.	Conclusões do Capítulo	66
5.	CARACTERIZAÇÃO DOS CORTES E RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	67
5.1.	Extensão da Curva PEV.....	67
5.2.	Destilação Simulada	72
5.3.	SARA e Análise Elementar	77
5.4.	Massa Específica e °API	79
5.5.	Viscosidade.....	83
5.5.1.	Viscosidade dos Cortes da Destilação Molecular.....	83
5.5.2.	Viscosidade dos Resíduos da Destilação Molecular.....	88
5.6.	Massa Molar	92
5.7.	Conclusões do Capítulo	99
6.	CONCLUSÕES E PROPOSIÇÃO DE TRABALHOS FUTUROS	101
	Conclusões	101
	Proposição de trabalhos futuros.....	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Consumo de combustíveis – 2000 a 2011.....	1
Figura 2.1. Curva típica de destilação (SPEIGHT, 2006).	18
Figura 2.2. Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado: Vista lateral (A) e superior (B) (MARTINS, 2006).	29
Figura 2.3. Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (BATISTELLA, 1996).	29
Figura 2.4. Curvas PEV ASTM determinada para petróleo Omega e sua extensão (SANTOS, 2005).....	34
Figura 3.1. Vista parcial do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP. 1 – Alimentação; 2 – Bomba de agitação; 3 – Evaporador; 4 – <i>Trap</i> da bomba de vácuo; 5 – Bomba difusora; 6 – Bomba mecânica; 7 – Balanças; 8 – Banho do condensador...36	
Figura 3.2. Quadro de controle do software que comanda as operações realizadas no destilador molecular.....	39
Figura 3.3. Foto do Calorímetro diferencial de varredura DSC 823e.	40
Figura 3.4. Esquema de uma célula do DSC (FALLEIRO, 2009).....	41
Figura 3.5. Viscosímetro Stabinger SVM 3000.	46
Figura 3.6. Células de medição completa do viscosímetro Stabinger SVM 3000.	47
Figura 3.7. Reômetro HAAKE RheoStress 6000, para medições das viscosidades dos resíduos da destilação molecular (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).	48
Figura 3.8. Representação esquemática simplificada do osmômetro de pressão de vapor (MOURA e RAMOS, 2009).	50
Figura 3.9. Foto do Osmômetro de pressão de vapor.	51
Figura 4.1. Curvas do DSC dos resíduos atmosféricos e de vácuo.	54
Figura 4.2. Calor específico em função da temperatura para os resíduos atmosféricos e de vácuo.	56
Figura 4.3. Gráfico Pareto dos efeitos das variáveis independentes em relação ao rendimento da destilação do RA-A.	59
Figura 4.4. Gráfico Pareto dos efeitos das variáveis independentes em relação ao rendimento da destilação do RA-B.	60
Figura 4.5. Superfície de resposta para o resíduo de petróleo RA-A.	63
Figura 4.6. Superfície de resposta para o resíduo de petróleo RA-B.	63

Figura 4.7. Perfis de variação de rendimento de (A) destilado e (B) resíduo da DM dos resíduos de petróleo.....	65
Figura 5.1. Curva PEV do petróleo “A” estendida.....	69
Figura 5.2. Curva PEV do petróleo “B” estendida.....	70
Figura 5.3. Curva PEV do petróleo “C” estendida com os dados da DM do RA-C 400 °C+.....	70
Figura 5.4. Curva PEV do petróleo “C” estendida com os dados da DM do RV-C 550 °C+.....	71
Figura 5.5. SimDis dos cortes da DM sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “A”.....	72
Figura 5.6. SimDis dos cortes da DM sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “B”.....	73
Figura 5.7. SimDis dos cortes da DM do RA-C sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “C”.....	73
Figura 5.8. SimDis dos cortes da DM do RV-C sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “C”.....	74
Figura 5.9. Composição SARA dos cortes e resíduos da DM para o (A) RA-A e para o (B) RA-B.....	78
Figura 5.10. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-A 400 °C+.....	80
Figura 5.11. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-B 400 °C+.....	81
Figura 5.12. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-C 400 °C+.....	82
Figura 5.13. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RV-C 550 °C+.....	82
Figura 5.14. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-A 400 °C+.....	84
Figura 5.15. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-B 400 °C+.....	85
Figura 5.16. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-C 400 °C+.....	86
Figura 5.17. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RV-C 550 °C+.....	87
Figura 5.18. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RA-A 400 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.....	89
Figura 5.19. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RA-B 400 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.....	89

Figura 5.20. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RA-C 400 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.....	90
Figura 5.21. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RV-C 550 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.....	90
Figura 5.22. Tensão em função da concentração da dibenzoíla em tolueno.	93
Figura 5.23. Tensão em função da concentração de polipropileno glicol em tolueno.....	93
Figura 5.24. Tensão em função da concentração em tolueno do RA-A e das suas frações da destilação molecular.....	94
Figura 5.25. Tensão em função da concentração em tolueno do RA-B e das suas frações da destilação molecular.....	95
Figura 5.26. Tensão em função da concentração em tolueno do RA-C e das suas frações da destilação molecular.....	96
Figura 5.27. Tensão em função da concentração em tolueno do RV-C e das suas frações da destilação molecular.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Análise elementar do óleo cru típico (THOMAS, 2001).....	5
Tabela 2.2. Grau API sugerido por algumas fontes (instituições/setores) da indústria petrolífera (MOTHÉ et al., 2007)	9
Tabela 2.3. Classificação dos petróleos de acordo com TISSOT e WELT (1984)	9
Tabela 2.4. Alguns derivados do petróleo produzidos pelas colunas de destilação (SPEIGHT, 2002).....	12
Tabela 2.5. Métodos de análise físico-químicos usados para a caracterização de frações pesadas de petróleo (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).....	16
Tabela 2.6. Propriedades de diferentes resíduos de petróleo (SPEIGHT, 2006).....	22
Tabela 2.7. Massa molar dos asfaltenos utilizando diferentes técnicas (SPEIGHT et al., 1985).....	25
Tabela 2.8. Composição elementar de dois petróleos e seus cortes (ALTGELT e BODUSZYNSKI, 1994).....	27
Tabela 2.9. Contribuições no desenvolvimento da destilação molecular de resíduos de petróleo pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP	32
Tabela 3.1. °API e densidade relativa dos petróleos e resíduos	35
Tabela 3.2. Condições operacionais utilizadas na destilação molecular dos resíduos de petróleo	43
Tabela 4.1. Propriedades térmicas dos resíduos de petróleo obtidas por DSC.....	55
Tabela 4.2. Dados do planejamento experimental estrela para o RA-A.....	57
Tabela 4.3. Dados do planejamento experimental estrela para o RA-B.....	57
Tabela 4.4. Efeitos das variáveis do processo na destilação molecular do RA-A.....	58
Tabela 4.5. Efeitos das variáveis do processo na destilação molecular do RA-B.....	58
Tabela 4.6. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental estrela do RA-A.....	61
Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental estrela do RA-B.....	62
Tabela 4.8. Dados de rendimento de destilado e resíduo da destilação molecular dos resíduos de petróleo estudados	64
Tabela 5.1. Rendimento acumulado dos petróleos definidos pela metodologia PEV em relação às temperaturas de corte	68
Tabela 5.2. Dados dos resíduos RA-A e RA-B para a extensão da curva PEV.....	68
Tabela 5.3. Dados dos resíduos RA-C e RV-C para a extensão da curva PEV.....	69
Tabela 5.4. Intervalo de temperatura dos cortes por DESTMOL e SimDis.....	74
Tabela 5.5. Distribuição de ponto de ebulição obtidas da destilação simulada dos cortes da DM do RA-A e do RA-B.....	75

Tabela 5.6. Distribuição de ponto de ebulição obtidas da destilação simulada dos cortes da DM do RA-C e do RV-C.....	76
Tabela 5.7. SARA e análise elementar dos cortes e resíduos da DM dos resíduos RA-A e RA-B	77
Tabela 5.8. Massa específica a 60, 80 e 100 °C e °API dos resíduos RA-A e RA-B e dos seus cortes e resíduos da destilação molecular.....	79
Tabela 5.9. Massa específica a 60, 80 e 100 °C dos resíduos RA-C e RV-C e dos seus cortes e resíduos da destilação molecular	80
Tabela 5.10. °API dos cortes e resíduos da DM dos RA-A e RA-B	83
Tabela 5.11. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RA-A e dos seus cortes da destilação molecular	84
Tabela 5.12. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RA-B e dos seus cortes da destilação molecular	85
Tabela 5.13. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RA-C e dos seus cortes da destilação molecular	86
Tabela 5.14. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RV-C e dos seus cortes da destilação molecular	87
Tabela 5.15. Viscosidade dinâmica dos resíduos de petróleo e de seus resíduos da destilação molecular.....	91
Tabela 5.16. Massa molar dos resíduos de petróleo e dos cortes e resíduos da destilação molecular	98

NOMENCLATURA

ABREVIACÃO

%D	Rendimento da destilação
%Res	Porcentagem de Resíduo
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello
DM	Destilação molecular
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
FCC	Fluido craqueamento catalítico
HTSD	Destilação simulada de alta temperatura
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado
M_n	Massa molar média
MQ_r	Média quadrática dos resíduos
MQ_R	Média quadrática da regressão
PFE	Ponto final de ebulição
PIE	Ponto inicial de ebulição
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)
RAT	Resíduo da destilação atmosférica
RV	Resíduo da destilação a vácuo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SQ_r	Soma quadrática dos resíduos
SQ_R	Soma quadrática da regressão
SimDis	Destilação simulada
T_{alim}	Temperatura de alimentação
T_{cond}	Temperatura do condensador
T_{craq}	Temperatura do pico de craqueamento térmico
T_{dest}	Temperatura da linha de destilado

T_{DM}	Temperatura de destilação
T_{res}	Temperatura da linha de resíduo
TAE	Temperatura atmosférica equivalente
VALPET	Laboratório de Valoração de Petróleo
VPO	Osmometria de pressão de vapor

LETRAS GREGAS

ρ	Massa específica
μ	Viscosidade dinâmica
ν	Viscosidade cinemática
τ	Tensão de cisalhamento
γ	Taxa de cisalhamento

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A demanda por produtos de maior valor agregado, como gasolina, óleo diesel, lubrificantes, entre outros, tem crescido a cada ano. Como mostrado na Figura 1.1, o consumo de derivados de petróleo apresentou uma tendência de alta no período de 2000 a 2011, ao contrário do etanol, que teve queda no consumo a partir de 2009. O aumento do consumo somado à limitada capacidade do parque de refino nacional aumentou a dependência de importações desses produtos, gerando impactos significativos sobre o saldo comercial (ANP, 2012). Assim, a indústria do petróleo busca cumprir a demanda crescente de derivados mais leves e com maior exigência de qualidade introduzindo melhoras nos processos existentes ou buscando novas alternativas de processamento para atender às exigências do mercado.

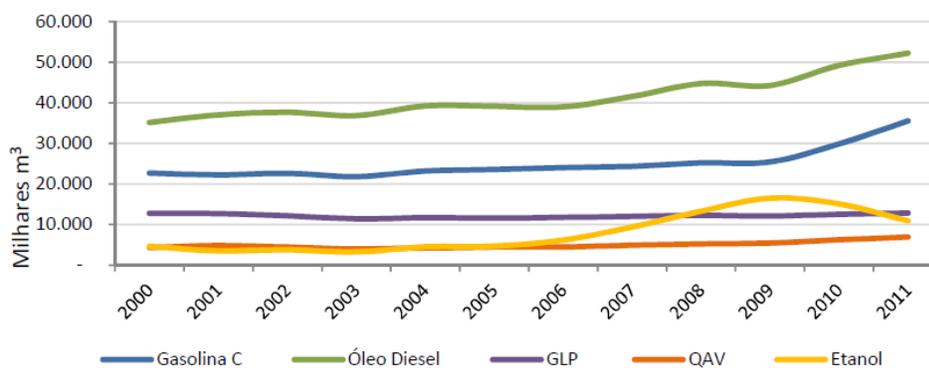


Figura 1.1. Consumo de combustíveis – 2000 a 2011.

Fonte: ANP (2012)

Melhorias na qualidade, avanços tecnológicos no desempenho e medidas de controle na emissão de CO₂ têm redimensionado a oferta dos combustíveis derivados do petróleo. Um dos elementos críticos nesse processo é a adequação do processo de refino à oferta de derivados de petróleo. O resultado depende da estrutura ou configuração das refinarias e da qualidade do petróleo a ser refinado. Nesse aspecto, houve uma transformação na natureza do petróleo que se oferece no mercado. O petróleo leve, mais apropriado a gerar os derivados que compõem a oferta de combustíveis valorizados, tende a ser menos disponível que os petróleos mais pesados. No entanto, para obter a oferta valorizada de

derivados, o processamento do petróleo pesado necessita a implantação de uma nova configuração das refinarias (FGV, 2012).

O ano de 2011 registrou no Brasil o início da produção de petróleo no pré-sal, classificado como leve, correspondendo a um aumento de 7,5% da produção nacional de petróleo (ANP, 2012). Porém, foi um crescimento modesto e, ainda, são necessários investimentos para o desenvolvimento de processos e adaptação das tecnologias de refino a fim de converter os petróleos pesados em produtos de maior valor comercial para atender à demanda do mercado (BOURSIER et al., 2013).

O aproveitamento comercial de jazidas de petróleos pesados e viscosos representa um desafio econômico e tecnológico para as grandes companhias de petróleo, e a importância na caracterização desses petróleos aumenta à medida que apresentam maior massa molar e maior massa específica (DUAN et al, 2013). Portanto, é de grande importância o desenvolvimento de projetos com enfoque em separação, tratamento e caracterização de petróleos pesados para determinação de seu potencial em relação ao tratamento, refino e viabilidade econômica. Isto traz benefícios para otimização do parque existente, mediante o aumento da conversão de frações pesadas e do volume de combustíveis nobres e produtos de alto valor agregado.

Uma caracterização mais detalhada do petróleo e frações permite estabelecer estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Estas frações são processadas em unidades de craqueamento, por exemplo, nas quais torna-se importante utilizar condições operacionais favoráveis para a maximização de produtos com maior valor comercial como o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina. No cenário brasileiro, a otimização dessas unidades é de grande importância devido às características do petróleo nacional, cuja fração de resíduos é cerca de 30% do óleo cru (SANTOS, 2005).

O ponto de partida para a avaliação do petróleo é a destilação do petróleo para obtenção da Curva de Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV), determinada pelas metodologias padronizadas ASTM D2892 (2005) (Destilação atmosférica do Petróleo) e ASTM D5236 (2003) (Destilação a Vácuo do Resíduo de Petróleo). Esta curva informa o rendimento mássico ou volumétrico dos componentes do petróleo em função do seu ponto final de ebulição. Limitações operacionais restringem a curva PEV a temperaturas na faixa dos 565 °C, mas sempre existiu o interesse de que a curva PEV alcançasse maiores valores de temperatura e que fossem obtidas frações que pudessem ser caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas e químicas para ampliar a avaliação dos petróleos.

Em função do interesse das refinarias em maximizar o rendimento dos produtos do petróleo e em valorar os resíduos de petróleo, o grupo de pesquisa de petróleo dos Laboratórios de Otimização,

Projeto e Controle Avançado (LOPCA), de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Valoração de Petróleo (VALPET) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em parceria com o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) têm desenvolvido estudos, metodologias e procedimentos para a avaliação de resíduos de petróleo utilizando o processo de destilação molecular. SANTOS (2005) apresentou uma correlação para a extensão da curva PEV até valores próximos a 700 °C, partindo da destilação molecular de 5 resíduos de petróleo e mostrou-se uma caracterização mais completa do petróleo, com um melhor aproveitamento do petróleo.

A eficiência da destilação molecular para separar os resíduos de petróleo baseia-se em suas condições especiais de processamento (alto vácuo e tempo de residência reduzido), permitindo obter produtos com mínimo risco de degradação térmica e, conseqüentemente, com melhores qualidades para futuras aplicações. Devido à necessidade de ter um equipamento adequado para o fracionamento de frações pesadas de petróleo, foi projetado e construído, pelo grupo de pesquisa citado, um protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente (unidade metálica). Este destilador é específico para trabalhos de caracterização de petróleos pesados e ultra pesados e visa atingir valores de PEV superiores àqueles determinados pelas destilações padronizadas. O equipamento possui sistemas especiais de aquecimento, apresentam facilidades operacionais, dentre outras características, que colaboram no fracionamento e caracterização dos resíduos de petróleo (ROCHA, 2009).

Neste trabalho foram fracionados resíduos atmosféricos e de vácuo utilizando o destilador molecular nacional e determinaram-se as propriedades das frações obtidas no processo para a avaliação de petróleos pesados e ultra pesados considerando a geração de novos cortes de gasóleos com intervalos de temperatura e rendimentos acima dos atingidos pelas destilações convencionais. Além disso, as caracterizações dos cortes e dos resíduos obtidos na destilação molecular ampliam o espectro de informações dos mesmos.

1.2. Objetivos Gerais e Específicos

Esta tese de doutorado teve como objetivo geral caracterizar os cortes e os resíduos obtidos no protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente, utilizando como matéria-prima quatro resíduos de petróleo obtidos da destilação atmosférica e a vácuo pelo CENPES/PETROBRAS. Os objetivos específicos são:

1. Avaliação das variáveis significativas do processo com a realização de ensaios experimentais no destilador molecular nacional seguindo planejamento experimental estrela.

2. Fracionamento dos quatro resíduos de petróleo no destilador molecular para avaliação do rendimento da destilação molecular e obtenção das frações para a caracterização.
3. Extensão da curva PEV (temperatura em função do rendimento em massa do corte) a partir dos dados operacionais do destilador molecular do item anterior.
4. Caracterização dos resíduos de petróleo alimentados no destilador e dos cortes e resíduos obtidos da destilação molecular, para avaliação da separação no destilador. As caracterizações incluem: análise por destilação simulada (SimDis), SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), análise elementar, massa específica, viscosidade e massa molar.

1.3. Organização da Tese

O Capítulo 1 apresenta uma introdução do trabalho, com os objetivos gerais e específicos da tese. No Capítulo 2 é descrita uma revisão bibliográfica dos principais estudos relacionados a este trabalho, na qual são abordados conceitos sobre a composição, classificação e caracterização dos petróleos, além de destacar os fundamentos da destilação molecular.

O Capítulo 3 mostra a metodologia empregada no desenvolvimento do projeto, a descrição dos equipamentos e os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Os resultados da caracterização térmica dos resíduos de petróleo e dos experimentos no destilador molecular por meio do planejamento experimental são apresentados no Capítulo 4.

O Capítulo 5 é destinado aos resultados de caracterização das frações de petróleo antes e após a destilação molecular. São apresentados os perfis de variação do rendimento da destilação molecular, as curvas PEVs estendidas dos petróleos em estudo, as curvas de destilação simulada, as análises SARA, a análise elementar, além dos valores de massa específica, viscosidade e massa molar das frações estudadas.

As principais conclusões sobre os resultados desta tese são descritas no Capítulo 6, o qual é finalizado com sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros. Em seguida, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para contextualizar o trabalho, a revisão bibliográfica foi dividida de forma a contemplar conceitos relevantes acerca do petróleo e seus derivados, bem como sobre o processo de destilação molecular e a curva de pontos de ebulição verdadeiros. Além disso, são apresentadas informações das propriedades dos petróleos, dando destaque às caracterizações abordadas nos objetivos.

2.1. Petróleo: Conceitos e Composição

O petróleo é uma das mais importantes substâncias consumidas pelo homem, representando uma importante fonte de energia e transporte para as indústrias. Além disso, é usado como matéria prima das plantas petroquímicas para produção de polímeros, plásticos, entre outros produtos (RIAZI, 2005).

Segundo RIAZI (2005), o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ocorre em rochas sedimentares na forma de gases (gás natural), líquidos (óleo cru), semisólidos (betume) ou sólidos (ceras ou asphaltite). Os principais elementos constitutivos do petróleo são o carbono (C) e o hidrogênio (H), enquanto que o enxofre (S), nitrogênio (N), o oxigênio (O) e metais aparecem em menor proporção.

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características distintas. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando apreciável quantidade de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 2.1 (THOMAS, 2001).

Tabela 2.1. Análise elementar do óleo cru típico (THOMAS, 2001)

Elemento	Teor (% em massa)
Hidrogênio	11,0 – 14,0
Carbono	83,0 – 87,0
Enxofre	0,06 – 8,0
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2,0
Metais (Ni e V)	até 0,3

O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam 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 na sua separação por processos físicos. Esta diversidade será ainda aumentada pelos processos químicos de transformação existentes nas refinarias (FARAH, 2006).

2.1.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos. As parafinas são hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas, sem anéis em sua estrutura. Já os naftênicos são hidrocarbonetos saturados com um ou mais anéis contendo cadeias parafínicas. Os aromáticos são hidrocarbonetos contendo um ou mais anéis aromáticos, como benzeno, naftaleno e fenantreno, os quais podem estar ligados a anéis naftênicos ou cadeias parafínicas (SPEIGHT, 2006).

As parafinas, também chamadas de alcanos, apresentam fórmula geral C_nH_{2n+2} e são divididas em dois grupos. As *n*-parafinas ou *n*-alcanos possuem cadeias lineares de hidrocarbonetos saturados, enquanto o segundo grupo, as *iso*-parafinas, apresentam cadeias de hidrocarbonetos ramificadas. A quantidade de parafinas no óleo cru varia entre os petróleos, porém sua proporção geralmente diminui com o aumento da massa molar do petróleo ou com o ponto de ebulição. Conseqüentemente, há um aumento na aromaticidade e na proporção relativa de heteroátomos. Em geral, os compostos parafínicos estão presentes em frações de baixo ponto de ebulição e, quando são encontrados em frações de alto ponto de ebulição ou em resíduos de vácuo, estão relacionados às cadeias alquílicas de compostos aromáticos e naftênicos (SPEIGHT, 2006).

Por outro lado, os naftênicos ou cicloalcanos são hidrocarbonetos com estruturas cíclicas saturadas e não possuem núcleos aromáticos, apresentando fórmula geral C_nH_{2n} . A principal variação estrutural dos naftênicos é o número de anéis presente na molécula e, normalmente, as frações de petróleo possuem cinco ou seis anéis, sendo estes mais estáveis. À medida que a massa molar (ou ponto de ebulição) da fração de petróleo aumenta, ocorre um aumento na proporção de espécies cicloparafínicas (SPEIGHT, 2006).

Os compostos aromáticos são cíclicos, porém hidrocarbonetos insaturados são encontrados em quase todos os tipos de petróleo (RIAZI, 2005). Além disso, são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono, sendo sua fórmula geral C_nH_{2n-p} , onde p varia com o número de anéis. Em geral, a proporção de hidrocarbonetos aumenta na fração de petróleo quando há o aumento da massa molar.

2.1.2. Não-Hidrocarbonetos

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejadas nos derivados de petróleo, os óleos crus apresentam também uma quantidade de constituintes orgânicos não-hidrocarbonetos, também relatados como compostos polares ou heteroatômicos, sendo eles enxofre, nitrogênio, oxigênio e, em menor quantidade, metais. Estes constituintes correspondem a uma proporção de 15% do petróleo e tendem a se concentrar principalmente nas frações com alto ponto de ebulição, asfálticas, aromáticas e em resinas (VAZ, 2011).

Compostos de enxofre estão entre os componentes heteroatômicos mais importantes no petróleo, sendo que sua proporção varia na faixa de 0,06 a 8% no óleo cru. Pode ser encontrado principalmente em forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S) ou também em mercaptanos, tiofenóis, tiofeno, benzotiofeno, entre outros. Esses compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo e, geralmente, quanto maior a massa específica do petróleo, maior o teor de enxofre do mesmo. Os compostos sulfurados, além de indesejáveis, pois aumentam a polaridade dos óleos, são responsáveis pela corrosividade dos produtos de petróleo, contaminam catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais (THOMAS, 2001).

Os petróleos apresentam uma proporção variando de 0,11 a 1,7% de nitrogênio, com maior concentração nas frações pesadas. Os compostos nitrogenados apresentam-se quase em sua totalidade na forma orgânica, são termicamente estáveis e aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, e compostos policíclicos, com enxofre, oxigênio e metais. Durante o refino esses compostos tornam instáveis os produtos finais, propiciando a formação de gomas e alternando a coloração, além de serem também responsáveis pela contaminação dos catalisadores (THOMAS, 2001).

Já os compostos oxigenados aparecem principalmente como ácidos carboxílicos e fenóis, estando presentes em quantidade de 0,1 a 2% no petróleo. Eles são responsáveis pela acidez (ácidos naftênicos), coloração, odor (fenóis), além da formação de emulsões, depósitos e da corrosividade das frações do petróleo (SEIFERT, 1975). Os ácidos naftênicos e naftênicos aromáticos são os tipos mais abundantes, acompanhados por outros tipos, como poliaromáticos e os heterocíclicos (VAZ, 2011).

Compostos metálicos apresentam-se como sais dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, facilmente removidos por processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Também são responsáveis pela contaminação dos catalisadores (THOMAS, 2001).

Em geral, em petróleos pesados (baixo grau API), as proporções dos elementos de carbono, enxofre, nitrogênio e oxigênio aumentam. Por outro lado, a quantidade de hidrogênio diminui, significando uma redução na qualidade de um óleo (RIAZI, 2005).

2.2. Classificação do Petróleo

Existem muitas classificações para os petróleos, com objetivos distintos e com diferentes parâmetros físicos e químicos usados. Entre as propriedades físicas definidas para classificação dos petróleos, a escala hidrométrica Grau API (°API) idealizada pelo American Petroleum Institute, juntamente com a National Bureau of Standards, é a mais utilizada na indústria petrolífera. Assim, a indústria do petróleo utiliza o °API, determinado pela Equação 2.1, para classificar o petróleo como leve, médio, pesado e ultra pesado.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (2.1)$$

onde ρ = densidade relativa a 15,6 °C

Esta propriedade é importante, pois permite uma avaliação preliminar da característica e da qualidade do óleo cru, além de ser uma propriedade útil para estimar diferentes propriedades físicas. Na comercialização, os petróleos que contêm uma maior quantidade de compostos mais leves são os mais valorizados, pois produzirão maiores quantidades de derivados de maior valor comercial. Existem diferentes classificações de óleos crus em relação ao grau API. A Tabela 2.2 apresenta a classificação do petróleo por °API sugerida por algumas fontes da indústria petrolífera.

Outra classificação muito utilizada foi a proposta por TISSOT e WELT (1984). A partir de um estudo com cerca de 550 petróleos uma nova classificação dos petróleos foi apresentada, com base nos teores de hidrocarbonetos presentes no mesmo: alcanos (compostos parafínicos), cicloalcanos (naftênicos) e aromáticos, mais compostos de N, S, O (resinas e asfaltenos). Para seu estudo, os autores trabalharam apenas com a fração obtida na destilação ou corte de resíduo do petróleo obtido a 210 °C para evitar a decomposição da amostra em altas temperaturas ou a alteração de alguns compostos

instáveis presentes no petróleo. Na Tabela 2.3 são apresentados os seis grupos de petróleo classificados por TISSOT e WELT (1984).

Tabela 2.2. Grau API sugerido por algumas fontes (instituições/setores) da indústria petrolífera (MOTHÉ et al., 2007)

Classificação	Grau API	Fonte
Leve (Parafínico)	≥34,0	Alberta Government/Canadá
	≥35,1	U.S. Department of Energy
	≥32,0	OPEP
	≥32,0	Petrobras – offshore
Médio (Naftênico)	25,0-34,0	Alberta Government/Canadá
	25,0-35,1	U.S. Department of Energy
	26,0-32,0	OPEP
	19,0-32,0	Petrobras – offshore
Pesado (Aromático)	10,0-25,0	Alberta Government/Canadá
	10,0-25,0	U.S. Department of Energy
	10,5-25,0	OPEP
	14,0-19,0	Petrobras – offshore
Ultra pesado (Aromático)	≤10,0	Alberta Government/Canadá
	≤10,0	U.S. Department of Energy
	≤10,5	OPEP
	≤14,0	Petrobras – offshore

Tabela 2.3. Classificação dos petróleos de acordo com TISSOT e WELT (1984)

Tipo de petróleo	Concentração de hidrocarbonetos no resíduo 210 °C+		Teor de enxofre no petróleo
Parafínicos		P > N e P > 40%	
Parafínicos-naftênicos	S > 50%	P ≤ 40% e N ≤ 40%	< 1%
Naftênicos	AA < 50%	N > P e N > 40%	
Aromáticos intermediários		P > 10%	
Aromáticos asfálticos	S ≤ 50%	P ≤ 10% e N ≤ 25%	> 1%
Aromáticos naftênicos	AA ≥ 50%	P ≤ 10% e N ≥ 25%	Geralmente < 1%

Obs.: S = Saturados; P = Parafinas; N = Naftênicos; AA = Aromáticos + Resinas + Asfaltenos

2.3. Processamento do Petróleo

O processo de refino consiste em um conjunto de processos físico-químicos para separação do petróleo em frações comercializáveis, com qualidade e quantidade estabelecidas pelo mercado. De um modo geral, uma refinaria é composta por redes integradas de unidades de processos com o objetivo de produzir uma variedade de produtos do petróleo.

Cada refinaria tem sua própria linha de processamento, levando em conta as características do petróleo disponível para o processamento, o tipo de equipamento disponível, a necessidade dos produtos formados e os custos envolvidos. De acordo com essas necessidades, o processo de refino pode ser dividido, basicamente, em quatro etapas (SPEIGHT, 2002):

1. Separação: são empregados para separar um componente ou uma mistura de duas ou mais frações, as quais diferem na proporção dos componentes nelas contidos. Os processos de separação têm por objetivo desmembrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida a fim de retirar desta um grupo específico de componentes.
2. Conversão: são processos de natureza química que têm por objetivo modificar a composição molecular de uma fração com o intuito de valorizá-la economicamente. Por meio de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, essa fração pode ou não ser transformada em outra(s) de natureza química distinta.
3. Tratamento: são processos que consistem na purificação de frações de petróleo por uma variedade de processos que, essencialmente, removem as impurezas dos produtos. Esses processos não somente são usados para finalizar produtos para sua venda, como também para pré-tratamento dos produtos para outros processos. Os componentes indesejáveis das frações de petróleo, comumente chamados de impurezas, são compostos sulfurosos tais com sulfatos, mercaptanas, compostos que contém oxigênio como os ácidos carboxílicos e fenóis, e compostos nitrogenados.
4. Auxiliares: são processos que dão suporte ao funcionamento das unidades de processos ou abastecem com algum tipo de composto químico. Existem com o objetivo de fornecer insumos para possibilitar a operação ou efetuar o tratamento de rejeitos dos outros processos.

A destilação é a principal unidade de processamento da refinaria, onde o petróleo bruto é separado em diferentes frações, de acordo com seus pontos de ebulição. Na sequência, submete-se cada

fração destilada a uma unidade de processamento definida, para que sejam atendidas as especificações finais de cada produto (GARY, 2001).

Antes da destilação, o petróleo é submetido ao processo de dessalgação para a retirada de água, sedimentos e sais corrosivos. Normalmente, estas operações são feitas antes mesmo do petróleo chegar à refinaria (WINTER, 2011). Em seguida, o petróleo passa por uma torre de pré- fracionamento, para a separação de gás combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP) e nafta.

A destilação atmosférica deve ocorrer a uma temperatura que cause a vaporização da alimentação. Esta temperatura não deve exceder os 400 °C, já que pode produzir a formação de produtos indesejáveis por craqueamento térmico. Vários produtos são obtidos de acordo com seus pontos de ebulição, como nafta leve, média e pesada, querosene, diesel leve e pesado e gasóleo. O resíduo obtido neste processo, denominado resíduo atmosférico (RAT), é uma mistura de alta massa molar, que é usada como corrente de alimentação da destilação a vácuo. De todas as unidades de uma refinaria, a unidade de destilação atmosférica é a que requer uma maior flexibilidade em função da grande variedade na qualidade da alimentação (BOHÓRQUEZ, 2008).

O RAT resultante da destilação atmosférica alimenta uma torre de destilação a vácuo. O vácuo é aplicado porque as temperaturas de ebulição diminuem com a redução da pressão, evitando o craqueamento térmico das moléculas de alto ponto de ebulição, perdas dos produtos gerados, além de evitar danos aos equipamentos (PARISOTTO, 2007). Na torre de destilação a vácuo 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, lubrificantes e outros. O resíduo de fundo da destilação a vácuo (RV) é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou será usado como óleo combustível pesado.

A Tabela 2.4 apresenta alguns dos principais produtos extraídos do petróleo, sendo classificados em função da sua típica faixa de ponto de ebulição e do número de átomos de carbono. De um petróleo a outro as proporções das diferentes frações obtidas são muito variáveis.

Após as destilações, são aplicados os processos de conversão por aquecimento térmico ou por ação de catalisadores (craqueamento térmico e craqueamento catalítico, respectivamente), os quais são responsáveis por modificação do número de átomos de carbono por molécula, alteração da razão hidrogênio-carbono ou modificação da estrutura molecular do material. O processo de craqueamento quebra as moléculas de hidrocarbonetos pesados, convertendo-as em gasolina e outros destilados com maior valor comercial. Também podem ser aplicadas etapas de hidroprocessamento, onde podem ser

removidos os contaminantes na presença de hidrogênio com auxílio de catalisadores (hidrotratamento) e decomposição térmica na presença de hidrogênio (hidrocraqueamento) (PARISOTTO, 2007).

Tabela 2.4. Alguns derivados do petróleo produzidos pelas colunas de destilação (SPEIGHT, 2002)

Produtos	Faixa aproximada de composição	Faixa aproximada de ponto de ebulição (°C)
Gás natural	C ₁ a C ₄	-161 a -1
Gás liquefeito de petróleo	C ₃ a C ₄	-42 a -1
Nafta	C ₅ a C ₁₇	36 a 302
Gasolina	C ₄ a C ₁₂	1 a 216
Diesel/Querosene	C ₈ a C ₁₈	126 a 258
Combustível de aviação	C ₈ a C ₁₆	126 a 287
Óleo combustível	C ₁₂ a >C ₂₀	216 a 421
Cera	C ₁₇ a >C ₂₀	302 a >343
Óleo lubrificante	>C ₂₀	>343
Asfalto	>C ₂₀	>343
Coque	>C ₅₀	>1000

2.3.1. Processamento do Resíduo de Petróleo

Os resíduos gerados nas destilações são constituídos de moléculas que não volatizam facilmente. Todas as frações obtidas de uma coluna de destilação apresentam um intervalo de temperatura de ebulição conhecido, com exceção dos resíduos de petróleo, que possuem temperaturas finais de ebulição muito altas ou mesmo infinitas, já que os componentes mais pesados não vaporizam (RIAZI, 2005).

Um resíduo atmosférico possui componentes com número de carbonos superiores a 25 (C₂₅) e °API menor do que 20, enquanto o resíduo de vácuo apresenta componentes com número de carbonos maiores de 50 e massa molar superior a 800 g/mol. Os resíduos de petróleo apresentam uma estrutura complexa e esta complexidade é incrementada na medida em que aumenta sua temperatura de ebulição, a massa molar, a densidade, a viscosidade, o índice de refração (aromaticidade) e a polaridade (conteúdo de heteroátomos e metais). Estes produtos são ricos em componentes polares, como resinas e asfaltenos, possuem, também, espécies químicas de diferente aromaticidade, heteroátomos funcionais e alto conteúdo de metais, quando comparados ao óleo cru, ou frações leves (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

Alguns dos principais processos utilizados nas refinarias para transformação dos resíduos de petróleo em frações mais leves, com maior valor comercial e que conferem flexibilidade e rentabilidade ao refino são: destilação a vácuo; desasfaltação a propano; craqueamento catalítico; coqueamento retardado e hidrocraqueamento.

Como já citado, a torre de vácuo recebe como carga o resíduo atmosférico e separa dessa fração outras mais leves, denominadas gasóleos de vácuo leve e pesado, que normalmente constituem carga para a unidade de craqueamento catalítico (FCC), transformando-os em derivados de menor massa molar e maior valor agregado. O resíduo de vácuo, produto de fundo da torre, pode ser encaminhado para o tanque de óleo combustível após tratamento de redução de viscosidade, ou para o tanque de cimento asfáltico de petróleo (CAP), de acordo com suas propriedades. Em algumas refinarias, parte dos resíduos de vácuo pode ser carga da unidade de desasfaltação a propano ou da unidade de coqueamento retardado.

O processo de desasfaltação a propano tem por objetivo extrair, por ação de um solvente, no caso propano líquido, frações lubrificantes de alta viscosidade e de grande valor comercial a partir do resíduo da etapa de destilação a vácuo (CARDENAS CONCHA, 2010). A desasfaltação tem um papel importante no esquema de refino para combustíveis, pois consegue extrair um óleo do resíduo de vácuo que o processo de destilação não consegue mais. Esse óleo pode aumentar a carga do craqueamento catalítico e, assim, produzir mais combustíveis.

De acordo com BRASIL et al. (2011), outro processo presente em todas as refinarias consiste no craqueamento, que pode ser térmico ou catalítico. O princípio do processo consiste na quebra de moléculas longas e pesadas dos hidrocarbonetos, transformando-as em moléculas menores e mais leves. No craqueamento catalítico, a quebra das moléculas ocorre com a ação de catalisadores e a carga deste processo são as frações da destilação a vácuo (gasóleo leve e pesado), que geram produtos como gás combustível, GLP, nafta, entre outros.

Um processo de craqueamento térmico, o coqueamento retardado, tem chamado a atenção há alguns anos. O coqueamento utiliza como carga o resíduo de vácuo, que serviria como óleo combustível, para gerar mais frações leves e intermediárias (GLP, nafta e diesel), além do coque que pode ser comercializado. Em algumas refinarias, o gasóleo produzido nas unidades de conversão térmica pode ser carga de alimentação para o FCC (WILSON, 1997).

Para evitar a formação de coque no craqueamento térmico e ao mesmo tempo melhorar a qualidade dos produtos em relação aos outros tipos de craqueamento utiliza-se o processo de hidrocraqueamento. Este processo realiza a ruptura das moléculas na presença de hidrogênio, onde as

ligações carbono-carbono são desfeitas e saturadas com hidrogênio. O processo é bastante flexível, podendo operar com diversos tipos de cargas, como a nafta, ou mesmo gasóleos pesados ou resíduos leves. O processo é extremamente importante devido à capacidade de craquear frações mais difíceis que não podem ser efetivamente craqueadas em unidades de craqueamento catalítico (MARIANO, 2005).

A destilação molecular é um processo que vem sendo estudado pelo grupo de pesquisa de petróleo dos laboratórios LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP e tem mostrado potencial para geração de cortes de gasóleos e resíduos de petróleo (SANTOS, 2005; SBAITE et al., 2006; WINTER et al., 2006; ZUÑIGA LIÑAN et al., 2010; ROCHA et al., 2011, TOVAR et al., 2012.a). O processo consiste em uma destilação de alto vácuo onde a carga é o resíduo atmosférico e o resíduo de vácuo. Neste trabalho, o objetivo foi fracionar resíduos atmosféricos e de vácuo utilizando a destilação molecular. Sendo assim, este processo foi detalhado em outro tópico.

2.4. Caracterização do Petróleo e suas Frações

Para satisfazer a demanda crescente por combustíveis e respeitar regulamentações mais rigorosas, a indústria do petróleo tem que enfrentar o desafio de converter frações mais pesadas de petróleo. Dessa forma, a caracterização química completa dessas frações é necessária para a escolha adequada dos processos de transformação dos gasóleos e resíduos em produtos com maior valor agregado (DUTRIEZ et al., 2009).

A caracterização físico-química detalhada das frações pesadas de petróleo é sempre uma tarefa difícil, devido à grande complexidade das frações e limitações das técnicas analíticas. Segundo ZUÑIGA LIÑAN (2009), as frações pesadas são constituídas por um número significativo de isômeros e compostos orgânicos que incrementam drasticamente sua temperatura de ebulição. Estas frações apresentam um amplo intervalo de polaridades e podem conter moléculas parafínicas, naftênicas, aromáticas e heteroátomos. Essas características inibem a miscibilidade das moléculas e, conseqüentemente, dificultam sua análise, pois na maioria das técnicas analíticas estes componentes devem ser dissolvidos em solventes orgânicos para serem identificados.

Por serem misturas complexas, o petróleo e seus derivados devem ser caracterizados por métodos próprios que permitam conhecer o seu comportamento físico e químico, quando submetidos a diferentes condições de operação. Caracterizar uma substância significa descrever como ela se comporta do ponto de vista químico e físico-químico, reatividade, afinidades, incompatibilidades, estabilidade, solubilidade, facilidade para vaporizar, facilidade para cristalizar, facilidade para escoar e outras características (FARAH, 2006).

FARAH (2006) descreve que a caracterização do petróleo e frações apresenta dois objetivos principais, os quais são descritos a seguir:

1. 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. No caso das frações médias, usam-se técnicas analíticas como a espectrometria de massas e a cromatografia líquida, das quais se obtêm dados sobre a composição, segundo os tipos de hidrocarbonetos presentes. Para as frações pesadas, existem limitações nos dados de composição obtidos por meios analíticos. Apesar de existirem possibilidades de se caracterizar o petróleo e suas frações por métodos analíticos, as informações disponíveis atualmente são insuficientes.
2. Estimar propriedades físico-químicas, globalmente ou por pseudocomponentes, para prever ou avaliar o comportamento em diferentes condições operacionais nos equipamentos e processos de refino e, ainda, nas condições de sua utilização pelos usuários finais.

De um modo geral, todas as propriedades físico-químicas do petróleo e derivados são determinadas por métodos analíticos padronizados por instituições como a *American Society for Testing and Materials* e outras. No entanto, tal como para a composição, apesar de ser possível efetuar estas determinações experimentais, algumas vezes elas não estão disponíveis ou não é usual determiná-las. Nestes casos, empregam-se modelos ou correlações a partir de propriedades facilmente disponíveis, como a densidade, a temperatura de ebulição e a viscosidade.

A análise da composição das frações pesadas do petróleo tem se tornando um passo fundamental para vários desenvolvimentos na indústria petrolífera. No entanto, a caracterização de tais espécies ainda é um desafio devido à complexidade estrutural das moléculas do petróleo que aumentam com o ponto de ebulição, a massa molar, a massa específica, a viscosidade e a polaridade (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007).

Tendo em vista a caracterização de frações pesadas de petróleo, ZUÑIGA LIÑAN (2009) apresentou em seu trabalho o agrupamento de alguns métodos analíticos de acordo com a etapa de caracterização onde são usados (Tabela 2.5). O procedimento de caracterização das frações pode ser dividido em três etapas: etapa de fracionamento preparativo, etapa de caracterização química e física global e etapa de caracterização química.

Tabela 2.5. Métodos de análise físico-químicos usados para a caracterização de frações pesadas de petróleo (ZUÑIGA LIÑAN, 2009)

Procedimento de caracterização	Método	Informação fornecida
Fracionamento preparativo	Ponto de Ebulição Verdadeiro	Temperatura de ebulição dos cortes até 565 °C (ASTM D2892 e D5236)
	Destilação simulada	Definição precisa das temperaturas de ebulição dos cortes (ASTM D2887 e extensão da curva PEV (ASTM D6352, HT-750)
Caracterização física e química global	Densidade (ASTM D7042)	Densidade dos cortes
	Viscosidade (ASTM D7042 e Reômetro)	Viscosidade dinâmica e cinemática dos cortes e resíduos
	Composição elementar CHN	Composição dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre
Caracterização química	Pirólisis – Cromatografia Gasosa - Espectrometria de massa	Composição geral do corte
	Análise SARA	Composição de componentes saturados, aromáticos, resinas polares e asfaltenos
	Análise SAP	Composição de componentes saturados, aromáticos e resinas polares
	Cromatografia Líquida de Alta Performance	Grupos funcionais (de hidrocarbonetos poliaromáticos)
	Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C (NMR)	Informação estrutural e quantificação de carbonos
	Espectroscopia no Infravermelho	Grupos funcionais (CHn, OH, NH, CO) de produtos pesados como asfaltenos
	Espectroscopia de Foto-elétron	Funcionalidade química do enxofre, nitrogênio e elementos metálicos
	Raios X de estrutura fina entendida	
Espectroscopia de Absorção de Raios X		
Caracterização coloidal	Osmometria de Pressão de Vapor	Distribuição molar média dos cortes
	Cromatografia Exclusiva por Tamanho	Distribuição do volume molecular
	Espectrometria de Massa	Massa molar de produtos pesados, especialmente asfaltenos

Sendo o enfoque desta tese a caracterização de frações pesadas de petróleo por métodos analíticos, foram listadas a seguir as propriedades estudadas neste trabalho. Dentre as propriedades incluem-se algumas das mais importantes para a caracterização dos petróleos e frações, como ponto de ebulição, massa específica (ou grau API) e viscosidade.

2.4.1. Curvas de Destilação

A curva de destilação é uma das mais importantes e informativas propriedades que pode ser determinada no petróleo, pois representa o intervalo de ponto de ebulição dos componentes da mistura em relação à sua composição. O conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes de óleos crus e de produtos do processo de refino do petróleo é essencial para o controle desse processo e a garantia da qualidade do mesmo (FERREIRA E NETO, 2005).

A representação desta curva é feita por diagramas denominados gráfico de distribuição, nos quais se pode definir o rendimento do petróleo como as porcentagens de volume ou massa destilada versus a temperatura. Esta propriedade permite estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sobre a condição operacional do fracionamento do petróleo antes do mesmo ser processado (LOPES et al., 2007).

Existem alguns métodos para determinação da faixa de ponto de ebulição, ou curva de destilação do petróleo. Entre eles, destacam-se a curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro, obtida por destilação atmosférica e destilação a vácuo, e a curva da destilação simulada, determinada por cromatografia gasosa.

2.4.1.1. Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)

Cada tipo de petróleo tem sua curva de destilação própria, que define sua identidade química. Após os processos de destilação física, distintos grupos de hidrocarbonetos são produzidos com diferentes intervalos de temperatura, que são usualmente chamados de cortes na indústria petrolífera (BARBOSA et al., 2013).

A aplicação principal da curva do ponto de ebulição verdadeiro é a de antecipar informações sobre o rendimento e a qualidade do petróleo, por meio da definição da composição interna do mesmo. Por outro lado, a curva PEV é utilizada para a definição da volatilidade do petróleo e estimar parâmetros de caracterização tais como: a temperatura média de ebulição, a massa molar, a pressão de vapor e propriedades térmicas e de transporte (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

Os métodos mais utilizados para a determinação da curva de ponto de ebulição verdadeiro são apresentados nas normas ASTM D2892 (2005) e ASTM D5236 (2003). Tratam-se de destilações físicas convencionais, sendo os resultados expressos em quantidade de destilado acumulado (em percentual volumétrico ou em massa) a cada intervalo de temperatura predefinido. A Figura 2.1 mostra um exemplo de curva de ponto de ebulição do petróleo, incluindo os métodos padronizados.

O método ASTM D2892 (2005), chamado também de destilação atmosférica, é satisfatório para a destilação de componentes do petróleo com temperaturas de ebulição menores que 400 °C. No procedimento é utilizada uma coluna de destilação com uma eficiência de 14 a 18 pratos teóricos, operada com razão de refluxo 5:1.

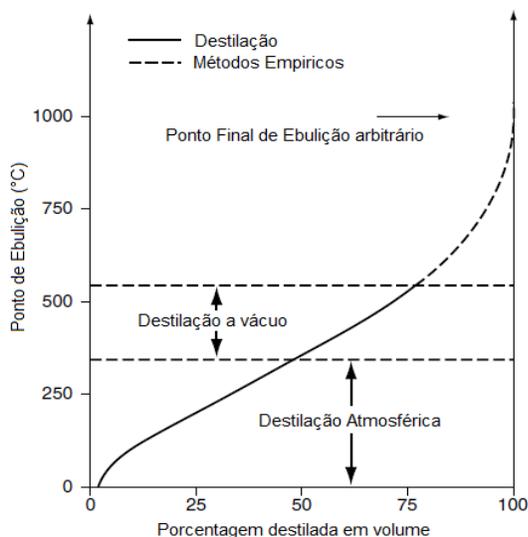


Figura 2.1. Curva típica de destilação (SPEIGHT, 2006).

No segundo método (ASTM D5236, 2003), utilizado a pressões reduzidas (50 – 0,1 mmHg) para evitar o craqueamento térmico dos componentes do petróleo, processa-se o resíduo 400 °C+ da destilação atmosférica. A nomenclatura dos resíduos de petróleo vem acompanhada com o símbolo +, indicando que somente hidrocarbonetos pesados com pontos de ebulição verdadeiros acima de 400 °C estão ali presentes. O método ASTM D5236 permite a destilação de componentes que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400 °C. No entanto, a máxima temperatura atmosférica equivalente atingida por este método é 565 °C (ROUSSIS e FITZGERALD, 2000).

A conversão das temperaturas operacionais das frações obtidas nas destilações para a pressão atmosférica é efetuada por meio da equação derivada por Maxwell e Bonnell (ASTM D1160, 2012), válida para sistemas onde ocorrem equilíbrios de fases, representada pela Equação 2.2:

$$TAE = \frac{748,1.A}{[1/(T+273,1)]+0,3861.A-0,00051606} - 273,1 \quad (2.2)$$

onde TAE é a temperatura atmosférica equivalente em °C e T é a temperatura do vapor observada em °C. O parâmetro A é definido de acordo com a pressão de operação, como mostrado nas Equações 2.3 e 2.4.

Para pressões de operação (P) maiores que 2 mmHg:

$$A = \frac{5,9991972 - 0,9774472 \cdot \log P}{2663,129 - 95,76 \cdot \log P} \quad (2.3)$$

Para pressões de operação (P) menores que 2 mmHg:

$$A = \frac{6,761559 - 0,987672 \cdot \log P}{3000,538 - 43 \cdot \log P} \quad (2.4)$$

Para valores de temperaturas maiores que 565 °C não existe uma metodologia padronizada para a determinação da curva PEV. Porém, a extensão da curva PEV do petróleo para temperaturas acima deste valor é muito importante, já que para alguns petróleos o rendimento acima de 565 °C pode ser superior a 30% (BRANDÃO PINTO, 2002).

No Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e no Laboratório de Valoração de Petróleos (VALPET), todos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (FEQ/UNICAMP) em parceria com o órgão Financiador de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia (FINEP) e o Centro de Pesquisa CENPES/PETROBRAS, foi aprimorada uma metodologia que, utilizando o processo de destilação molecular, permite separar resíduos de petróleo. Além disso, desenvolveu-se uma correlação para estender a curva PEV a temperaturas próximas aos 700 °C com boa precisão, o que representa um considerável progresso no sistema de análise do petróleo (SANTOS, 2005). Como citado anteriormente, mais detalhes sobre o processo de destilação molecular e a extensão da curva PEV utilizando esta metodologia foram apresentados em outro tópico.

2.4.1.2. Destilação Simulada (SimDis)

A distribuição da temperatura de ebulição dos petróleos e suas frações é um importante parâmetro prático do processo, pois fornece informações essenciais sobre o tipo do petróleo a ser processado, incluindo o conteúdo das frações individuais, classificadas de acordo com seus pontos de ebulição. Apesar dos métodos de destilações físicas para determinação da distribuição do ponto de

ebulição serem muito utilizados, possuem o inconveniente de apresentarem análises demoradas e caras. Por essa razão, na década de sessenta foi introduzido o conceito de destilação simulada (SimDis), que passou a fornecer informações bastante confiáveis para a indústria do petróleo em um intervalo de tempo menor que a destilação convencional (FERREIRA e NETO, 2005). Na SimDis, o principal objetivo é simular um processo de destilação utilizando a cromatografia gasosa para obter uma curva de destilação semelhante à curva gerada pelo método convencional PEV.

O conceito da destilação simulada é baseado no fato de que, usando uma coluna apolar e um programa de temperatura no cromatógrafo a gás, os componentes da amostra são eluídos de acordo com o aumento de seus pontos de ebulição. Uma curva de calibração estabelece a relação entre tempo de retenção e pontos de ebulição, fornecendo a distribuição dos hidrocarbonetos da amostra (expressa em porcentagem mássica) versus o intervalo de ponto de ebulição das frações (DULAURENT et al., 2007).

Alguns métodos padronizados pela ASTM são utilizados para determinação da distribuição do ponto de ebulição dos petróleos e suas frações por cromatografia gasosa. O método ASTM D2887 (2012) é aplicado para determinação do intervalo de ponto de ebulição dos produtos do petróleo e frações tendo ponto final de ebulição (PFE) de 538 °C. Já o método ASTM D3710 (2009) cobre a determinação do intervalo de ponto de ebulição de gasolinas e seus componentes com PFE de 260 °C ou menos. Para análises de frações com ponto inicial de ebulição (PIE) de 174 °C e PFE de 700 °C utiliza-se a norma ASTM D6352 (2009). Além disso, a ASTM D7169 (2005) é aplicada para determinação da distribuição de ponto de ebulição de petróleos e resíduos até temperaturas de 720 °C usando a destilação simulada de alta temperatura (HTSD).

O método de HTSD tem sido utilizado para se obter de uma forma rápida e precisa a curva de destilação dos petróleos e produtos (MADHUSUDAN et al., 1998; ROUSSIS e FITZGERALD, 2000; BOCZKA, 2011). Uma correlação entre as destilações físicas e os resultados da destilação simulada foi apresentada para um conjunto de petróleos com diferentes graus API (VILLALANTI et al., 1997). Mas a equivalência entre os dois métodos ainda não foi alcançada (CARBOGNANI, 2007). A técnica apresenta algumas limitações na análise de frações com alto ponto de ebulição, as quais implicam (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007):

- Degradação térmica dos componentes para temperaturas de medição acima dos 430°C.
- É requerido um processo preliminar de desasfaltação das amostras a serem analisadas.
- Extrapolações das curvas de calibração são impossíveis devido às modificações das condições da eluição.

2.4.2. Densidade, Massa Específica e °API

A densidade constitui uma importante propriedade física do petróleo e suas frações, uma vez que os petróleos crus são comercialmente classificados baseados no valor do °API. É, também, um parâmetro útil para caracterizar os petróleos, pois permite definir a composição de aromáticos polinucleares (PNA) (aromáticos com muitos anéis de benzeno e naftenos unidos). Além disso, é importante para indicar a qualidade de um combustível (em conteúdo de enxofre) e para estimar outras propriedades, como constantes críticas, densidade em várias temperaturas, viscosidade ou condutividade térmica (RIAZI, 2005).

A massa específica é definida como a massa por unidade de volume do fluido, sendo que, para um componente puro, seu valor depende tanto da temperatura quanto da pressão. Nos líquidos, o seu valor diminui com o aumento da temperatura, mas a pressões moderadas, o efeito da pressão no valor desta propriedade pode ser considerado desprezível (RIAZI, 2005).

Usualmente, a massa específica de hidrocarbonetos líquidos é reportada em termos de densidade ou densidade relativa. Na indústria do petróleo, é adotada a condição padrão de 60°F (15,5°C) e 1 atm de pressão para reportar a densidade relativa destas substâncias. Nessas condições, a densidade relativa se define como a densidade da substância a 60 °F em g/cm³ em relação à densidade da água líquida (0,999 g/cm³) (SPEIGHT, 2006).

Como citado anteriormente, na indústria petrolífera a unidade de medida de densidade relativa é expressa em °API (Equação 2.1), sendo um representativo da qualidade do petróleo e seus produtos. O conhecimento do grau API de um determinado petróleo é importante, pois ele está relacionado com a obtenção de maior quantidade de derivados nobres e de elevado valor comercial, como a gasolina, o diesel e o GLP. O valor do grau API é inversamente proporcional à densidade relativa, ou seja, quanto menor a densidade do petróleo (petróleos leves), maior é o grau API (SKLO, 2005).

De acordo com SPEIGHT (2006), a densidade relativa é influenciada pela composição química do petróleo, mas é difícil estabelecer correlações quantitativas para o cálculo da mesma. Geralmente, o aumento da quantidade de compostos aromáticos resulta em um aumento na densidade relativa (diminuição do °API), enquanto um aumento de compostos saturados acarreta na diminuição.

Quanto maior o número de átomos de carbono nas moléculas maior será o valor da densidade relativa, e um percentual elevado de compostos de menor ponto de ebulição, ou menores tamanhos de cadeia, implica em uma menor densidade relativa do petróleo (maiores valores de °API). Além disso, a densidade relativa de um petróleo cru será tanto menor quanto maior seja a relação atômica H/C (CARDENAS CONCHA, 2010). Os resíduos atmosféricos e de vácuo apresentam °API menor que 20 e altas

quantidades de metais e enxofre, como mostrado na Tabela 2.6, que apresenta valores de algumas propriedades para diferentes resíduos de petróleo (SPEIGHT, 2006).

Tabela 2.6. Propriedades de diferentes resíduos de petróleo (SPEIGHT, 2006)

Resíduo de petróleo	Ponto de ebulição (°C)	°API	Enxofre (%m)	Nitrogênio (%m)	Asfaltenos (%m)
Árabe Leve	> 350	17,7	3,0	0,2	1,8
	> 565	8,5	4,4	0,5	4,3
Árabe Pesado	> 350	11,9	4,4	0,3	8,0
	> 565	7,3	5,1	0,3	10,0
Norte Alasca	> 350	15,2	1,6	0,4	2,0
	> 565	8,2	2,2	0,6	4,0
Lloydminster (Canadá)	> 350	10,3	4,1	0,3	14,0
	> 565	8,5	4,4	0,6	18,0
Kuwait	> 350	13,9	4,4	0,3	2,4
	> 565	5,5	5,5	0,4	7,1
Tia Juana	> 350	17,3	1,8	0,3	-
	> 565	7,1	2,6	0,6	-

2.4.3. Viscosidade

Muitos produtos de petróleo e alguns materiais não petrolíferos são usados como lubrificantes, e a operação adequada do equipamento ao que petróleo é destinado depende da viscosidade apropriada do produto utilizado. Além disso, a viscosidade de alguns combustíveis de petróleo é importante para estimar uma ótima estocagem, manuseio e condições de operação. Deste modo, a medição precisa da viscosidade é essencial para a especificação de muitos produtos.

Utiliza-se a viscosidade como requisito de qualidade aplicável a quase todos os derivados do petróleo, combustíveis e lubrificantes. Esta propriedade é indicativa da resistência ao escoamento de uma substância, sendo ainda utilizada para traduzir características de lubrificação e como referência para facilidade de nebulização dos derivados. A propriedade mais adequada para esta última finalidade é a tensão superficial, definida como a força que deve ser aplicada ao fluido para se formar uma superfície de área unitária. No entanto, devido à dificuldade de se dispor desta propriedade a um baixo custo, emprega-se a viscosidade para este fim, uma vez que estas duas propriedades apresentam ótima correlação para produtos de mesma natureza química (FARAH, 2006).

A viscosidade absoluta ou dinâmica é uma propriedade da matéria que caracteriza a fluidez de um fluido. É representada pelo símbolo μ , com unidades no sistema internacional em Pa.s. Já a viscosidade cinemática é definida pela razão entre a viscosidade absoluta e a massa específica a uma mesma temperatura, representada por $\nu = \mu/\rho$, com unidade em m^2/s . A viscosidade depende de diferentes parâmetros tais como o esforço mecânico, o tempo, assim como da temperatura e outras condições ambientais (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

Sendo a viscosidade a principal propriedade física que descreve a resistência ao fluxo de um líquido, os principais fatores que afetam a sua medida são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Ao medir a viscosidade de uma substância ou mistura, é imprescindível manter a estabilidade do sistema para evitar que ocorram transformações físicas ou químicas que modifiquem a natureza do líquido ou alterem a sua composição (ADÃO et al., 2005).

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura e a experiência tem mostrado que a viscosidade é altamente influenciada por mudanças na temperatura. O aumento da viscosidade das frações de petróleo ocorre com a diminuição nos seus °API, sendo que para petróleos pesados e resíduos (<10 °API) essa variação é mais acentuada. Uma vez que a viscosidade é um parâmetro dependente da temperatura, seus valores devem ser reportados junto com suas temperaturas específicas (RIAZI, 2005).

A reologia é a ciência da deformação e do fluxo da matéria e é um ramo da física relacionada com a mecânica dos corpos deformáveis. Portanto, ela permite o estudo de como a matéria se deforma ou escoar, quando está submetida a esforços originados por forças externas. Neste contexto, considerando que a matéria pode ser classificada como sólida, líquida e gasosa, a deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração de seu volume, tamanho e forma, enquanto o escoamento de um fluido, líquido ou gás, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função das forças ou tensões aplicadas (MACHADO, 2002).

Por meio da reologia, podem-se diferenciar os materiais como Newtonianos e não-Newtonianos. Os materiais de tipo Newtoniano se caracterizam por ter uma viscosidade que depende da temperatura, mas é independente da taxa de cisalhamento. No escoamento de um fluido Newtoniano, existe uma proporcionalidade entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Já a viscosidade dos materiais de tipo não-Newtonianos é dependente da taxa de cisalhamento. Para muitos materiais não-Newtonianos, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, o qual confere ao material a característica de pseudo-plástico (THERMO SCIENTIFIC, 2007).

Na indústria de petróleo, os conhecimentos básicos de reologia auxiliam na análise do comportamento reológico dos diversos fluidos empregados nas etapas de perfuração e produção de poços, transporte e refino do petróleo. Entre outras aplicações, a definição dos parâmetros reológicos permite que se estimem as perdas de pressão por fricção, também denominada de perdas de carga, a capacidade de transporte e sustentação de sólidos, além de especificar e qualificar fluidos, petróleos e derivados (MACHADO, 2002).

2.4.4. Massa Molar

A massa molar de uma fração de petróleo é uma importante propriedade a ser determinada na mistura, por ser indicativa tanto do tamanho das moléculas constitutivas como da estrutura das mesmas. (RIAZI, 2005). Em geral, a massa molar das frações de petróleo não é registrada dentro do grupo de propriedades básicas de caracterização. Isto se deve à complexidade deste tipo de amostras e a sensibilidade dos métodos de medição (por exemplo, à temperatura e ao poder de dissociação do solvente), que diminuem a precisão dos resultados (ZUÑIGA LIÑAN, 2009). Entretanto, observa-se que a incerteza experimental nos resultados de massa molar é menor que os erros associados aos métodos para estimar esta propriedade (RIAZI, 2005).

Uma vez que as frações de petróleo são uma mistura de compostos hidrocarbonetos, a massa molar é definida como um valor médio chamado massa molar média numérica ou simplesmente massa molar da mistura, que é calculada pela Equação 2.5, onde x_i e M_i são a fração molar e massa molar exatas do componente i , respectivamente (RIAZI, 2005). O conhecimento da massa molar da mistura requer a composição exata de todos os componentes presentes na mistura. Para as frações de petróleo, essa composição exata não é conhecida, devido ao grande número de componentes presentes na mistura. Assim, determinações experimentais da massa molar da mistura são necessárias ao invés do conhecimento da composição exata de todos os componentes.

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (2.5)$$

A massa molar é um dos principais parâmetros da caracterização coloidal, que é usada para estudar a dispersão das frações pesadas como macromoléculas em um solvente. Diferentes métodos são utilizados para a determinação experimental da massa molar das frações do petróleo. SPEIGHT et al. (1985) mostraram que existem variações significantes nos valores de massa molar dependendo da técnica utilizada, já que usam diferentes teorias e diferentes condições operacionais. A Tabela 2.7

apresenta a massa molar média dos asfaltenos de alguns petróleos medida por diferentes técnicas. Em geral, o aumento da complexidade estrutural provoca o aumento da massa molar das frações pesadas de petróleo (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007).

Tabela 2.7. Massa molar dos asfaltenos utilizando diferentes técnicas (SPEIGHT et al., 1985)

Técnica	Massa Molar (g/mol)
Ultracentrifugação	300000
Pressão osmótica	80000
Ultrafiltração	80000 - 14000
Elevação de ponto de ebulição	2500 - 4000
Diminuição do ponto de congelamento	600 - 6000
Osmometria de pressão de vapor	1000 - 8000
Viscosidade	900 - 50000
Espalhamento de luz	1000 - 4000

Algumas razões explicam os diferentes resultados obtidos nas técnicas de determinação da massa molar, como a polidispersividade dos asfaltenos e associação molecular. Em solução, os asfaltenos formam uma mistura heterogênea de altas moléculas polidispersas em termos de tamanho e composição química. Para cada sistema polidisperso, diferentes massas molares médias podem ser encontradas.

Além disso, os compostos asfaltênicos podem se associar e formar agregados. O tipo do agregado formado depende das condições operacionais. Geralmente, um aumento na temperatura operacional induz a dissociação dos agregados acarretando na diminuição da massa molar. Similarmente, a massa molar tende a diminuir com o poder de dissociação do solvente (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). Assim, é muito importante que os valores experimentais de massa molar sejam reportados acompanhados do tipo de técnica e condições experimentais utilizadas.

2.4.5. Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

Uma das técnicas mais usadas para facilitar a identificação da composição química e caracterizar petróleos pesados é o método SARA, em que o petróleo é fracionado por precipitação seletiva (para os asfaltenos) e/ou técnicas cromatográficas em quatro classes de componentes: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. Esta técnica separa as frações baseada em sua polaridade usando diferentes

técnicas cromatográficas e diferentes eluentes, fornecendo as frações associadas com saturados, compostos aromáticos, resinas e asfaltenos na sequência de polaridade crescente.

Das quatro classes de compostos identificados, os saturados são facilmente distinguíveis do resto dos componentes na mistura devido à ausência de ligações π entre os constituintes dessa classe. O que sobra no petróleo pesado é composto por aromáticos e componentes heteroatômicos de vários graus de condensação, substituição alquílica e funcionalização. As resinas são mais ricas em heteroátomos e tem uma concentração maior de carbonos aromáticos, enquanto os asfaltenos são as frações de maior massa molar e que contém a maioria dos compostos polares (CARDENAS CONCHA, 2010).

As frações saturadas consistem de componentes apolares incluindo hidrocarbonetos lineares, ramificados e cíclicos. Os aromáticos, que apresentam um ou mais anéis aromáticos, são mais polarizados do que os saturados. As duas frações restantes, resinas e asfaltenos, possuem componentes polares e a diferença entre os dois é que os asfaltenos são insolúveis em heptano (ou pentano), enquanto as resinas são miscíveis nesses solventes. Esse sistema de classificação é usual, uma vez que possibilita a identificação dos petróleos com potencial de ter problemas relacionados aos asfaltenos (FAN E BUCKLEY, 2002).

2.4.6. Análise Elementar

A análise elementar fornece informações sobre os elementos presentes no petróleo e suas frações, como já mostrados na Tabela 2.1, sendo a relação atômica entre Hidrogênio e Carbono (H/C) e a quantidade de enxofre das amostras as propriedades mais valiosas dessa análise, já que são indicativos da qualidade do petróleo. Frações com alto teor de hidrogênio e baixo teor de carbono possuem maior valor de mercado, enquanto altos teores de enxofre nos petróleos requerem maior custo de processamento e são menos desejados.

Com o aumento do ponto de ebulição ou a diminuição do °API das frações, a concentração de enxofre (S), nitrogênio (N) e constituintes metálicos tendem a crescer, e o valor da relação H/C a diminuir, significando uma redução na qualidade do petróleo (RIAZI, 2005). A Tabela 2.8 mostra a composição elementar de dois petróleos e seus cortes, apresentada por ALTGELT e BODUSZYNSKI (1994). Observa-se que as frações com maiores pontos de ebulição, ou seja, as frações mais pesadas e de menor valor comercial, apresentam menores valores de relação H/C.

O conhecimento da composição de qualquer matéria-prima pode levar a compreensão dos aspectos químicos no processamento da mesma. Porém, o processamento não é só conhecer a composição elementar da matéria-prima, e sim também a compreensão das propriedades básicas que

estão relacionadas à composição química ou física do material. É difícil entender inicialmente a química do processo de várias misturas de petróleo pelos valores de composição elementar sozinho, mas, a partir desses dados, pode-se supor que a maior diferença entre um petróleo pesado e um convencional é a relação H/C. Essa propriedade indica que um petróleo pesado (tendo menor H/C e maior caráter aromático) irá requerer maiores esforços no seu processamento do que um petróleo mais leve (SPEIGHT, 2006).

Tabela 2.8. Composição elementar de dois petróleos e seus cortes (ALTGELT e BODUSZYNSKI, 1994)

Amostra	C (%)	H (%)	S (%)	H/C
Árabe pesado				
Petróleo cru	84,5	12,5	2,8	1,78
Nafta pesada (150 – 204 °C)	84,5	14,4	0,11	2,04
Querosene (204 – 260 °C)	84,4	14,1	0,46	2,00
Gasóleo Atmosférico (260 – 350 °C)	84,4	13,1	1,5	1,86
Gasóleo de Vácuo (350 – 540 °C)	84,6	12,2	3,1	1,73
Resíduo de Vácuo (550 °C+)	83,5	10,9	5,5	1,57
Norte Alasca				
Petróleo cru	N.D.*	12,3	1,47	1,72
Nafta pesada (150 – 204 °C)	86,3	13,7	0,03	1,90
Querosene (204 – 260 °C)	86,5	13,2	0,11	1,83
Gasóleo Atmosférico (260 – 350 °C)	86,0	12,8	0,55	1,79
Gasóleo de Vácuo (350 – 540 °C)	85,6	11,7	1,45	1,64
Resíduo de Vácuo (550 °C+)	85,6	10,5	2,77	1,47

* N.D.: Informação não disponível

2.5. Destilação Molecular

A destilação molecular (DM), ou destilação de passo curto (*short-path-distillation*) como também é conhecida, é geralmente considerada como método seguro para separar e purificar compostos termicamente sensíveis e substâncias com baixa volatilidade. Comparada com as destilações convencionais, o processo contém as seguintes características: baixa temperatura operacional devido ao alto vácuo (10^{-4} a 10^{-2} mmHg), baixo tempo de residência (da ordem de poucos segundos a 1 minuto) e alta taxa de evaporação ($20 - 40 \text{ g/m}^2\text{s}$) (HU et al., 2013). No processo, o material é exposto rapidamente

a temperatura de operação e o pequeno tempo de residência do líquido é garantido pela distribuição do material como um fino filme uniforme na parede do evaporador.

No destilador molecular, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Normalmente, o valor do livre percurso médio é da ordem de 2 a 5 cm para pressões de processo de 10^{-3} mmHg, ou seja, valores próximos à média da distância entre o evaporador e o condensador, exigência para que a destilação ocorra eficientemente (HOLLÓ et al., 1971). 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. Com estas condições de operação, praticamente o retorno das moléculas da fase vapor até a fase líquida não ocorre e, portanto, não existe equilíbrio de fases como nos processos de destilação convencionais (HICKMAN, 1943).

Devido ao uso de pressões reduzidas (alto vácuo), no processo de DM utilizam-se temperaturas mais brandas na separação do que as dos processos convencionais de destilação e evaporação, o que reduz o problema de decomposição térmica dos compostos. Além disso, as baixas pressões são responsáveis por eliminar a oxidação que pode ocorrer na presença de ar (BURROWS, 1960).

O atual interesse no processo está aumentando devido as suas vantagens e aplicabilidades em diversos ramos da indústria para a separação, purificação e concentração de substâncias de alto valor agregado, com moléculas complexas e termicamente sensíveis (TOVAR et al., 2011.a). Além disso, o processo tem vantagens em relação a outras técnicas que usam solventes como agentes de separação, pois problemas com toxicidade do material podem ser evitados (LUTISAN et al., 2002).

No processo de destilação molecular, a mistura é alimentada em um destilador que possui um evaporador com um condensador interno. Este evaporador opera sob alto vácuo e fornece o calor necessário para que parte das moléculas alimentadas se volatilize. As moléculas que se volatilizaram migram para o condensador, tornam a se liquefazer e são retiradas do equipamento. Logo, este processo origina duas correntes efluentes que são retiradas do processo. Uma constituída de material que não se volatilizou, chamada de resíduo, e outra formada pelas moléculas que se volatilizaram durante o processo, chamada de destilado (MARTINS, 2006).

As duas configurações básicas de unidades de destilação molecular que usam uma rápida exposição do material no evaporador são o de filme descendente (Figura 2.2) e o centrífugo (Figura 2.3). Os destiladores moleculares de filme descendente utilizam a força da gravidade para promoverem a

formação do filme líquido sobre a superfície do evaporador cilíndrico, geralmente com agitadores responsáveis pela distribuição uniforme do filme sobre toda a superfície do evaporador. Quando há a presença destes agitadores em destiladores de filme descendente, alguns autores preferem utilizar o termo “destiladores de filme agitado”. Já os destiladores moleculares centrífugos utilizam a força centrífuga para promoverem a distribuição do filme líquido sobre o evaporador, que possui forma cônica. Desse modo, o filme é formado, distribuído e renovado mediante força centrífuga, diferentemente da força gravitacional aplicada ao destilador molecular de filme descendente. No entanto, ambos os modelos têm como princípio de separação o alto vácuo e a formação de um filme líquido sobre a superfície do evaporador (FREGOLENTE, 2006).

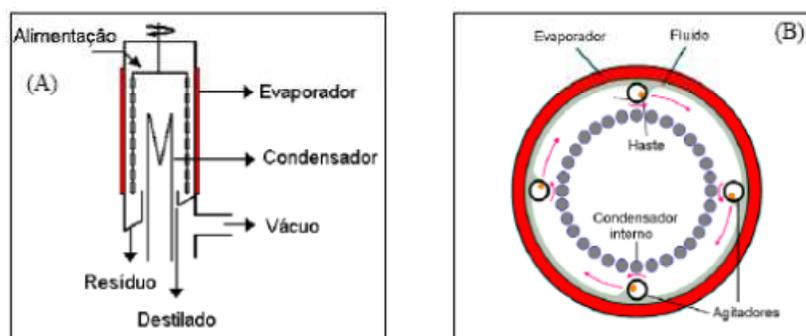


Figura 2.2. Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado: Vista lateral (A) e superior (B) (MARTINS, 2006).

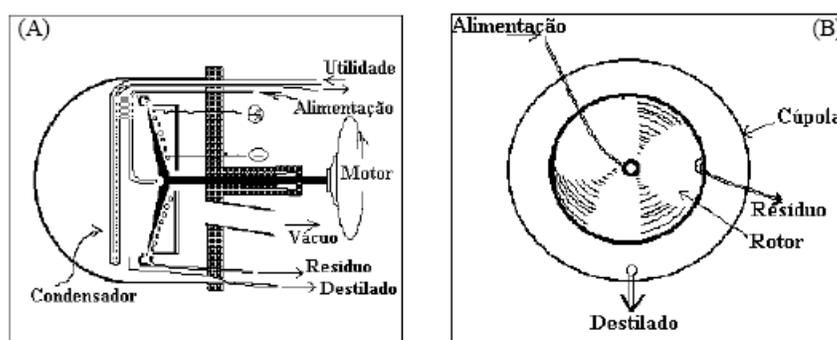


Figura 2.3. Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (BATISTELLA, 1996).

Segundo ZUÑIGA LIÑAN et al. (2012), a separação dos componentes da mistura no destilador molecular ocorre em alguns estágios básicos:

- Destilação da mistura a partir da superfície do filme.
- Transporte das moléculas evaporadas no espaço entre a superfície de evaporação e a superfície de condensação.
- Condensação das moléculas evaporadas.

2.5.1. Aplicações da Destilação Molecular

A teoria e os métodos da destilação molecular para separação e purificação de vários materiais têm sido investigados e reportados por muitos pesquisadores datam desde o início do século XX. No trabalho de LANGMUIR (1913) apud BATISTELLA (1996) foi predita a taxa de evaporação sob alto vácuo e em BURCH (1928) apud BATISTELLA (1996) foram realizados estudos de laboratório purificando resíduos de petróleo não destiláveis de alta massa molar (óleos de Apiezon). Entre 1920 e 1940 a técnica apresentou uma revolucionária evolução, já que matérias-primas consideradas “não destiláveis”, como óleos naturais, gorduras e ceras, puderam ser destilados utilizando-se o processo de DM.

Segundo HICKMAN (1943), a evolução industrial dos destiladores moleculares se iniciou depois da construção, em seu próprio laboratório, de um dispositivo de evaporação de filme descendente em 1930, usado para a recuperação das vitaminas D e A, a partir de óleos de peixes. A partir dessa época a DM foi focada na separação e purificação de materiais de grande valor comercial, que dificilmente eram destilados por possuírem altas massas molares. O primeiro equipamento de destilação molecular usado para fazer a separação de resíduos pesados de petróleo foi projetado por BURCH (1928) na metade dos anos 20. O equipamento foi desenvolvido nos laboratórios da American Petroleum Company, e mesmo que não exista um registro do uso do equipamento para fins industriais, a indústria do petróleo teve aqui sua primeira aproximação à técnica (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

Em TOVAR (2008) foram apresentadas as principais contribuições dos trabalhos realizados por pesquisadores utilizando-se o processo em estudo. No Brasil, o grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP tem utilizado com sucesso a técnica de destilação molecular em distintas áreas, resumidas a seguir:

- Foram apresentadas modelagens matemáticas e simulações (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1996.a), análises de sensibilidade paramétrica da DM (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1996.b) e análise comparativa enfatizando características particulares (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1996.c) para os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo;

- Em BATISTELLA e WOLF MACIEL (1997) e BATISTELLA e WOLF MACIEL (1998) foram mostradas a aplicação da DM para a obtenção e concentração, respectivamente, de carotenos a partir do óleo de palma. Já em BATISTELLA et al. (2000) foram realizados estudos envolvendo modelagem e simulações do processo de DM e desenvolvimento de um simulador sob condições de não-idealidade de fase vapor;
- A produção e concentração de monoglicerídeos e diglicerídeos utilizando a DM foram mostradas em FREGOLENTE et al. (2006), FREGOLENTE et al. (2007) e FREGOLENTE et al. (2010);
- Foi utilizado o processo de DM de filme para concentrar tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleo de soja (MARTINS, 2006 e MORAES et al. 2006).
- A purificação e concentração de óleos essenciais por DM foram mostradas em TOVAR (2008), TOVAR et al. (2010) e TOVAR et al. (2011.a). Em MARTINS et al. (2012) apresentou-se a avaliação para a concentração de Metilchavicol a partir do óleo essencial de Manjerição utilizando-se a DM.
- A utilização da destilação molecular para fracionar e caracterizar resíduos atmosféricos e de vácuo foram estudadas por autores do mesmo grupo de pesquisa e algumas das contribuições dos trabalhos estão apresentadas na Tabela 2.9.

Os desenvolvimentos da destilação molecular para a caracterização de resíduos de petróleo realizados pelo grupo de pesquisa do VALPET/LDPS/FEQ/UNICAMP tem representado um considerável avanço na metodologia de análise dessas frações, pois permitiram caracterizar de uma forma mais completa o petróleo, com melhor aproveitamento e ganhos na qualidade do produto final. Com todos estes trabalhos desenvolvidos nos laboratórios coordenados pelos Profs. Drs. Maria Regina Wolf Maciel e Rubens Maciel Filho foram desenvolvidos equipamentos de destilação molecular, produtos na área de biocombustíveis e processos utilizando a mesma técnica, de maneira que grande avanço foi dado nesta área nos últimos anos.

Tabela 2.9. Contribuições no desenvolvimento da destilação molecular de resíduos de petróleo pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP

Referência	Contribuição
TOVAR et al., 2012.a	Desenvolveram um estudo experimental e computacional para determinar as condições operacionais ideais da destilação molecular centrífuga na separação de resíduos de petróleo.
TOVAR et al., 2012.b	Estimaram as propriedades físico-químicas de resíduos de petróleo por correlações e compararam com resultados experimentais para utilização na modelagem e simulação do processo de destilação molecular reativa.
ZUÑIGA LIÑAN et al., 2012	Desenvolveram a modelagem e simulação do processo de destilação molecular de filme descendente na separar resíduos de petróleo e formularam equações para caracterização dos resíduos de petróleo.
TOVAR et al., 2011.b	Analysaram a cinética do processo de craqueamento de resíduos de petróleo em diferentes concentrações de catalisador no destilador molecular centrífugo para uso na simulação e modelagem do processo.
ZUÑIGA LIÑAN et al., 2011	Desenvolveram uma correlação para predizer a massa molar de resíduos e cortes de petróleo, que apresentou boa concordância entre os valores preditos e os valores experimentais da destilação molecular.
ROCHA et al., 2011	Estenderam a curva PEV para dois resíduos de petróleo utilizando dados operacionais do protótipo de destilador molecular de filme descendente.
ZUÑIGA LIÑAN et al., 2010	Determinaram propriedades físico-químicas de cortes da destilação molecular e mostraram que o processo foi capaz de melhorar o rendimento do destilado.
ROCHA, et al., 2010	Avaliaram as variáveis significativas do protótipo de destilador molecular no fracionamento de resíduo de petróleo, verificando a alta influência da temperatura de destilação no rendimento da destilação.
WINTER et al., 2009	Detalharam o design, construção e estudos no destilador molecular reativo, mostrando que o equipamento promove o craqueamento e a conversão de resíduos de petróleo em frações mais leves.
BALLESTEROS HERNANDEZ et al., 2008	Apresentaram a variação do calor específico de frações de petróleos obtidas no destilador molecular de filme descendente para utilização em modelagem e simulação do processo.
SBAITE, et al., 2006	Apresentaram o desenvolvimento do método para a extensão da curva PEV e mostraram a curva PEV estendida de petróleos com precisão e continuidade com a curva padrão.
BATISTELLA et al., 2005	Desenvolveram uma correlação a partir de dados da destilação molecular filme descendente para a extensão da curva PEV de petróleos.

2.5.1.1. Utilização da Destilação Molecular para Extensão da Curva PEV

A necessidade de se estender a curva PEV acima de 565 °C (máxima temperatura atingida pelos métodos convencionais) incentivou o início dos estudos do grupo de pesquisa de petróleo do LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP, em parceria com o CENPES/PETROBRAS. Sendo demonstrada a robustez do processo de destilação molecular para separar produtos de elevada massa molar e termicamente sensíveis (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1998), decidiu-se aplicar o processo a resíduos de petróleos. Assim, problemas de craqueamento térmico dessas amostras de alto ponto de ebulição puderam ser evitados e foi elaborada uma metodologia para estender a curva PEV (SANTOS, 2005).

A conversão das temperaturas das frações obtidas nas destilações convencionais para a pressão atmosférica é efetuada por meio da equação derivada por Maxwell e Bonnell (ASTM D1160, 2012), conhecida como equação ASTM D1160. Porém, essa correlação é aplicada para sistemas onde ocorrem equilíbrios de fases. Como na destilação molecular não há essencialmente um equilíbrio de fases (processo de não equilíbrio), uma nova correlação (Equação 2.6) foi desenvolvida para conversão das temperaturas operacionais do destilador molecular para TAE e, conseqüentemente, extensão da curva PEV.

$$TAE = 456,4 + 0,1667 \cdot T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \cdot T_{DM}^3 \quad (2.6)$$

onde TAE = Temperatura atmosférica equivalente (°C) e T_{DM} = Temperatura de operação do destilador molecular, também chamada de temperatura de destilação ou temperatura do evaporador (°C).

A metodologia utilizada para o desenvolvimento da correlação está apresentada em SANTOS (2005), que envolveu o uso de técnicas de treinamento de dados e, também, a técnica de destilação simulada para converter os dados de temperatura da destilação molecular em TAE. A Figura 2.4 mostra o procedimento utilizado para extensão da curva PEV a partir da correlação desenvolvida. Os dados operacionais da destilação molecular, representados na curva como “Pontos da Destilação Molecular”, foram correlacionados com a equação matemática apresentada de forma a integrar a curva PEV obtida pelas metodologias ASTM (procedimento convencional) (SANTOS, 2005).

A correlação foi chamada de correlação FRAMOL, mas atualmente é mais conhecida como DESTMOL. Com a conversão dos dados operacionais do destilador molecular foi possível estender a curva PEV (Figura 2.4) até valores próximos a 700°C, com ótima continuidade e substancial coincidência

com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas metodologias ASTM. Além disso, a DM proporcionou um melhor aproveitamento do petróleo cru (ganhos em rendimento), pois obteve-se fração de destilado (gasóleo) a partir de um resíduo de petróleo (SANTOS, 2005).

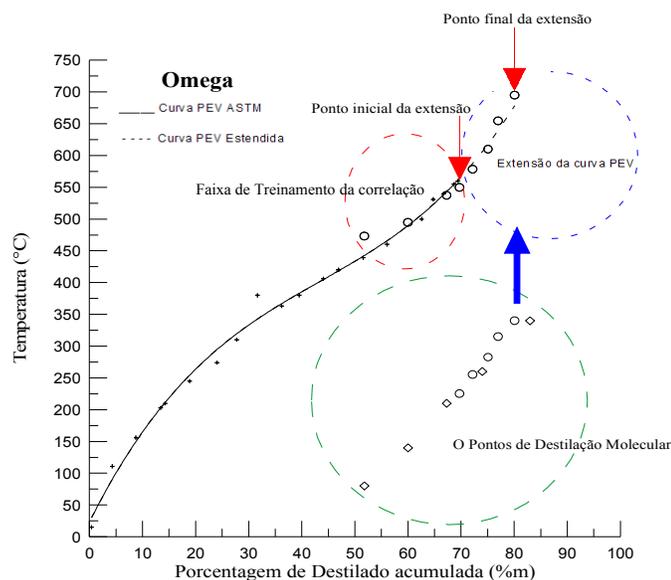


Figura 2.4. Curvas PEV ASTM determinada para petróleo Omega e sua extensão (SANTOS, 2005).

Além da destilação molecular ter se mostrado adequada para a extensão da curva PEV, o processo apresenta algumas vantagens de não necessitar de uma preliminar desasfaltação do resíduo antes de ser analisado e produz cortes e resíduos sem o risco de degradação térmica (uso de temperaturas mais brandas) que podem ser caracterizados. ZUÑIGA LIÑAN et al. (2010) mostraram que os cortes obtidos no processo apresentaram menores massas específicas e viscosidades do que os resíduos atmosféricos utilizados como matérias-primas. Por outro lado, os resíduos da destilação molecular apresentaram características adequadas para cimento asfáltico de petróleo, devido às adequadas propriedades de viscosidade, resistência à deformação permanente e dureza (SANTOS, 2005).

2.6. Conclusões do Capítulo

O capítulo apresentou os conceitos fundamentais relacionados à composição, características e principais propriedades do petróleo. Além disso, foram mostradas as definições do processo de destilação molecular, suas aplicações e os estudos abordando a aplicação da destilação molecular na separação de frações de petróleo.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas, os equipamentos e as metodologias utilizadas para a execução dos experimentos referentes aos objetivos desta tese.

3.1. Matérias-primas

Os resíduos de petróleo submetidos à destilação molecular foram fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS. As matérias-primas foram obtidas pelas destilações convencionais dos petróleos com nomes fantasias “A”, “B” e “C”, resultando em 3 resíduos atmosféricos (RA-A, RA-B e RA-C) e um resíduo de vácuo (RV-C).

Os RAT, como já mencionado, são os materiais de fundo da coluna de destilação atmosférica dos petróleos “A”, “B” e “C”, que apresentam uma temperatura atmosférica equivalente (TAE) de 400 °C+ (ASTM D2892, 2005). Seguindo a norma padronizada ASTM D5236 (2003), o RA-C 400 °C+ foi alimentado na coluna de vácuo e o produto de fundo desta destilação, que possui uma TAE de 550 °C+ resultou no resíduo de vácuo RV-C. A nomenclatura dos resíduos de petróleo vem acompanhada com o símbolo “+”, indicando que somente hidrocarbonetos pesados com pontos de ebulição acima de 400 °C, para os RAT, e acima de 550 °C, para RV (resíduo de vácuo), estão ali presentes.

Tabela 3.1. °API e densidade relativa dos petróleos e resíduos

Propriedades	Petróleo	RA-A	Petróleo	RA-B	Petróleo	RA-C	RV-C
	“A”	400 °C+	“B”	400 °C+	“C”	400 °C+	550 °C+
°API ¹	20,0	12,9	22,4	11,9	33,7	14,7	5,9
Densidade relativa (a 20/4 °C) ¹	0,9299	0,9763	0,9157	0,9830	0,8525	0,9640	1,0260

(¹)Método ASTM D1298 (2005)

A Tabela 3.1 mostra o °API e a densidade relativa dos petróleos crus “A”, “B” e “C” e de seus resíduos. Estes valores foram fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS que determinaram a densidade relativa dos resíduos de petróleo seguindo a norma ASTM D1298 (2005). De acordo com a classificação do petróleo por °API sugerido pela PETROBRAS-offshore, apresentada na Tabela 2.2, os petróleos “A” e “B” são considerados médios e o petróleo “C” leve. Observa-se na que as densidades relativas dos

resíduos são maiores do que as dos petróleos, já que se tratam de resíduos das etapas de destilação atmosférica e de vácuo.

Visto que o grau API tem uma relação inversa com a densidade, os valores desta propriedade nos resíduos diminuiram em relação aos petróleos crus. Pode-se dizer que o RV-C possui características mais fortes de aromáticos por ser o que possui menor °API (RIAZI, 2005). Entre os resíduos atmosféricos, embora a diferença seja pequena, o RA-B é o mais pesado, pois possui o maior grau API.

3.2. Protótipo Nacional de Destilador Molecular

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), o Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA) e o Laboratório de Valoração de Petróleos (VALPET) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, possuem equipamentos de destilação molecular, que têm sido utilizados nos trabalhos do grupo. O primeiro destilador molecular de filme descendente adquirido foi o importado da UIC GmbH para estudos voltados à purificação de óleos minerais e misturas simples, porém, por meio de pesquisas desenvolvidas inicialmente por SANTOS (2005) o equipamento começou a ser utilizado para separação de lubrificantes e resíduos de petróleo.

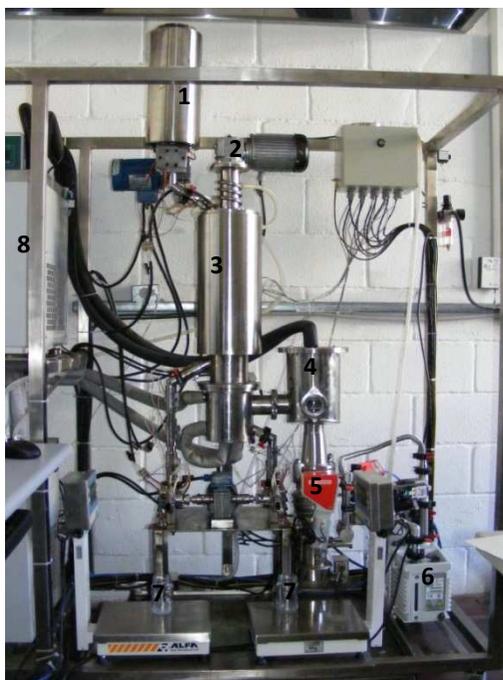


Figura 3.1. Vista parcial do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP. 1 – Alimentação; 2 – Bomba de agitação; 3 – Evaporador; 4 – *Trap* da bomba de vácuo; 5 – Bomba difusora; 6 – Bomba mecânica; 7 – Balanças; 8 – Banho do condensador.

O grupo de pesquisa desenvolveu e construiu um protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente (Figura 3.1), que apresenta facilidade operacional, controle preciso das variáveis do processo por ser automatizado e possui sistemas especiais de aquecimento das linhas de saída do produto para evitar a solidificação e facilitar o escoamento. São alcançadas temperaturas de até 400 °C no evaporador, possibilitando elevada taxa de destilação. Além disso, por ser um equipamento nacional, a introdução de novos recursos e a manutenção do equipamento são rápidas, fáceis e baratas (ROCHA et al., 2008). Facilitou-se, com isto, a operacionalização no processamento de amostras pesadas como: não entupimento das linhas de saída do destilador por controle em seu aquecimento, número não limitado de corridas experimentais depois de estabelecido o vácuo, adequada capacidade volumétrica, facilidade de manutenção e de atualização ou ajustes operacionais.

As características do equipamento foram apresentadas em ROCHA (2009) e algumas delas são descritas a seguir. O modelo do destilador molecular de filme descendente é o de filme agitado, que apresenta excelente espalhamento da amostra sobre o evaporador. Todo o projeto do equipamento é constituído em aço inoxidável, com sistemas de vedação resistentes as temperaturas mais altas. Possui, também, elevado nível de automação, incluindo-se supervisórios e sistemas térmicos para evitar as dificuldades operacionais nos estudos com petróleos pesados. Sua capacidade operacional de aproximadamente 5 kg/h possibilita seu uso em desenvolvimento e otimização de estudos envolvendo a caracterização de frações pesadas de petróleo (ROCHA, et al., 2011).

O sistema de alimentação contém um reservatório de 4 L que comporta normalmente um galão de petróleo (3,6 litros) e sistema de aquecimento independente por resistência elétrica. Seu posicionamento foi determinado buscando uma máxima aproximação do ponto de alimentação em relação ao evaporador no equipamento, a fim de evitar que resíduos de petróleo se solidifiquem ao entrar no evaporador (ROCHA, 2009).

O evaporador do destilador molecular é composto por um sistema de espalhamento homogêneo de líquido em toda a superfície de evaporação, formando uma camada homogênea, cuja espessura é menor do que 1 mm e a renovação deste filme é feito por meio de roletes. Este sistema é suportado num dispositivo de agitação concêntrico ao evaporador, sendo composto por hastes de espalhamento. Com esta configuração, são permitidas rotações da ordem de 300 rpm (ROCHA, 2009).

O evaporador é aquecido por um sistema elétrico multipartido, com controle homogêneo da temperatura por toda sua superfície, que possibilita altas taxas de destilado altas temperaturas operacionais. Quando estuda-se resíduos de petróleo, que geralmente apresentam frações pesadas da ordem de 30% ou mais, níveis de temperaturas mais altas são requeridas.

O condensador contém tubos dispostos longitudinalmente, próximos um dos outros e estrategicamente orientados na saída da linha de vácuo, o que implica em boa eficiência de condensação e boa recuperação dos vapores no sistema. Assim, minimizam-se os efeitos de arraste e migração de voláteis ao sistema de geração de vácuo. Devido à área de troca térmica do condensador e a mínima distância entre o evaporador e o condensador, os níveis de pressão compatíveis com a destilação molecular, da ordem de 10^{-3} mmHg, são rapidamente atingidos.

O sistema de retirada de produtos do destilador contempla as correntes de destilado (chamada de corte na indústria petrolífera) e de resíduo. Tanto na corrente de destilado quanto na corrente de resíduo, as tubulações de interligação entre o destilador e as bombas estão numa distância mínima e são de fácil desmontagem para proceder com a manutenção e a limpeza das mesmas. Como a corrente de resíduo possui alto ponto de solidificação, a linha de retirada apresenta aquecimento em toda a sua extensão, sendo que o mesmo recurso está disponível para a corrente de destilado. Em ambos os sistemas, a entrada de ar no equipamento durante a operação é impedida com a utilização de válvulas.

Todos os sistemas descritos anteriormente são interligados e cooperam para o alto vácuo, sendo o sistema de geração de vácuo composto por duas bombas de vácuo. Primeiramente é utilizada uma bomba mecânica, que permite pressões da ordem de 10^{-1} mmHg. O segundo estágio é composto por uma bomba difusora responsável por proporcionar o vácuo final do sistema, da ordem de 10^{-3} mmHg. O *trap* de proteção é do tipo Liebig com fluxo de fluido frio (monoetilenoglicol) internamente às serpentinas, capaz de reter os vapores de processo que possivelmente migrariam para as bombas de vácuo.

O funcionamento total do equipamento está sob o comando de um software, dimensionado especialmente para supervisionar o processo de destilação que é totalmente programável e automatizado. Na Figura 3.2 é mostrada uma imagem do software de controle e supervisão do destilador molecular (ROCHA, 2009).

Os quatro resíduos de petróleo foram fracionados no protótipo de destilador molecular, sendo o princípio de operação do equipamento resumido a seguir. Antes de iniciar os experimentos selecionam-se as condições de operação do destilador molecular, levando em conta as características da amostra e planejamentos experimentais (descritos no tópico seguinte). Definidas as temperaturas de alimentação (T_{alim}), do condensador (T_{cond}), de destilação (T_{DM}) e das linhas de destilado (T_{dest}) e resíduo (T_{res}), a agitação do evaporador e a vazão de alimentação dos ensaios, iniciam-se os experimentos.

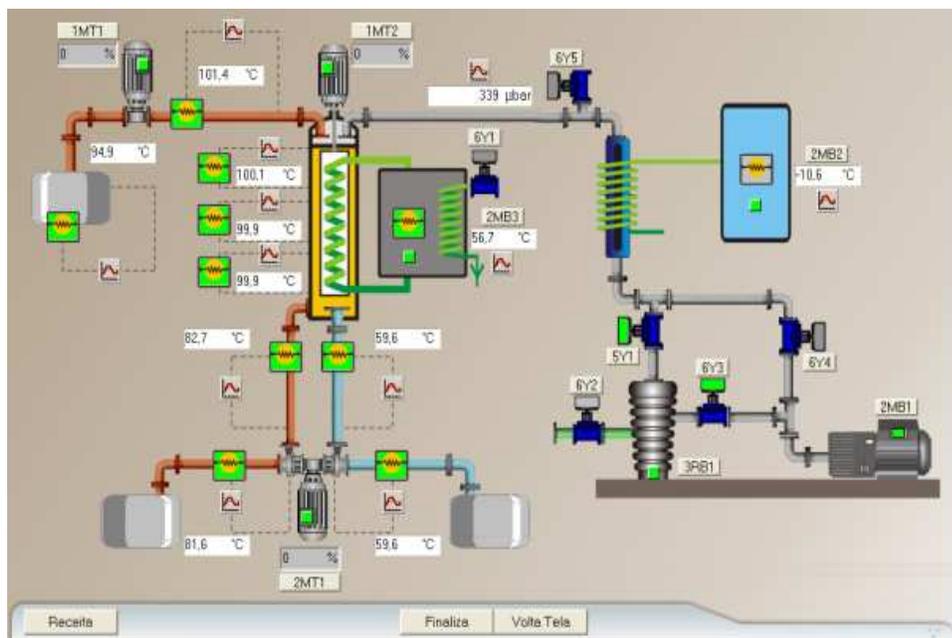


Figura 3.2. Quadro de controle do software que comanda as operações realizadas no destilador molecular.

Primeiramente, o equipamento é ligado e as condições operacionais são programadas no software do equipamento. Depois de estabilizado o sistema e atingido o alto vácuo, a matéria-prima do tanque de alimentação é succionada por uma bomba dosadora com fluxo controlado, passando por uma tubulação aquecida até atingir o evaporador. A força gravitacional distribui o líquido no evaporador que é espalhado sobre a sua superfície em uma camada fina e homogênea por meio de um sistema de agitação por rotação.

Com o filme formado e com as condições necessárias da destilação (alto vácuo, espessura muito fina do filme e o espaço adequado da destilação) é iniciada a vaporização dos componentes voláteis do a partir do filme. Uma vez formadas, as moléculas do vapor migram no espaço da destilação até a superfície de condensação, para formar o líquido condensado.

O líquido condensado e o líquido que não vaporizou do filme são succionados separadamente por bombas, passam por linhas aquecidas e, então, são coletados para serem caracterizados. As balanças acopladas ao equipamento são responsáveis por pesar as amostras e as informações do rendimento mássico da destilação são mostradas na tela de controle do destilador.

3.2.1. Definição das Condições Operacionais do Processo

3.2.1.1. Experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura

Os quatro resíduos de petróleo foram avaliados no Calorímetro Diferencial de Varredura DSC (do inglês *Differential scanning calorimeter*) 823e da Mettler Toledo (Figura 3.3) antes de serem processados no destilador molecular, com a finalidade de verificar a região de temperatura onde ocorre o craqueamento das amostras. No DSC, a determinação do fluxo de calor se faz em modo diferencial, sendo medida a sua diferença entre dois cadinhos os mais idênticos possíveis (um deles com a amostra a ser analisada e o outro com a amostra referência). As análises realizadas foram do tipo dinâmica, na qual a amostra foi submetida a um programa de temperatura com uma taxa constante de aquecimento, obtendo-se a variação do fluxo de calor como uma função da temperatura.



Figura 3.3. Foto do Calorímetro diferencial de varredura DSC 823e.

A Figura 3.4 mostra o esquema da uma célula do DSC. Segundo FALLEIRO (2009), o calor flui para a amostra e para o material de referência por meio de um disco termoeletrico de constantan aquecido. Pequenos cadinhos com a amostra e o material de referência são colocados na plataforma formada pelo disco de constantan. O calor é transferido por meio do disco para a amostra e a referência pelas panelas. O fluxo de calor diferencial para a amostra e a referência é monitorado por termopares de Chromel / Alumel, formados pela junção entre a plataforma de constantan e os discos de Chromel fixados no lado inferior da plataforma. O fluxo de calor diferencial das duas panelas é diretamente proporcional à diferença na saída das duas junções do termopar. A temperatura da amostra é estimada por meio de uma junção Chromel / Alumel sob o disco da amostra.

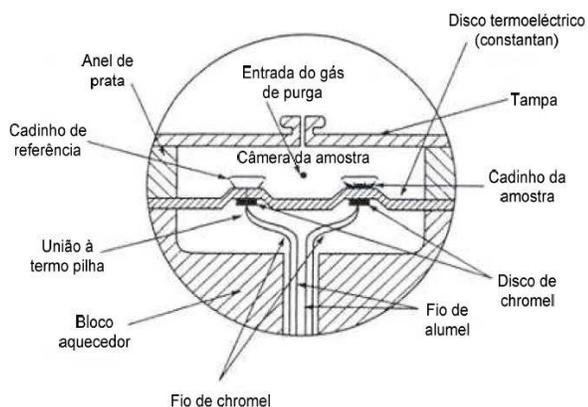


Figura 3.4. Esquema de uma célula do DSC (FALLEIRO, 2009).

Para a realização de medições, iniciam-se os experimentos com um cadinho vazio utilizando as mesmas condições de análise das amostras, sendo esta corrida chamada de branco. As amostras foram, então, pesadas (cerca de 10 mg de cada amostra) em cadinhos de alumínio de 40 μ L, que a seguir foram selados utilizando uma prensa. Foi necessário fazer dois furos com um alfinete na tampa do cadinho antes da etapa da prensagem para eliminação de possíveis voláteis durante o experimento.

Seguidamente, o cadinho com a amostra e o cadinho referência vazio foram colocados dentro do forno e programou-se o sistema de operação do DSC, utilizando o software do equipamento STARE METTLER. As amostras foram analisadas sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C/min e uma faixa de temperatura entre 60 $^{\circ}$ C e 500 $^{\circ}$ C. O software STARE METTLER forneceu as curvas de fluxo de calor e de calor específico em relação à variação da temperatura de análise para os resíduos de petróleo.

Com as curvas de fluxo de calor dos resíduos de petróleo avaliou-se a temperatura na qual a máxima taxa de calor é absorvida durante a análise por DSC. Esta temperatura é chamada de temperatura de craqueamento, representada por um pico endotérmico na curva. Determinado o intervalo de temperatura onde ocorre o craqueamento, utilizou-se no destilador molecular temperaturas operacionais inferiores à encontrada para evitar este evento térmico nas amostras.

3.2.1.2. *Planejamentos Experimentais*

Estudos preliminares do grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/UNICAMP (SANTOS, 2005; FREGOLENTE et al., 2005; WINTER et al., 2006; LOPES et al., 2007; ROCHA, 2009; ROCHA, et al., 2010; ZUÑIGA LIÑAN et al., 2012; TOVAR et al., 2012.a) mostraram o comportamento das variáveis do

processo em relação à variável resposta (rendimento da destilação) utilizando o destilador molecular. Em todos os casos, a temperatura de destilação (T_{DM}) e a vazão de alimentação são as variáveis mais significativas do processo. Porém, a análise da influência dessas variáveis na destilação de resíduos de petróleo mostra que a T_{DM} tem um efeito muito maior na resposta.

Com o objetivo de avaliar as melhores condições de operação para obter um maior rendimento de destilado dos resíduos estudados, foi feito um estudo estatístico sobre a influência das variáveis operacionais de entrada mais importantes do processo sobre o rendimento de destilado produzido. Para isso, o planejamento experimental com configuração axial ou estrela foi utilizado na destilação molecular dos resíduos de petróleo RA-A e RA-B. Esta configuração fornece uma avaliação consistente da variável resposta mediante variações lineares e quadráticas das variáveis independentes, com uma equação representativa, que pode ser utilizada em modelagens do processo de destilação molecular.

No planejamento experimental busca-se um modelo estatístico, representado por uma equação matemática, que discrimina a variável resposta em função das suas variáveis independentes para a execução de um tipo de experimento. A partir da aproximação matemática obtida, torna-se perceptível verificar a influência de uma ou mais variáveis em outra de interesse no experimento.

As variáveis independentes estudadas foram a temperatura do destilador molecular e a vazão de alimentação, pois são as que mais influenciam no rendimento da destilação (%D). O planejamento estrela consistiu em 11 experimentos com três pontos centrais e com quatro pontos axiais correspondente ao mínimo e ao máximo valor das variáveis independentes. Os resultados do experimento foram inseridos no programa Statistica Release 7.0 (2004), que geraram tabelas e gráficos necessários para avaliação das variáveis estudadas no destilador.

Os limites inferior e superior das variáveis independentes em estudo foram definidos de acordo com: experimentos iniciais no destilador molecular com cada amostra processada; experimentos no DSC; limites operacionais do equipamento; e trabalhos anteriores no destilador molecular. Para a vazão de alimentação foi escolhido o intervalo de 500 a 1000 g/h, uma vez que, por experiência de pesquisas relacionadas já realizadas no laboratório, pôde-se verificar que uma vazão de fluxo mais baixa permite um maior tempo de permanência da alimentação do evaporador, favorecendo a separação. Para a T_{DM} , o limite inferior foi determinado em experimentos iniciais com as amostras em estudos e escolhido quando se alcançou um rendimento da destilação de, no mínimo, 10%. O limite superior foi definido em valores inferiores a temperatura de craqueamento das amostras, determinada por DSC, além do limite operacional do equipamento para as amostras em estudadas.

Tabela 3.2. Condições operacionais utilizadas na destilação molecular dos resíduos de petróleo

Variáveis ^a	RA-A 400 °C+	RA-B 400 °C+	RA-C 400 °C+	RV-C 550 °C+
T _{DM} (°C)	140 - 320	130 - 320	150 - 330	240 - 330
Vazão de alimentação (g/h)	500 - 1000	500 - 1000	750	750
T _{cond} (°C)	80	60	80	80
T _{dest} (°C)	80	60	90	90
T _{res} (°C)	100 - 150	100 - 150	100 - 150	100 - 150
Agitação Evaporador (rpm)	150	150	150	150
T _{alim} (°C)	80	90	80	90
P (mmHg)	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³	3.10 ⁻³

^a T_{DM}=temperatura do destilador molecular; T_{cond}=temperatura do condensador; T_{dest}=temperatura da linha do destilado; T_{res}= temperatura da linha do resíduo; T_{alim}=temperatura de alimentação P=pressão de vácuo

A Tabela 3.2 apresenta os valores das variáveis mantidas constantes durante a destilação e a faixa das que foram variadas para os 4 resíduos estudados. Verificado no planejamento experimental dos RA-A e RA-B que a T_{DM} possui maior influência na resposta do processo, os resíduos de petróleo RA-C e RV-C foram destilados variando-se somente esta variável, para se obter os perfis de rendimento da destilação molecular dos resíduos estudados. O valor da vazão de alimentação foi fixado em 750 g/h, que não é tão baixo a ponto de retardar o tempo de obtenção dos cortes e resíduos, e nem é tão alto a ponto de se formar um filme espesso que dificulte a transferência das moléculas evaporadas entre o evaporador e o condensador.

3.3. Rendimento da Destilação Molecular e Extensão da Curva PEV

3.3.1. Rendimento da Destilação

De acordo com a análise dos efeitos das variáveis operacionais temperatura de destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento da destilação molecular dos resíduos de petróleo RA-A e RA-B foram estabelecidas as condições de operação para gerar o perfil de variação do rendimento da destilação molecular de todos os resíduos em estudo. Estes valores já foram apresentados na Tabela 3.2, mas a diferença é que os resíduos RA-A e RA-B foram, também, destilados considerando vazão de alimentação fixa de 750 g/h para a construção da curva.

Com as condições da destilação definidas foi realizada a destilação molecular dos resíduos de petróleo variando-se a T_{DM} e se obteve as porcentagens de destilado e resíduo em cada ensaio. Os perfis de rendimento da destilação molecular foram construídos em função da %D e de T_{DM} .

3.3.2. Extensão da Curva PEV

As curvas PEV dos petróleos estudados foram construídas pelo CENPES/PETROBRAS, utilizando-se as metodologias convencionais e padronizadas de destilação já citadas, até temperaturas próximas a 565 °C. Essas curvas foram geradas a partir de dados de temperaturas atmosféricas equivalentes em relação aos rendimentos das frações em porcentagem em volume ou em porcentagem em massa do petróleo.

Para a extensão da curva PEV não existe uma equação padronizada que permita fazer a equivalência entre as temperaturas de destilação no vácuo e as temperaturas a pressão atmosférica. Com o objetivo de estender a curva PEV dos petróleos “A”, “B” e “C”, os dados operacionais da destilação molecular dos resíduos de petróleo estudados foram acrescentados às curvas fornecidas pelo CENPES/PETROBRAS. Para a extensão, os valores de temperatura da destilação molecular foram convertidos em TAE utilizando a Equação 2.2 da ASTM D1160 (aplicada a processos de equilíbrio) e a Equação 2.6 (correlação DESTMOL), proposta por SANTOS (2005). Embora a destilação molecular seja um processo de não equilíbrio, optou-se por usar a equação da ASTM D1160 para avaliar o comportamento de ambas as curvas estendidas.

3.4. Caracterização dos Cortes e Resíduos da Destilação Molecular

3.4.1. Destilação Simulada

Uma alternativa para a avaliação da qualidade da separação no destilador molecular é a utilização da destilação simulada nos cortes obtidos no processo. Por meio das análises de SimDis são obtidos os intervalos de ponto de ebulição dos cortes, sendo possível verificar o comportamento das amostras em relação à concentração de componentes de maiores pontos de ebulição conforme aumenta-se a temperatura de destilação molecular.

Após a destilação molecular dos resíduos de petróleo, os cortes foram enviados ao CENPES/PETROBRAS para serem avaliados por destilação simulada, empregando-se a metodologia ASTM D7169 (2005). Devido a problemas na utilização da técnica para resíduos pesados de petróleo, como entupimento das colunas cromatográficas, somente os cortes da DM foram analisados, já que essas

amostras estão sem os componentes mais pesados, como resinas e asfaltenos, que foram concentrados nos resíduos.

No método, um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chamas (FID - flame ionization detector) e injetor *on-column* foi utilizado. O primeiro passo para a análise de destilação simulada diz respeito à necessidade de se fazer uma corrida em branco injetando-se somente um solvente, que neste caso foi o dissulfeto de carbono. Em seguida, calibra-se o sistema com uma mistura de *n* parafinas, obtendo-se uma curva relacionando o tempo de retenção destes compostos com os seus respectivos pontos de ebulição. Para a quantificação, é necessária a injeção de um gasóleo de referência antes da injeção da amostra que se deseja analisar (ROCHA, 2008). Os tempos de retenção das espécies que eluem são transformados em temperaturas de ebulição usando a curva de calibração construída. Do ensaio são obtidas as curvas de distribuição de temperaturas de ebulição versus as porcentagens acumuladas em massa das espécies eluídas na coluna (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007).

3.4.2. SARA e Análise Elementar

A técnica de cromatografia de camada delgada acoplada a um detector de ionização de chamas consiste em um dos procedimentos analíticos mais utilizados para a determinação da composição SARA de frações pesadas de petróleo. A técnica foi utilizada pelo CENPES/PETROBRAS para separar as frações do petróleo “A” e “B” segundo a capacidade das mesmas em eluir diferentemente em solventes distintos.

A primeira etapa do método SARA consiste na desasfaltação do petróleo, ou seja, toda a fração de asfaltenos é removida, além de uma parte de resinas. Em seguida, a amostra desasfaltada é injetada em um cromatógrafo com fluido supercrítico e detecção por ionização de chama, onde o eluído é separado em saturados e aromáticos. Para determinar resinas e asfaltenos utiliza-se a cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama (CARDENAS CONCHA, 2010).

Já a análise elementar consiste a queima total dos elementos das amostras em altas temperaturas utilizando analisador elementar. Durante o processo, os átomos de carbono são reduzidos a dióxido de carbono, os átomos de hidrogênio são convertidos em água, e os átomos de nitrogênio são transformados em seus óxidos. Os óxidos de nitrogênio são depois reduzidos a nitrogênio através de uma reação de eliminação de oxigênio, em ambiente com cobre a 650 °C. A mistura dos gases é separada por cromatografia gasosa usando um detector de condutividade térmica (ZUÑIGA LIÑAN, 2009). Os ensaios de análise elementar dos cortes e resíduos obtidos da destilação molecular dos RA-A e RA-B

também foram realizados pelo CENPES/PETROBRAS, usando o Analisador Elementar, da marca Perkin Elmer modelo 2400.

3.4.3. Massa Específica e °API

A partir da observação da massa específica e do °API do petróleo, estimam-se os tipos de derivados que terão maiores possibilidades de serem produzidos no seu processamento. Por exemplo, petróleos com densidades mais baixas (maiores °API) terão maior probabilidade de produzir nafta para a indústria petroquímica pela rota eteno, QAV (querosene de aviação) de acordo com a especificação de mercado, gasóleos e resíduos com características adequadas para o processamento nas unidades de craqueamento catalítico. Por outro lado, petróleos com densidades maiores, apresentam maior probabilidade de produzir asfalto, óleos lubrificantes básicos naftênicos e naftas para unidade de reforma catalítica (WINTER, 2007).



Figura 3.5. Viscosímetro Stabinger SVM 3000.

Os cortes obtidos após a destilação molecular dos resíduos RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA- C 400 °C+ e RV-C 550 °C+ foram analisados no Viscosímetro Stabinger SVM 3000 (Figura 3.5). Seguindo a norma descrita na ASTM D7042 (2004) determinou-se simultaneamente as viscosidades dinâmicas e a massas específicas das frações de petróleo e calcularam-se os valores de suas viscosidades cinemáticas. O equipamento é constituído por dois sistemas de medição, como se observa na Figura 3.6, no qual o primeiro é formado por um par de cilindros concêntricos rotacionais coaxiais, que medem a viscosidade dinâmica da amostra, e o segundo formado por um sistema de oscilação na forma de um tubo em "U", onde é medida a massa específica da amostra (ADÃO et al., 2005).

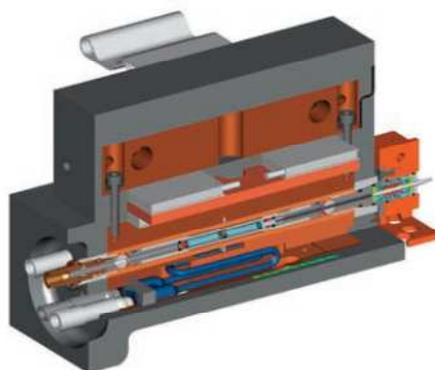


Figura 3.6. Células de medição completa do viscosímetro Stabinger SVM 3000.

Durante o ensaio, a amostra líquida é colocada no tubo de medição que gira a uma velocidade constante, e que é termostatizada por um sistema Peltier. A partir do equilíbrio entre a velocidade rotacional no cilindro interno, que está sob a influência do esforço de cisalhamento da amostra e de uma corrente produzida pelo campo magnético de rotação, a viscosidade dinâmica da amostra é determinada. Seguidamente, a amostra passa pela outra célula, também termostatizada, onde é determinada a massa específica à temperatura do ensaio. A divisão do valor da viscosidade dinâmica, pelo valor da massa específica resulta na viscosidade cinemática da amostra (ADÃO et al., 2005).

Aproximadamente 2,5 mL de cada amostra foram injetados no viscosímetro para avaliação das viscosidades dinâmicas e cinemáticas e da massa específica nas temperaturas de 60 °C, 80 °C e 100 °C. Três medições para cada temperatura do ensaio foram realizadas com o objetivo de calcular o valor médio das propriedades. Os resíduos de petróleo antes de serem processados no destilador molecular também foram avaliados nessas condições.

Além disso, o CENPES/PETROBRAS determinou o °API, seguindo a metodologia ASTM D1298 (2005), dos cortes e resíduos da DM dos resíduos RA-A e RA-B. A norma é um método padronizado para o cálculo da massa específica, densidade relativa ou °API de petróleos e produtos de petróleo utilizando um hidrômetro.

3.4.4. Viscosidade

Segundo MACHADO (2002), a viscosimetria consiste na prática experimental de medir a resposta reológica dos fluidos, considerados puramente viscosos, onde a componente elástica pode ser desprezada. Para medir as grandezas físicas, tais como velocidade angular, torque, ângulo de deflexão, tempo, etc., utilizam-se instrumentos ou equipamentos denominados viscosímetros ou reômetros. As

grandezas físicas obtidas nestes equipamentos podem ser transformadas em unidades de tensão e de taxa de cisalhamento e, conseqüentemente, de viscosidade.

As viscosidades dinâmicas e cinemáticas dos cortes obtidos após o processo de destilação molecular dos resíduos A 400 °C+, B 400 °C+, C 400 °C+ e C 550 °C+ e dos resíduos do petróleo antes do processamento foram determinadas no Viscosímetro Stabinger SVM 3000, no qual o princípio de funcionamento foi descrito no item 3.4.3, seguindo a norma ASTM D7042 (2004). Cada amostra foi avaliada nas temperaturas de 60 °C, 80 °C e 100 °C, com três medições em cada temperatura para a determinação do valor médio da propriedade.

Por serem amostras mais viscosas, não foi possível avaliar os resíduos da DM no Viscosímetro Stabinger. Logo, foi utilizado o reômetro HAAKE RheoStress 6000 pertencente LOPCA/LDPS/VALPET/UNICAMP, da marca Thermo Scientific, para a medição das viscosidades dinâmicas dos resíduos. A unidade de medição é como apresentada na Figura 3.7.

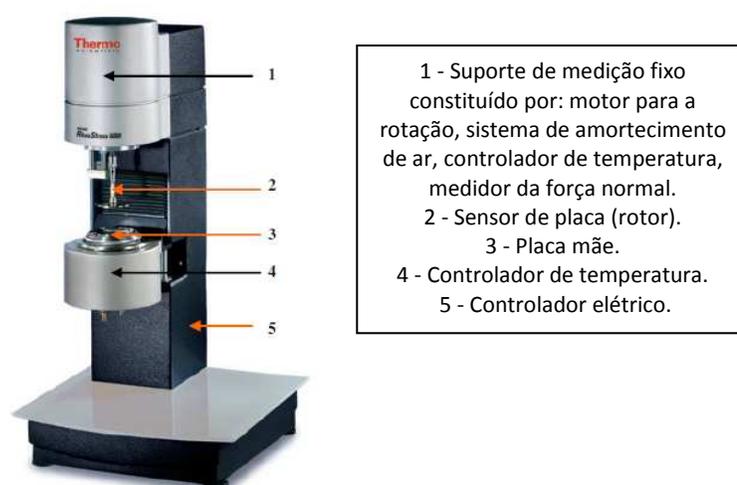


Figura 3.7. Reômetro HAAKE RheoStress 6000, para medições das viscosidades dos resíduos da destilação molecular (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

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 num amplo intervalo de taxas de cisalhamento, mas é especialmente adequado para medições a baixas taxas de cisalhamento e altas viscosidades, que são características das frações pesadas 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), onde foi possível definir a metodologia da análise (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

As análises foram realizadas na temperatura de 140 °C para os resíduos A 400 °C+, C 400 °C+ e C 550 °C+ e em 160 °C para o resíduo B 400 °C+, com variação da taxa de cisalhamento no intervalo de 0 s⁻¹ até 80 s⁻¹. As temperaturas foram selecionadas após testes prévios nas placas aquecidas do equipamento com resíduo mais pesado da DM de cada amostra, na qual a temperatura escolhida foi aquela em que a amostra atingia fluidez necessária para o início da medição. Os valores de taxa de cisalhamento utilizados foram baseados no trabalho de LOPES (2011), onde mostrou que viscosidade foi constante com a variação da taxa de cisalhamento nesse intervalo, caracterizando o fluido como Newtoniano. Em geral, para materiais altamente viscosos, é recomendado realizar determinações a baixos valores de taxa de cisalhamento, para garantir resultados mais confiáveis (REOTERM, 2009).

Os ensaios iniciaram-se com o aquecimento das placas do equipamento até a temperatura do ensaio escolhida. Em seguida, colocou-se aproximadamente 1 mL da amostra na placa, aguardou-se a mesma atingir o ponto de fluidez e a homogeneização requeridos para o início da medição e, então, aumentou-se a taxa de cisalhamento continuamente desde 0 s⁻¹ até 80 s⁻¹. O valor da viscosidade dinâmica na temperatura do teste foi determinado pelo software Regression do RheoWin 3, o qual fez o ajuste dos dados gerados de tensão versus taxa de cisalhamento, usando a equação de Newton (Equação 3.1).

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (3.1)$$

onde: τ = tensão de cisalhamento (Pa); μ = viscosidade dinâmica (Pa.s) e γ = taxa de cisalhamento (s⁻¹)

3.4.5. Massa Molar

Devido à sua simplicidade e ao seu baixo custo, a técnica de osmometria de pressão de vapor (do inglês VPO - *Vapor Pressure Osmometry*) é muito utilizada para determinação da massa molar de frações de petróleo (ACEVEDO et al., 2005). O método baseia-se nas propriedades coligativas das soluções e leva em consideração a diferença de pressão de vapor da amostra dissolvida em um solvente volátil e a pressão de vapor do solvente puro. Trata-se de uma técnica diferencial termoelétrica, uma vez que a propriedade medida é uma pequena variação na temperatura, proveniente de diferentes taxas de evaporação do solvente após o acréscimo de gotas de soluções de concentrações distintas em um termistor que se encontra em equilíbrio sob uma atmosfera saturada pelo vapor do solvente.

Normalmente, a leitura no equipamento de osmometria de pressão de vapor é obtida por meio da diferença de potencial (Δs) resultante da variação da temperatura (MOURA e RAMOS, 2009).

A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática do sistema interno da câmara do osmômetro de pressão de vapor. Para a leitura das diferenças de tensão no equipamento goteja-se uma pequena quantidade do solvente puro em um termistor e no outro goteja-se a solução com concentração conhecida da amostra diluída no mesmo solvente. Ao injetar a gota da solução em um dos termistores, ocorre uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor e a condensação do vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando quedas na temperatura e na resistência. Estas perturbações são traduzidas em tensão que podem ser lidas pelo sensor do equipamento.

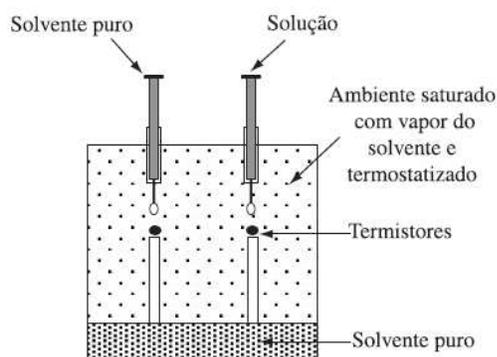


Figura 3.8. Representação esquemática simplificada do osmômetro de pressão de vapor (MOURA e RAMOS, 2009).

A VPO para determinação da massa molar é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de massa molar conhecida como referência. A massa molar é determinada pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário K_p) e a da substância que se deseja determinar a massa molar (K_a), de acordo com a Equação 3.2.

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (3.2)$$

O método de determinação das constantes utilizada foi a proposta por SABADINI et al. (1997), que propuseram a obtenção das constantes diretamente da inclinação das curvas em gráficos de tensão Δs x concentração da amostra. A constante de calibração K_p pode ser obtida por meio de soluções de

diferentes molalidades, de uma substância de massa molar conhecida, usando a Equação 3.3. Sendo m_p a molalidade da solução padrão, K_p pode ser determinado mediante análise de regressão linear, sendo este o coeficiente angular da curva $\Delta S_p \times m_p$.

$$K_p = \left(\frac{\Delta S_p}{m_p} \right)_{m_p \rightarrow 0} \quad (3.3)$$

De forma similar, pode-se determinar a diferença de tensão (ΔS_a) para soluções de concentrações C_a (em g de amostra/kg do solvente) da amostra de massa molar desconhecida. A constante K_a é obtida por uma análise de regressão linear, onde este parâmetro é o coeficiente angular da curva de $\Delta S_a \times C_a$.

Para o cálculo da massa molar média numérica (M_n) dos resíduos de petróleo RA-A 400°C+, RA-B 400°C+, RA-C 400 °C+ e RV-C 550 °C+ e de suas frações da destilação molecular foi utilizado o osmômetro de pressão de vapor da marca Knauer K-7000, apresentado na Figura 3.9, com temperatura na câmara do osmômetro mantida em 60°C. A substância padrão utilizada foi a dibenzoíla com alto teor de pureza (massa molar 210,23 g/mol marca Kodak); o solvente foi o tolueno (pureza de 99,5%, densidade 0,870 marca MERCK), por ser um bom diluente para frações de petróleo; e o padrão secundário foi o polipropileno glicol (massa molar 725 g/mol marca Sigma Aldrich) para a validação da curva de calibração.



Figura 3.9. Foto do Osmômetro de pressão de vapor.

A primeira etapa para a determinação das massas molares consistiu na construção da curva calibração da Dibenzoíla. Foram preparadas soluções com 5 concentrações diferentes de dibenzoíla em tolueno, e inseridas no osmômetro para a leitura das tensões. Cada solução foi analisada pelo menos 3

vezes por 6 minutos cada para se obter uma média das determinações de ΔS . Então, construiu-se a curva de calibração de ΔS em função da concentração de dibenzoíla e obteve-se a constante de calibração K_p por meio do coeficiente angular da curva.

Em seguida, testou-se o coeficiente obtido na determinação da massa molar do polipropileno glicol de massa molar conhecida. O procedimento para a construção da curva de tensão ΔS x concentração de polipropileno glicol em tolueno foi o mesmo da obtenção da curva de calibração.

Para medir a diferença de tensão das frações de petróleo foram preparadas cinco soluções de diferentes concentrações de cada um dos produtos da DM e, também, dos resíduos sem destilar. As amostras foram gotejadas no equipamento fornecendo a tensão ΔS (procedimento semelhante ao da construção da curva padrão) em função da concentração das amostras em tolueno. Por meio das curvas geradas, realizou-se a regressão linear dos dados e obtiveram-se os coeficientes angulares das retas (K_a). Com estes valores e o valor do K_p foram calculadas as massas molares médias para estas amostras segundo a Equação 3.2.

3.5. Conclusões do Capítulo

Os materiais e métodos utilizados para alcançar os objetivos deste trabalho foram apresentados neste capítulo, que incluíram:

- Características do protótipo nacional de destilador molecular para o fracionamento dos resíduos de petróleo.
- Metodologias utilizadas para definição das condições operacionais do processo, para determinação do rendimento da destilação molecular e para extensão da curva PEV dos petróleos.
- Metodologias empregadas para caracterização dos resíduos de petróleo e das frações obtidas após a destilação molecular.

CAPÍTULO 4

AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Este capítulo apresenta os resultados da análise térmica realizada nos resíduos de petróleo iniciais (antes do processamento no destilador molecular) e dos rendimentos de destilado e de resíduo obtidos no processamento dos resíduos de petróleo. São mostrados os efeitos das variáveis independentes temperatura de destilação (T_{DM}) e vazão de alimentação sobre o rendimento da destilação (%D) dos RA-A e RA-B, por meio do planejamento experimental estrela. Em seguida, são exibidos os perfis de variação do rendimento da destilação molecular dos destilados e dos resíduos obtidos no fracionamento dos quatro resíduos de petróleo, variando-se somente a temperatura de destilação no processo.

4.1. Análises Térmicas

Na indústria petrolífera, as propriedades térmicas são utilizadas nos cálculos de aquecimento e resfriamento dos produtos de petróleo, sendo necessários no design e operação de unidades de transferência de calor e no cálculo de balanços de energia (RIAZI, 2005). Normalmente, essas propriedades estão relacionadas com os processos de transferência de calor do petróleo e de seus produtos na refinaria.

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. As técnicas de análise térmica são utilizadas na determinação de dados térmicos, como capacidade calorífica, variações de entalpias e temperaturas de mudanças de estado. Também são aplicadas na investigação da estabilidade e da composição térmica, caracterização de materiais, determinação da pureza de substâncias, transição vítrea, etc., em produtos com grande diversidade, indo de materiais biológicos a materiais de construção (DODD e TONGE, 1987).

As técnicas calorimétricas têm sido utilizadas para obter informações qualitativas e quantitativas sobre a reação de craqueamento de frações pesadas de petróleos. CELIS ARIZA (2008) estudou o comportamento térmico de resíduos da destilação molecular em um intervalo de temperatura de 300 a 600 °C. No trabalho foram mostrados os termogramas das amostras que apresentaram pico endotérmico

entre 450 e 550 °C. Este comportamento foi atribuído à ruptura da estrutura dos hidrocarbonetos relacionados às reações de craqueamento dos produtos envolvidos no processo térmico.

TOVAR et al. (2011.b) utilizaram o DSC para estimar os parâmetros cinéticos da reação de craqueamento de frações pesadas de petróleo (>350 °C) em diferentes taxas de aquecimento e com temperatura variando de 30 a 550 °C. As curvas do DSC apresentaram uma importante fase de transição entre 420 °C e 450 °C, identificadas como uma região endotérmica de alta temperatura de oxidação do material. Já em TOVAR et al. (2012.b) foi apresentada a avaliação do calor específico em função da temperatura de três frações pesadas de petróleo usando o DSC. Com um aumento da temperatura de análise de 77 a 327 °C houve um aumento linear do calor específico para todas as frações e os resultados foram comparados com dados preditos por correlações empíricas, mostrando boa consistência entre os dois.

Os resíduos de petróleo alimentados no destilador molecular foram analisados no Calorímetro Diferencial de Varredura DSC, com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma faixa de temperatura entre 60 °C e 500 °C, para verificar o intervalo de temperatura em que ocorre o craqueamento das amostras. A Figura 4.1 mostra as curvas de fluxo de calor em relação à temperatura de análise dos resíduos de petróleo obtidas utilizando o DSC, onde observa-se uma região endotérmica a partir de 400 °C, que caracteriza a reação de craqueamento e as mudanças na quantidade de calor e nas propriedades das amostras. Essa região é indicada por um pico, que é visualizado nas curvas de fluxo de calor dos resíduos de petróleo estudados.

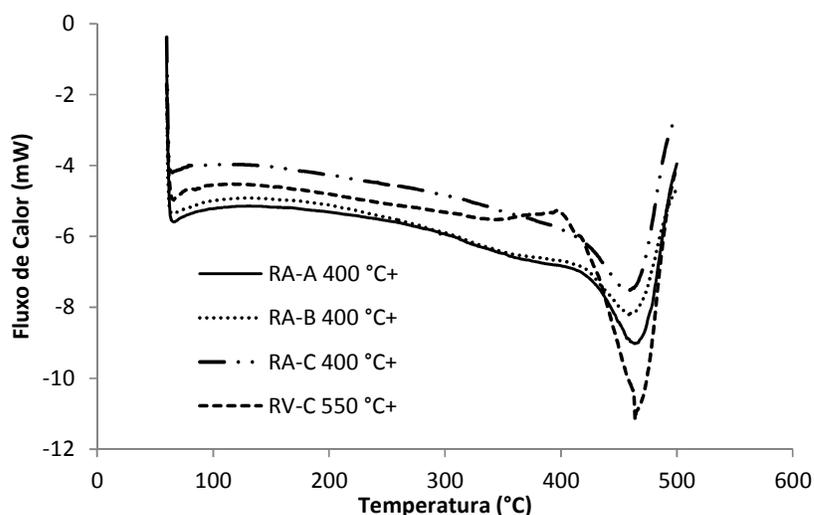


Figura 4.1. Curvas do DSC dos resíduos atmosféricos e de vácuo.

Além disso, o máximo fluxo de calor ocorre em uma temperatura, onde o pico de deflexão da análise térmica é máximo. Na região endotérmica mostrada, existe a ruptura da estrutura dos hidrocarbonetos do resíduo de petróleo atribuído às reações de craqueamento dos produtos envolvidos no processo térmico (ROSENVOLD et al., 1982). Analisando a Figura 4.1, observa-se o RV-C foi o que apresentou o maior pico de fluxo de calor e o RA-C o menor. Sendo o aumento do fluxo de calor na região de craqueamento relacionado com a diminuição do °API da amostra (TOVAR et al., 2011.b), o resultado está de acordo com o esperado, já que o RV-C é o que possui o menor °API e o RA-C o maior. A Tabela 4.1 mostra a temperatura no pico máximo e o fluxo de calor associado ao evento térmico, resumindo as informações da Figura 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades térmicas dos resíduos de petróleo obtidas por DSC

Fração de Petróleo	Temperatura do pico (T_{craq}) (°C)	Fluxo de calor no pico (mW)	Calor específico no pico (J/g °C)
RA-A 400 °C+	464	-9,02	7,43
RA-B 400 °C+	459	-8,20	7,54
RA-C 400 °C+	457	-7,56	7,23
RV-C 550 °C+	464	-11,18	10,67

É observado na Tabela 4.1 que a temperatura máxima do pico (T_{craq}) ultrapassa 450 °C para os resíduos de petróleo alimentados no destilador e, de acordo com a Figura 4.1, tem-se que a reação de craqueamento acontece a partir de 400 °C. Assim, foram escolhidos valores de temperatura operacional (T_{DM}) do protótipo de destilador molecular que não se aproximassem da região de craqueamento das amostras, para garantir que as amostras não sofressem este efeito térmico durante o processo. Para as amostras estudadas, a máxima T_{DM} utilizada foi de 330 °C.

O DSC também forneceu as curvas de calor específico (C_p) em função da temperatura, que estão apresentadas na Figura 4.2, para os resíduos atmosféricos e de vácuo. Podem ser vistos os picos nas curvas de calor específico, que representam a região de craqueamento térmico das frações durante os testes no DSC (LATTIMER e OUELLETE, 2006). Os valores de calor específico referentes à temperatura máxima do pico estão relatados na Tabela 4.1.

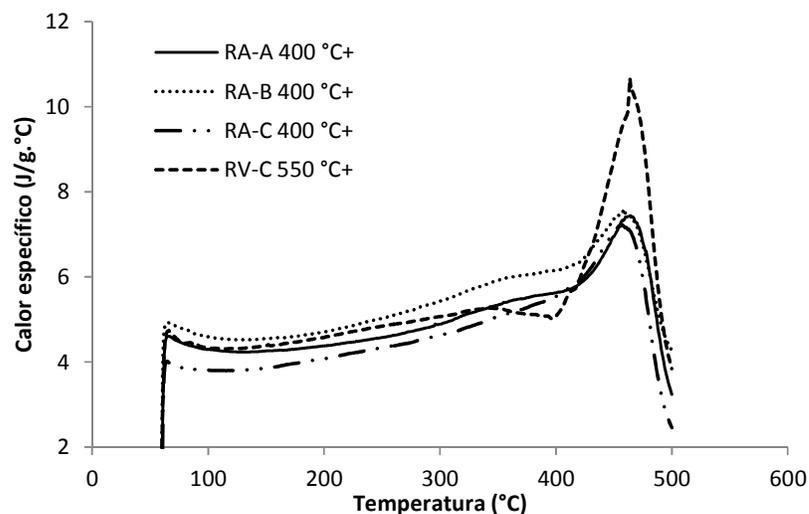


Figura 4.2. Calor específico em função da temperatura para os resíduos atmosféricos e de vácuo.

No intervalo de temperatura estudado, observa-se que C_p aumenta com o aumento da temperatura (Figuras 4.2) e as diferenças no calor específico das frações são causadas pelas alterações na composição química (TOVAR et al., 2012.b). Observa-se que o calor específico associado ao pico de T_{craq} apresenta o maior valor para o RV-C em relação aos resíduos atmosféricos estudados (Tabela 4.1), pois se trata de um resíduo de vácuo e, conseqüentemente, possui maior complexidade estrutural.

4.2. Planejamento Experimental

Os resíduos atmosféricos de petróleo RA-A e RA-B foram processados no protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente seguindo planejamento experimental do tipo estrela, com o objetivo de avaliar a influência das variáveis operacionais de entrada mais importantes do processo em relação ao rendimento da destilação (%D). As variáveis independentes estudadas foram T_{DM} e vazão de alimentação, pois são as que mais influenciam no rendimento da destilação (variável dependente) (SANTOS, 2005). O planejamento estrela consistiu em 11 experimentos com três pontos centrais e com quatro pontos axiais correspondentes ao mínimo e ao máximo valor das variáveis independentes.

No planejamento experimental é usual trabalhar-se com valores codificados das variáveis. No caso do planejamento estrela, que possui duas variáveis independentes, tem-se nove níveis diferentes, com três pontos centrais. A repetição do ponto central é utilizada para estimar o erro experimental. As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os valores da combinação estatística das variáveis independentes estudadas, juntamente com seu valor codificado, e as porcentagens de destilado obtidos em cada ensaio

CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

da DM para os resíduos RA-A e RA-B, respectivamente. O rendimento da destilação é definido como a razão entre a massa obtida na corrente de destilado (corte) e a massa alimentada no destilador.

Tabela 4.2. Dados do planejamento experimental estrela para o RA-A

Ensaio	T _{DM} (°C)*	Vazão de alimentação (g/h)*	%D (%m)
1	140,0 (-1,41)	750 (0)	13,1
2	166,4 (-1)	927(+1)	25,0
3	166,4 (-1)	573 (-1)	28,2
4	230,0 (0)	1000 (+1,41)	45,2
5	230,0 (0)	750 (0)	46,1
6	230,0 (0)	750 (0)	47,0
7	230,0 (0)	750 (0)	47,6
8	230,0 (0)	500 (-1,41)	49,4
9	293,6 (+1)	927 (+1)	61,8
10	293,6 (+1)	573 (-1)	65,8
11	320,0 (+1,41)	750 (0)	67,2

* Os números entre parênteses correspondem aos níveis codificados das variáveis no planejamento experimental

Tabela 4.3. Dados do planejamento experimental estrela para o RA-B

Ensaio	T _{DM} (°C)*	Vazão de alimentação (g/h)*	%D (%m)
1	130,0 (-1,41)	750 (0)	11,4
2	157,8 (-1)	927(+1)	26,1
3	157,8 (-1)	573 (-1)	28,1
4	225,0 (0)	1000 (+1,41)	46,9
5	225,0 (0)	750 (0)	47,8
6	225,0 (0)	750 (0)	48,8
7	225,0 (0)	750 (0)	47,1
8	225,0 (0)	500 (-1,41)	50,6
9	292,2 (1)	927 (+1)	61,7
10	292,2 (1)	573 (-1)	64,2
11	320,0 (+1,41)	750 (0)	68,6

* Os números entre parênteses correspondem aos níveis codificados das variáveis no planejamento experimental

CAPÍTULO 4 – AVALIAÇÃO DAS VARIÁVEIS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

As condições operacionais aplicadas durante os estudos cobriram um intervalo de rendimento de destilação de 13,1% a 67,2% para o RA-A e de 11,4% a 68,6% para RA-B, quando se variou a T_{DM} do nível inferior (ensaio 1) ao superior (ensaio 11), com vazão de alimentação constante. Nos pontos centrais (ensaios 5, 6 e 7), nota-se que a variação da percentagem de destilado é muito pequena, indicando que o protótipo nacional apresentou boa estabilidade durante a operação, condição necessária para a análise das variáveis do processo. Os dados dos experimentos foram inseridos no programa Statistica Release 7.0 (2004), utilizando as variáveis codificadas das variáveis independentes, que geraram tabelas e gráficos necessários para avaliação das variáveis estudadas no destilador.

As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os valores dos efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento da destilação obtidos para os resíduos RA-A e RA-B, respectivamente, gerado pelo planejamento. O erro puro se trata do erro associado à dispersão dos dados em cada nível da variável resposta em torno de sua própria média. É o erro associado aos experimentos, que é calculado pelas três corridas no ponto central. Nas Tabelas 4.4 e 4.5, a coluna representada por "p" mostra os valores do "p-valor" dos efeitos das variáveis para um intervalo de confiança de 95%, que se refere à probabilidade de significância das variáveis independentes. Para que o resultado seja significativo, o teste p requer que o seu valor máximo seja 0,05 (igual a 5%). Nas Tabelas 4.4 e 4.5, somente os efeitos significativos foram apresentados, cujo valor de p foi inferior a 0,05.

Tabela 4.4. Efeitos das variáveis do processo na destilação molecular do RA-A

Fator	Efeitos	Erro Puro	p
Média	46,9	0,44	0,000087
T_{DM} (°C)	37,7	0,54	0,000202
Vazão de Alimentação (g/h)	-3,3	0,54	0,025071
T_{DM}^2 (°C)	-6,0	0,64	0,011042

Tabela 4.5. Efeitos das variáveis do processo na destilação molecular do RA-B

Fator	Efeitos	Erro Puro	p
Média	47,9	0,46	0,000094
T_{DM} (°C)	38,1	0,57	0,000222
T_{DM}^2 (°C)	-7,6	0,68	0,007824

Observa-se na Tabela 4.4, que o rendimento do RA-A aumentou 37,7% quando a temperatura de destilação passou do seu nível inferior (140 °C) para seu nível superior (320 °C). Já para a vazão ocorre um decréscimo de 3,3% no rendimento quando se aumenta a vazão do nível inferior (500 g/h) para o superior (1000 g/h). Já para o RA-B (Tabela 4.5), a %D teve um aumento de 38,1% entre o nível inferior da temperatura de destilação (130 °C) e o nível superior (320 °C) e, neste caso, a vazão de alimentação teve influência significativa na resposta.

De acordo com os efeitos dos planejamentos estudados, tem-se que a temperatura da destilação se apresenta como a variável mais influente sobre o rendimento da destilação, já que quanto menor o "p-valor", maior a influência dessa variável no processo (MARTINS et al., 2012). Apesar dos efeitos de interação quadrática da temperatura de destilação (T_{DM}^2) para ambos os resíduos e do efeito da vazão de alimentação para o RA-A serem significativos, eles são muito baixos quando comparados à T_{DM} .

A influência da T_{DM} no rendimento da destilação também pode ser comprovada analisando-se as Figuras 4.3 e 4.4, que mostram os gráficos de Pareto das variáveis independentes estudadas. O gráfico de Pareto permite visualizar de uma forma rápida a influência das variáveis operacionais sobre a variável resposta. As barras horizontais representam o valor do "teste t", ou a resultante da divisão entre o valor dos efeitos sobre o valor do erro puro para cada variável. A linha vertical pontilhada determina o limite de significância, que neste caso foi de 0,05, indicando que é permitida uma probabilidade máxima de 5% de que a relação entre as variáveis observadas seja devida ao acaso. Quando a barra de uma variável independente fica à direita desse tracejado, quer dizer que ela influencia significativamente a variável resposta (BARROS et al., 2007).

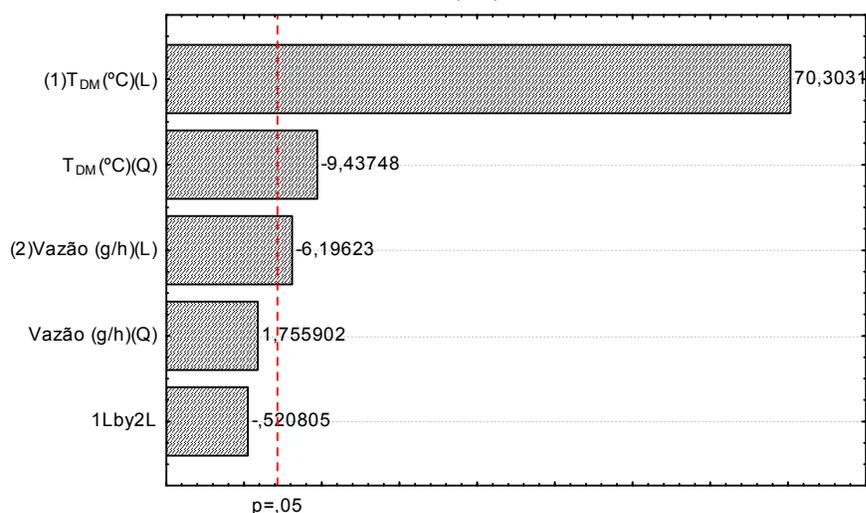


Figura 4.3. Gráfico Pareto dos efeitos das variáveis independentes em relação ao rendimento da destilação do RA-A.

Observa-se nos gráficos de Pareto das Figuras 4.3 e 4.4 que o efeito da variável temperatura de destilação influencia tanto linear (L) quanto quadraticamente (Q) o rendimento da destilação, apesar da contribuição linear ser consideravelmente maior que a contribuição quadrática. Para o RA-A (Figura 4.3), a vazão de alimentação apresentou influência significativa sobre a variável resposta, apesar deste valor ser bem menor do que a influência exercida pela T_{DM} . Mesmo a vazão de alimentação tendo influência significativa na variável resposta, fica evidente pelos gráficos de Pareto a maior influência da temperatura do evaporador.

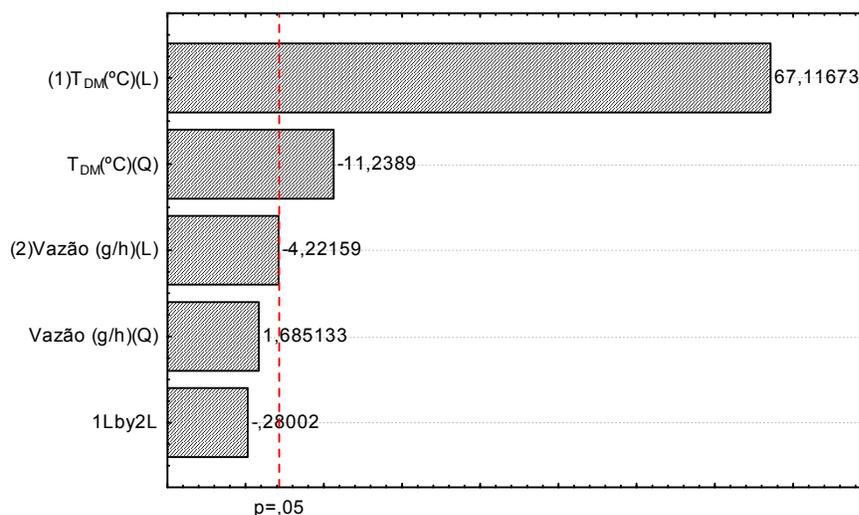


Figura 4.4. Gráfico Pareto dos efeitos das variáveis independentes em relação ao rendimento da destilação do RA-B.

As Equações 4.1 e 4.2 representam os modelos experimentais que melhor descrevem a destilação molecular dos RA-A e RA-B, respectivamente, dentro do limite das variáveis estudadas e considerando o limite de significância de 95%. Os coeficientes das equações foram gerados pelo software Statistica 7, com as variáveis em seu valor codificado. Para o RA-A, o coeficiente de determinação do modelo foi de $R^2=0,9958$ e para o RA-B foi de $R^2=0,9979$, que foram calculados considerando todos os efeitos das variáveis.

$$\%D = 46,9 + 18,9.T_{DM} - 3,0.T_{DM}^2 - 1,67.Vazão \quad (4.1)$$

$$\%D = 47,9 + 19,1.T_{DM} - 3,8.T_{DM}^2 \quad (4.2)$$

onde: %D= variável codificada para o rendimento da destilação; T_{DM} = variável codificada para a temperatura de destilação; Vazão= variável codificada para vazão de alimentação.

Para avaliar se os dados experimentais se adequam ao modelo gerado pela análise estatística, o método mais usado é a Análise de Variância. Os resultados dessa análise são agrupados na tabela ANOVA, que mostra as contribuições da regressão e dos resíduos nos experimentos e permite a determinação da qualidade do ajuste do modelo (BARROS et al., 2007).

A análise de variância dos modelos gerados para o rendimento da destilação, em função das variáveis independentes, é apresentada na Tabela 4.6, para o RA-A, e na Tabela 4.7, para RA-B. As tabelas apresentam as contribuições da regressão (R) e dos resíduos (r) nos experimentos. As contribuições da regressão se dão pela soma dos efeitos (SQ_R). Já as contribuições atribuídas ao resíduo, pela soma do erro puro com a falta de ajuste do modelo (SQ_r).

Tabela 4.6. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental estrela do RA-A

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)	$F_{calculado}$
Regressão (R)	2929,5	5	585,9	474,0
Resíduo (r)	6,2	5	1,2	
Falta de Ajuste	5,0	3	1,7	
Erro Puro (ep)	1,2	2	0,6	
Total (T)	2935,7	10	293,6	
% variação explicada	99,8	$\frac{SQ_R}{SQ_T} * 100$		
% variação explicável	99,9	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} * 100$		
Coefficiente de determinação do modelo	0,9979	$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$		

Um dos critérios para avaliar se os modelos gerados representam os dados experimentais é o teste F. O valor F é definido pela razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) e a média quadrática dos resíduos (MQ_r) e, em seguida, compara-se a razão com o valor de F tabelado (considerando o mesmo nível de confiança). Se o F calculado for pelo menos três vezes maior que o F

tabelado, indica que o modelo representa bem os dados experimentais (KALIL, et al., 2000). Nos planejamentos estudados, o F calculado para os dois resíduos é bem maior do que o tabelado ($F_{5,5}=5,05$), garantindo que os modelos apresentam alta significância estatística. Além disso, pode-se dizer também que os modelos são bem ajustados, pois apresentam coeficiente de determinação bem próximos de 1 e uma mínima diferença entre a % de variação explicada e a % de variação explicável (ZUÑIGA LIÑAN, 2009).

Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental estrela do RA-B

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)	F _{calculado}
Regressão (R)	3003,3	5	600,7	231,0
Resíduo (r)	12,8	5	2,6	
Falta de Ajuste	11,6	3	3,9	
Erro Puro (ep)	1,3	2	0,6	
Total (T)	3016,1	10		
% variação explicada	99,6	$\frac{SQ_R}{SQ_T} * 100$		
% variação explicável	99,9	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} * 100$		
Coefficiente de determinação do modelo	0,9958	$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T}$		

Com estes modelos pôde-se traçar a superfície de resposta para as condições do planejamento para o resíduo petróleo RA-A (Figura 4.5) e para o RA-B (Figura 4.6). O emprego da técnica de superfície de resposta é adequado para estimar e analisar pontos de ótimo (máximo e mínimo), para uma determinada função, estudando-se o comportamento da variável resposta em função das variáveis independentes.

Os eixos das superfícies de respostas representam as variáveis independentes utilizados na DM em valor codificado e as barras coloridas ao lado direito das figuras representam o valor do rendimento da destilação obtido (0 a 70%). Observa-se nas Figuras 4.5 e 4.6 as condições de operação em que ocorre o maior rendimento, região destacada pela cor vermelha mais escura nos gráficos. Para os dois resíduos

as melhores condições para se obter maiores %D são em altos valores de T_{DM} e baixa ou moderada vazão de alimentação. De forma geral, as curvas de nível aumentam a intensidade da variável resposta no sentido do aumento da temperatura do destilador e da leve diminuição da vazão de alimentação. Porém, a influência da vazão de alimentação é pequena, confirmando que a temperatura de destilação possui maior efeito significativo sobre o rendimento de destilado.

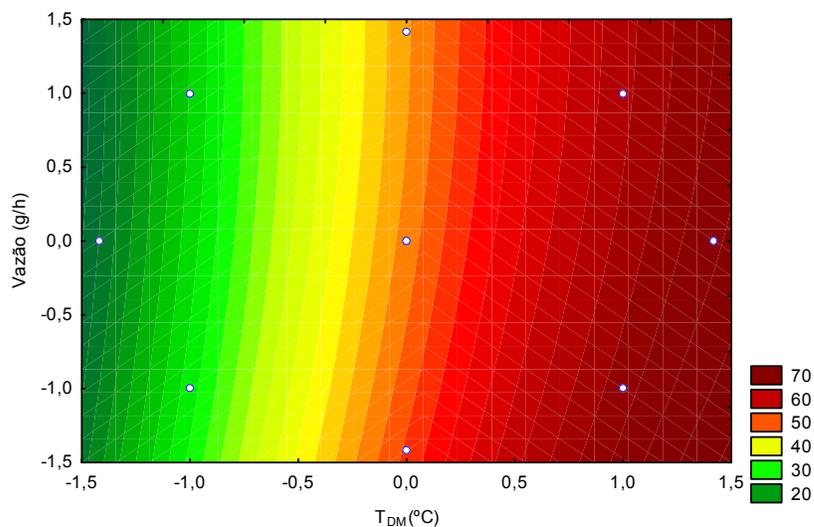


Figura 4.5. Superfície de resposta para o resíduo de petróleo RA-A.

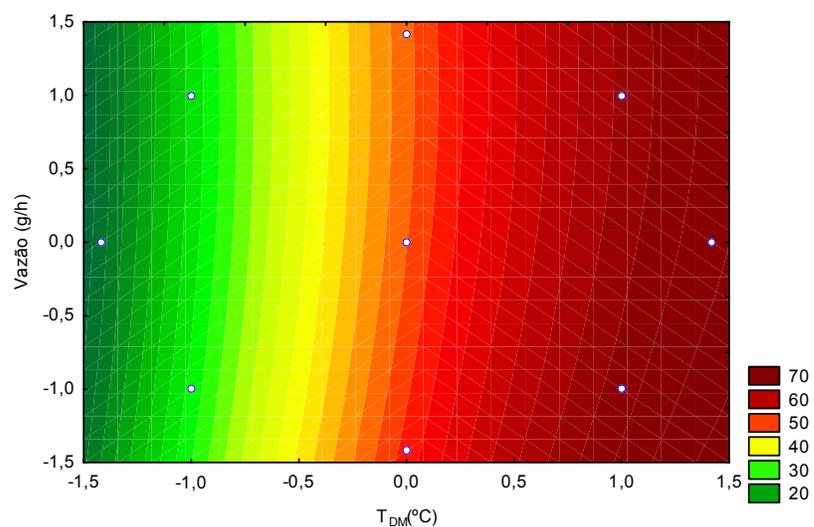


Figura 4.6. Superfície de resposta para o resíduo de petróleo RA-B.

Devido à alta influência da temperatura de destilação molecular no rendimento da destilação, os experimentos posteriores com os resíduos de petróleo no DM foram executados variando somente a T_{DM} . Esta condição é adequada na utilização da correlação DESTMOL para obtenção dos pontos para extensão da curva PEV, visto que a equação é função apenas da temperatura de destilação.

4.3. Rendimento da Destilação Molecular

Após os planejamentos experimentais, que avaliaram os efeitos das variáveis independentes sobre o rendimento da destilação, foram estabelecidas as condições de operação para maximizar o rendimento e gerar os pontos da destilação molecular dos resíduos estudados. Os resultados de porcentagem de destilado (%D) e de porcentagem de resíduo (%Res) obtidos na destilação molecular variando a T_{DM} e mantendo a vazão de alimentação constante para os resíduos RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA-C 400 °C e RV-C 550 °C+ são apresentados na Tabela 4.8.

A temperatura mais alta utilizada no DM foi a máxima alcançada pelo equipamento na destilação, respeitando o limite da temperatura de craqueamento de cada resíduo, e a vazão de alimentação foi de 750 g/h, que é um valor intermediário entre os trabalhados no planejamento experimental. Nestas condições, obteve-se o maior rendimento de destilado e, conseqüentemente, o menor de resíduo.

Tabela 4.8. Dados de rendimento de destilado e resíduo da destilação molecular dos resíduos de petróleo estudados

RA-A			RA-B			RA-C			RV-C		
T_{DM} (°C)	%D (%m)	%Res (%m)									
140	13,1	86,9	130	11,4	88,6	150	23,69	76,31	240	12,13	87,87
166	26,4	73,6	158	24,3	75,7	180	41,27	58,73	260	21,47	78,53
200	38,7	61,3	190	37,4	62,6	210	50,32	49,68	280	32,91	67,09
230	46,1	53,9	225	47,8	52,2	240	60,83	39,17	300	42,63	57,37
260	55,6	44,4	260	56,0	44,0	270	69,21	30,79	320	50,16	49,84
294	63,3	36,7	292	62,7	37,3	300	75,79	24,21	330	55,04	44,96
320	67,2	32,8	320	68,6	31,4	320	78,81	21,19			
						330	80,64	19,36			

Os dados da Tabela 4.8 foram agrupados e apresentados na Figura 4.7, que representa os perfis de variação do rendimento da destilação molecular em relação ao rendimento de destilado (A) e em

relação ao rendimento do resíduo (B). Na Figura 4.7, o rendimento da destilação é apresentado em relação à temperatura da destilação molecular dos resíduos estudados.

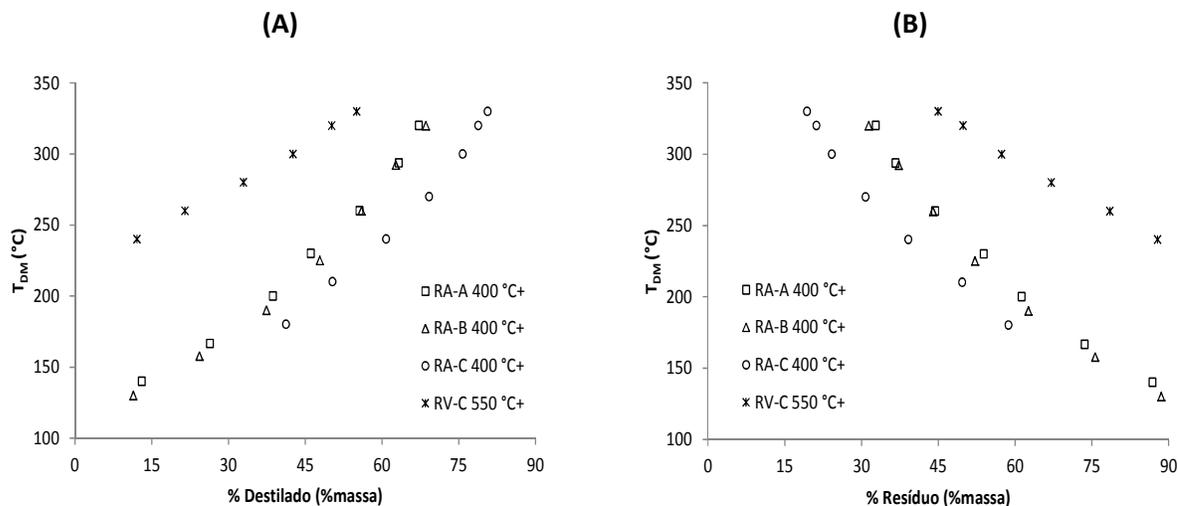


Figura 4.7. Perfis de variação de rendimento de (A) destilado e (B) resíduo da DM dos resíduos de petróleo.

Analisando a Tabela 4.8 e a Figura 4.7 relativos aos dados da DM, verifica-se que à medida que T_{DM} aumenta maior é o rendimento de destilado e, conseqüentemente, ocorre a diminuição da porcentagem dos resíduos da destilação molecular no sentido do aumento da T_{DM} .

Pode-se dizer que a corrente de destilado é cada vez mais enriquecida com os componentes mais voláteis da amostra alimentada, que evaporam nas condições da destilação molecular, enquanto na corrente de resíduos permanecem os componentes não evaporados. Observa-se que a amostra RV-C possui componentes com pontos de ebulição mais altos que os resíduos atmosféricos RA-A, RA-B e RA-C, por se tratar de um resíduo de vácuo. Por essa razão, quando se trabalhou com resíduo de vácuo, maiores valores de temperatura do evaporador foram requeridas para que fosse alcançando o início da destilação, como visualizado na Figura 4.7 (A).

Comparando o comportamento dos resíduos atmosféricos destilados, o RA-C apresentou porcentagens de destilado mais altas e de resíduo mais baixas, quando comparados com as dos resíduos RA-A e RA-B, para uma mesma condição. Esta diferença indica que, entre os resíduos atmosféricos, o RA-C possui componentes mais voláteis que os outros. Em relação aos resíduos atmosférico e de vácuo, que são proveniente da destilação convencional de um mesmo petróleo ("C"), é comprovado que o RA-C possui quantidades maiores de componentes mais voláteis do que RV-C. Por exemplo, para uma mesma

condição de $T_{DM}=320$ °C o rendimento de destilado do resíduo atmosférico foi aproximadamente 29% a mais do que o resíduo de vácuo.

4.4. Conclusões do Capítulo

Neste capítulo foram apresentados os resultados da análise térmica utilizando o DSC dos resíduos de petróleo iniciais. Verificou-se que as temperaturas a que as amostras devem ser submetidas no destilador molecular não devem ultrapassar 400 °C, pois após este valor as amostras podem sofrer craqueamento.

Definidas as condições operacionais do equipamento, foram realizados planejamentos experimentais utilizados para o fracionamento do RA-A e RA-B no destilador molecular, sendo mostrado que o rendimento da destilação molecular é altamente influenciado pela temperatura de destilação. Em seguida, os resíduos de petróleo estudados nesta tese foram destilados mudando somente essa variável e mantendo as demais variáveis do processo constantes. Assim, determinaram-se os perfis de variação de rendimento da destilação molecular em relação à T_{DM} .

Observou-se que o rendimento de destilado aumentou e do resíduo diminuiu com o incremento da temperatura de destilação, já que se aumenta a concentração de componentes mais voláteis nos cortes. Além disso, verificou-se que o RV-C apresenta compostos com pontos de ebulição mais altos dos que os resíduos atmosféricos.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO DOS CORTES E RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Neste capítulo são reportadas as informações de caracterização tanto dos resíduos de petróleo inicial (antes da destilação molecular) como dos cortes e resíduos obtidos no processo de destilação molecular. A partir dos dados operacionais do destilador molecular e da metodologia DESTMOL (SANTOS, 2005), as curvas PEVs do petróleo foram estendidas e o intervalo de ponto de ebulição dos cortes foi avaliado por destilação simulada. Os resultados de SARA, análise elementar, massa específica e °API, viscosidade e massa molar das frações do petróleo são apresentados para avaliação da qualidade da separação do destilador molecular.

5.1. Extensão da Curva PEV

As temperaturas de destilação molecular empregadas no protótipo de destilador molecular com vazão constante e os dados de rendimento da destilação obtidos nos experimentos com os quatro resíduos de petróleos estudados foram utilizadas para compor as curvas PEVs dos petróleos “A”, “B” e “C”. Esses dados foram acrescentados às curvas PEVs dos petróleos determinadas pelo CENPES/PETROBRAS utilizando os métodos convencionais de destilação ASTM D2892 e ASTM D5236.

Como os eixos das curvas PEVs descrevem o rendimento da destilação em porcentagem mássica acumulada do petróleo versus temperatura atmosférica equivalente (TAE), os dados da DM foram primeiramente convertidos em termos dessas variáveis. Os valores de T_{DM} foram convertidos em TAE por meio das correlações DESTMOL (Equação 2.6) e ASTM D1160 (Equação 2.2) e os valores de rendimento da destilação em rendimento acumulado.

Para calcular os rendimentos acumulados de cada ensaio da destilação molecular dos resíduos de petróleo foi considerado o valor do rendimento definido na curva PEV convencional equivalente à temperatura de 400 °C, para os resíduos atmosféricos, e de 550 °C, para o resíduo de vácuo. A Tabela 5.1 mostra os valores dos rendimentos alcançados pela metodologia PEV para os petróleos estudados nas temperaturas citadas acima. Para os petróleos A e B também são apresentados os valores relativos à máxima temperatura alcançada pela destilação a vácuo.

Tabela 5.1. Rendimento acumulado dos petróleos definidos pela metodologia PEV em relação às temperaturas de corte

Petróleo	TAE (°C)	%D _{acum} (%m)
A	400	33,7
	566	68,5
B	400	42,7
	550	70,4
C	400	57,9
	550	81,2

São apresentados os valores convertidos das variáveis da DM na Tabela 5.2 para os resíduos RA-A e RA-B e na Tabela 5.3 para os resíduos RA-C e RV-C. Exemplificando o cálculo do rendimento acumulado consideraram-se os dados da destilação atmosférica do petróleo “A”, no qual em 400 °C obteve 33,7% em rendimento acumulado (Tabela 5.1). Logo, o resíduo RA-A 400 °C+ que foi alimentado no destilador molecular correspondeu a 66,3% em massa. A relação entre essas condições é apresentada na Equação 5.1, que foi utilizada para converter o rendimento da destilação molecular (%D) do resíduo RA-A em rendimento acumulado (%D_{acum}). Para os outros resíduos a mesma analogia foi seguida.

$$\%D_{acum} (RA - A) = \frac{(66,3.\%D)}{100} + 33,7 \quad (5.1)$$

Tabela 5.2. Dados dos resíduos RA-A e RA-B para a extensão da curva PEV

RA-A 400 °C+					RA-B 400 °C+				
T _{DM} (°C)	%D (%m)	TAE (°C) DESTMOL	TAE (°C) D1160	%D _{acum} (%m)	T _{DM} (°C)	%D (%m)	TAE (°C) DESTMOL	TAE (°C) D1160	%D _{acum} (%m)
200	38,7	530	542	59,3	190	37,4	523	529	64,1
230	46,1	554	581	64,3	225	47,8	550	575	70,1
260	55,6	584	619	70,6	260	56,0	584	619	74,8
294	63,3	624	661	75,7	292	62,7	622	659	78,6
320	67,2	662	692	78,2	320	68,6	662	692	82,0

Observa-se na Tabela 5.2 que a destilação molecular dos RA-A e RA-B alcançou rendimentos acumulados de 78,2% e 82,0%, respectivamente, para a máxima temperatura do destilador (320 °C).

Como mostrado na Tabela 5.1, o rendimento máximo alcançado nas destilações utilizando os métodos convencionais do petróleo “A” foi de 68,5% e do petróleo “B” foi de 70,4%. Então, o protótipo nacional de destilador molecular proporcionou um ganho de 9,7% (petróleo “A”) e de 11,6% (petróleo “B”) em rendimento acumulado.

Tabela 5.3. Dados dos resíduos RA-C e RV-C para a extensão da curva PEV

RA-C 400 °C+					RV-C 550 °C				
T _{DM} (°C)	%D (%m)	TAE (°C) DESTMOL	TAE (°C) D1160	%D _{acum} (%m)	T _{DM} (°C)	%D (%m)	TAE (°C) DESTMOL	TAE (°C) D1160	%D _{acum} (%m)
240	60,8	563	594	83,5	260	12,1	584	619	85,2
270	69,2	595	632	87,0	280	21,5	607	644	87,4
300	75,8	633	668	89,8	300	32,9	633	668	89,2
320	78,8	662	692	91,1	320	42,6	662	692	90,6
330	80,6	678	704	91,8	330	50,2	678	704	91,5

Para o petróleo C, o máximo rendimento acumulado determinado pelas destilações convencionais foi de 81,2%. Comparando com os rendimentos da destilação molecular convertidos na máxima temperatura de destilação da Tabela 5.3, 91,8% para o RA-C e 91,5% para o RV-C, obteve-se um ganho de aproximadamente 10% em rendimento mássico acumulado utilizando o destilador molecular nacional.

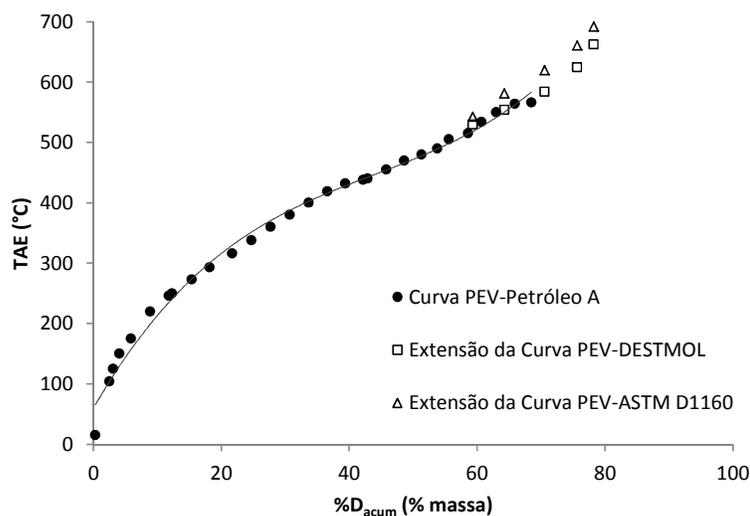


Figura 5.1. Curva PEV do petróleo “A” estendida.

Os dados das Tabelas 5.2 e 5.3 foram combinados com as curvas PEVs convencionais dos petróleos estudados e a extensões dessas curvas são mostradas nas Figuras 5.1 (extensão da curva PEV do petróleo “A”), 5.2 (extensão da curva PEV do petróleo “B”), 5.3 (extensão da curva PEV do petróleo “C” a partir dos dados da DM do RA-C) e 5.4 (extensão da curva PEV do petróleo “C” a partir os dados da DM do RV-C).

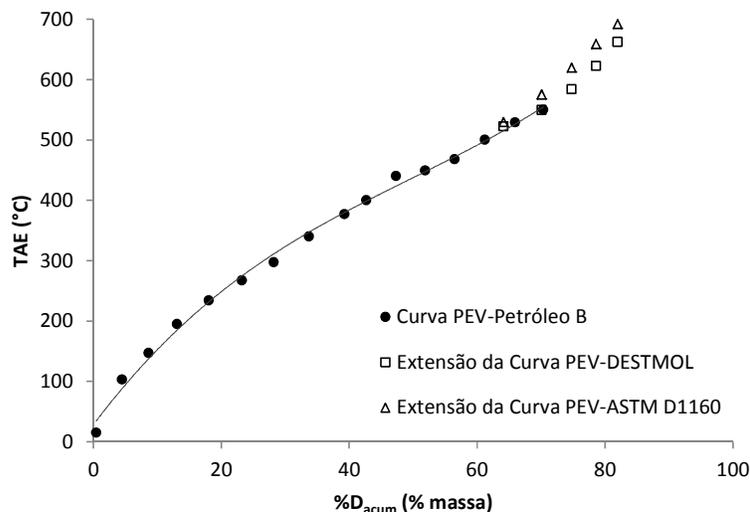


Figura 5.2. Curva PEV do petróleo “B” estendida.

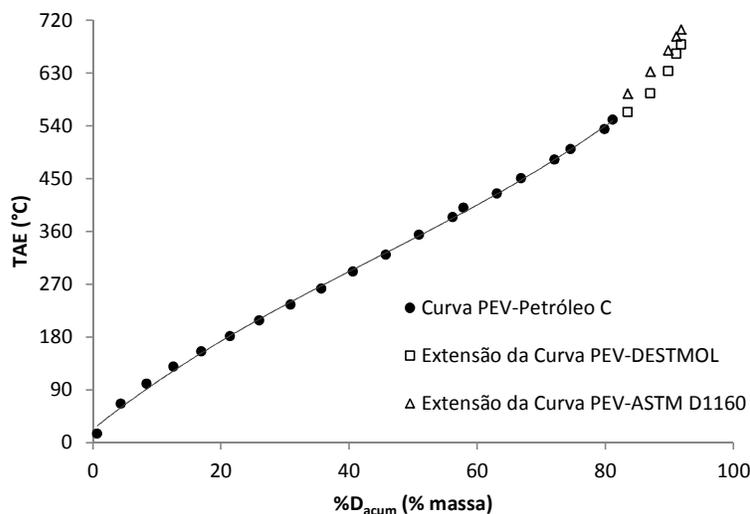


Figura 5.3. Curva PEV do petróleo “C” estendida com os dados da DM do RA-C 400 °C+.

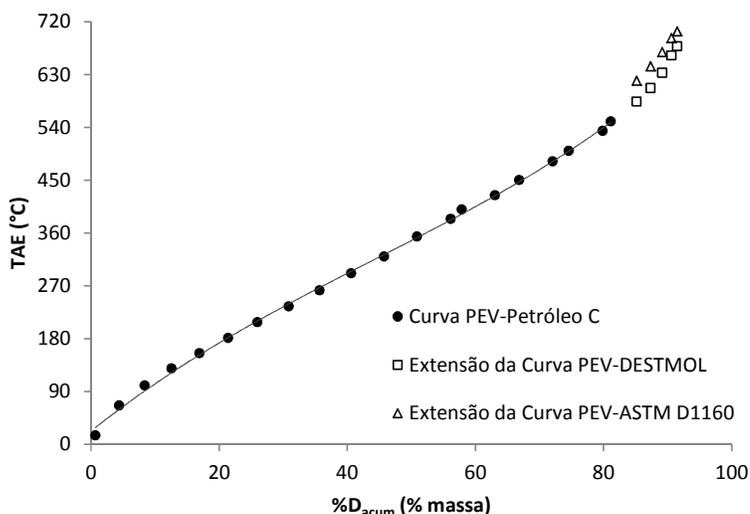


Figura 5.4. Curva PEV do petróleo “C” estendida com os dados da DM do RV-C 550 °C+.

Observam-se nas Figuras 5.1 a 5.4 que os pontos das curvas estendidas com a correlação DESTMOL apresentam melhor continuidade e seguem a tendência da curva PEV convencional do que os pontos estendidos com a equação ASTM D1160. Como citado anteriormente, o uso da ASTM D1160 introduz erros nas estimativas, uma vez que a equação é utilizada para processos onde o equilíbrio de fases é predominante. Os valores de TAE definidos pela correlação DESTMOL se apresentaram mais próximos das curvas PEVs convencionais, com melhor sobreposição dos pontos do início ao fim da extensão.

Assim, as temperaturas calculadas pela correlação DESTMOL apresentaram coerência e continuidade em relação às curvas PEVs. Foi possível estender as curvas até valores próximos a 700 °C e visualizou-se que o rendimento em porcentagem de recuperação de destilado utilizando a destilação molecular e a TAE determinada pela DESTMOL superaram os valores atingidos nas destilações convencionais.

A correlação proposta por SANTOS (2005) se mostrou robusta para os resíduos em estudo, confirmando a potencialidade do processo de destilação molecular e a consistência da metodologia adotada para a extensão da curva PEV. A destilação molecular para resíduos de petróleos, além de ser um método alternativo de caracterização que dá continuidade às curvas PEVs, promove um maior aproveitamento dos petróleos, já que uma quantidade de resíduo pôde ser recuperada. Logo, aumenta-se o valor agregado desse petróleo e contribui-se com a redução do impacto ambiental.

5.2. Destilação Simulada

O intervalo de ponto de ebulição dos cortes da DM utilizados na extensão das curvas PEVs dos petróleos estudados foi avaliado por meio da destilação simulada (SimDis), para comparar com as temperaturas convertidas pela DESTMOL. Na destilação simulada, os tempos de retenção das amostras na coluna cromatográfica foram relacionados com pontos de ebulição usando uma curva de calibração construída com base nos tempos de retenção de padrões de normal parafinas (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). Como resultados obteve-se a distribuição de temperatura de ebulição em relação ao rendimento mássico acumulado.

Os ensaios de destilação simulada foram realizados no CENPES/PETROBRAS e os resultados de distribuição de ponto de ebulição dos cortes da DM estão apresentados nas Figuras 5.5 (cortes da DM do RA-A), 5.6 (cortes da DM do RA-B), 5.7 (cortes da DM do RA-C) e 5.8 (cortes da DM do RV-C). Esses dados foram plotados juntamente com as curvas PEVs estendidas dos petróleos obtidas por DM, sendo as temperaturas dos cortes reportadas com os valores das temperaturas convertidas pela correlação DESTMOL. Os intervalos de temperatura dos cortes obtidas pela DESTMOL e por destilação simulada são, também, apresentados na Tabela 5.4.

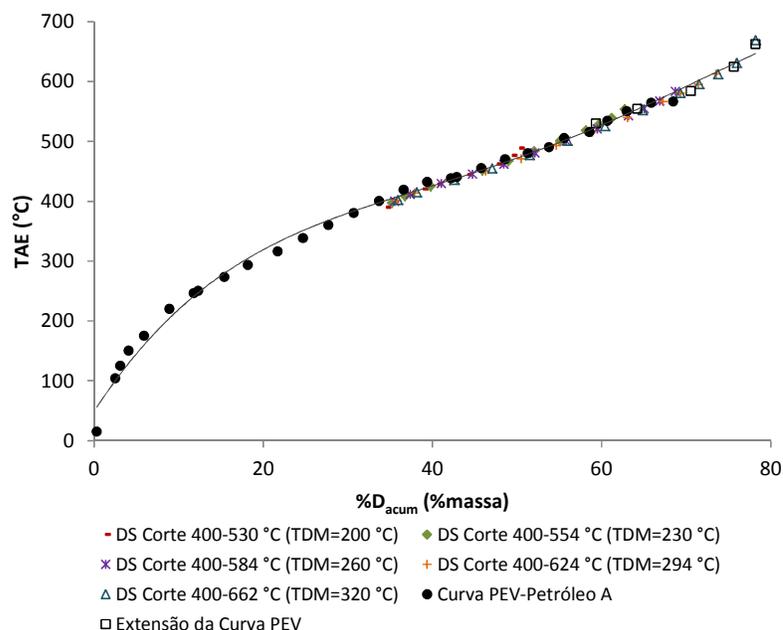


Figura 5.5. SimDis dos cortes da DM sobreposta à curva PEV estendida do petróleo "A".

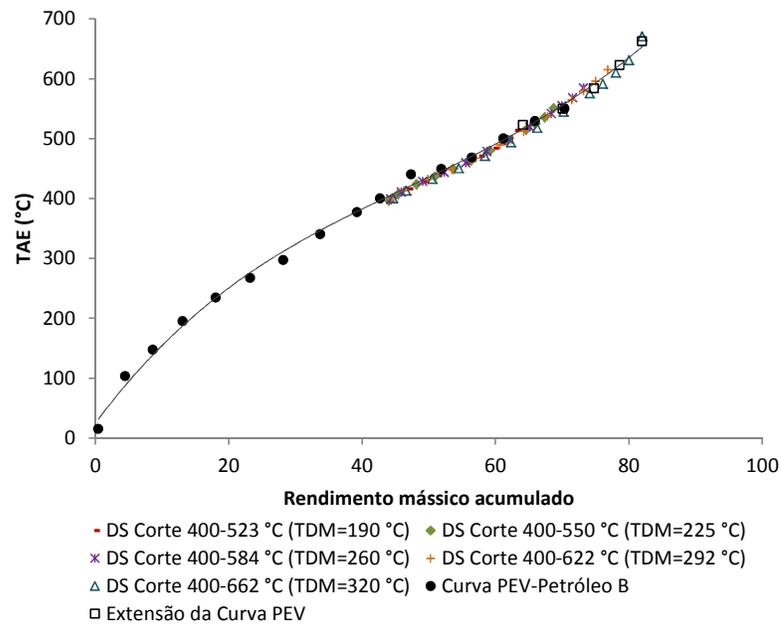


Figura 5.6. SimDis dos cortes da DM sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “B”.

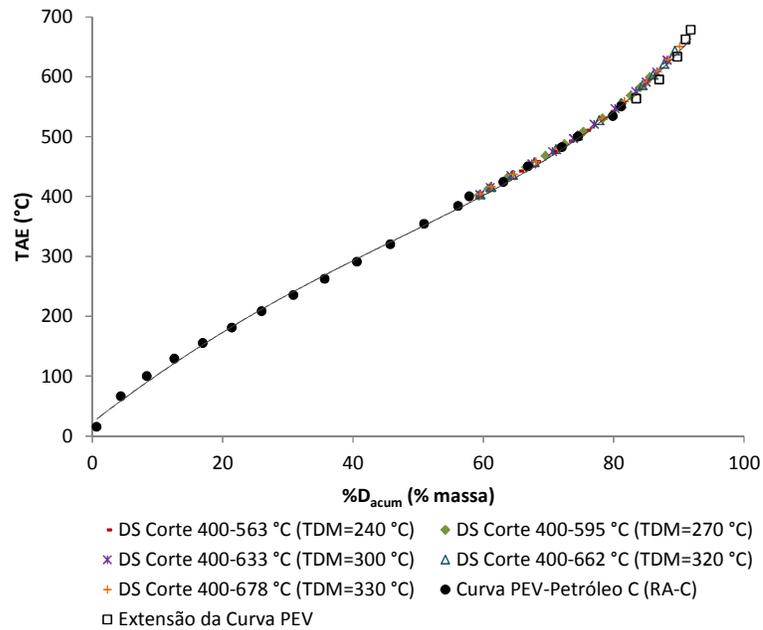


Figura 5.7. SimDis dos cortes da DM do RA-C sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “C”.

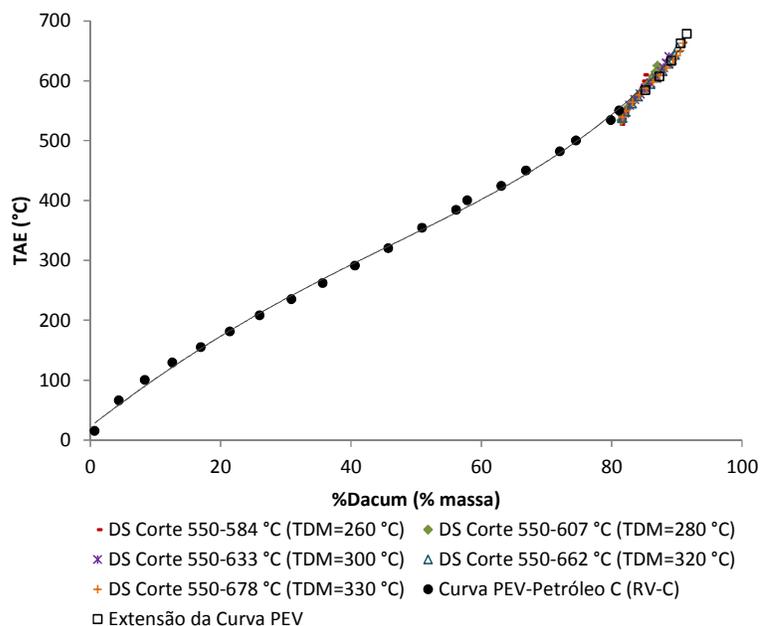


Figura 5.8. SimDis dos cortes da DM do RV-C sobreposta à curva PEV estendida do petróleo “C”.

Tabela 5.4. Intervalo de temperatura dos cortes por DESTMOL e SimDis

RA-A					
T_{DM} (°C)	200	230	260	294	320
Intervalo de temperatura (°C)(DESTMOL)	400 - 530	400 - 554	400 - 584	400 - 624	400 - 662
Intervalo de temperatura (°C)(SimDis)	390 - 521	397 - 553	399 - 583	401 - 613	402 - 668
RA-B					
T_{DM} (°C)	190	225	260	292	320
Intervalo de temperatura (°C)(DESTMOL)	400 - 523	400 - 550	400 - 584	400 - 622	400 - 662
Intervalo de temperatura (°C)(SimDis)	393 - 514	396 - 551	399 - 585	400 - 615	400 - 671
RA-C					
T_{DM} (°C)	240	270	300	320	330
Intervalo de temperatura (°C)(DESTMOL)	400 - 563	400 - 595	400 - 633	400 - 662	400 - 678
Intervalo de temperatura (°C)(SimDis)	400 - 570	402 - 599	403 - 627	404 - 643	404 - 653
RV-C					
T_{DM} (°C)	260	280	300	320	330
Intervalo de temperatura (°C)(DESTMOL)	550 - 584	550 - 607	550 - 633	550 - 662	550 - 678
Intervalo de temperatura (°C)(SimDis)	527 - 610	534 - 625	536 - 640	538 - 655	539 - 662

Observam-se nas Figuras 5.5 a 5.8 que as curvas de rendimento da destilação simulada de cada corte acompanharam o comportamento da curva PEV estendida, com boa sobreposição dos pontos. As faixas de pontos de ebulição dos cortes definidos pela destilação simulada se aproximaram das temperaturas da destilação molecular convertidas (Figuras 5.5 a 5.8 e Tabela 5.4), apresentando pontos finais de ebulição (PFE) próximos. Isto demonstra que a correlação DESTMOL conseguiu reproduzir as temperaturas atmosféricas equivalentes definidas pelos métodos convencionais e, assim, os pontos da extensão são representativos do petróleo.

Os dados da destilação simulada foram também reportados de acordo com as faixas de ponto de ebulição das frações, baseada na classificação proposta por ALTGELT e BODUSZYNSKI (1994), para a avaliação da separação do destilador molecular com o aumento da T_{DM} . As Tabelas 5.5 (RA-A e RA-B) e 5.6 (RA-C e RV-C) apresentam as porcentagens mássicas da distribuição do ponto de ebulição determinadas por SimDis, divididos em três categorias: Ponto Inicial de Ebulição (PIE) - 450 °C (gasóleo leve); 450°C - 540 °C (gasóleo de vácuo pesado); e 540°C – PFE (gasóleo de vácuo extrapesado).

A Tabela 5.5 mostra que o resíduo atmosférico RA-A possui 54,2% de componentes com ponto de ebulição acima de 540 °C, enquanto o RA-B tem 53,9%, equivalendo a gasóleos extrapesados. Os cortes da DM apresentaram em sua constituição compostos com menores pontos de ebulição do que seus resíduos de petróleo, tendo menores concentrações de componentes com pontos de ebulição maiores que 540 °C e maiores nos intervalos PIE - 450 °C e 450 - 540 °C.

Tabela 5.5. Distribuição de ponto de ebulição obtidas da destilação simulada dos cortes da DM do RA-A e do RA-B

RA-A 400 °C+					RA-B 400 °C+				
Frações (°C)	T_{DM} (°C)	% mássica da distribuição			Frações (°C)	T_{DM} (°C)	% mássica da distribuição		
		PIE-450 (°C)	450-540 (°C)	540-PFE (°C)			PIE-450 (°C)	450-540 (°C)	540-PFE (°C)
400 °C+		19,2	26,6	54,2	400 °C+		19,6	26,5	53,9
400-530	200	66,4	33,6	0	400-523	190	52,0	47,1	0,9
400-554	230	38,9	51,7	9,4	400-550	225	40,4	51,1	8,5
400-584	260	33,4	45,5	21,1	400-584	260	34,3	45,0	20,7
400-624	294	29,8	40,5	29,7	400-622	292	30,9	40,3	28,8
400-662	320	27,9	37,8	34,3	400-662	320	29,9	38,5	31,6

Os cortes da DM dos resíduos RA-A e RA-B possuem 66,4% e 52% de compostos com pontos de ebulição até 450 °C, respectivamente, na menor temperatura do destilador molecular, tendo características de gasóleo leve. À medida que a T_{DM} aumenta, os cortes passam a ter menores concentrações de compostos com temperaturas até 450 °C e maiores na faixa de 540°C – PFE. Este comportamento é observado para todos os cortes das Tabelas 5.5 e 5.6.

Tabela 5.6. Distribuição de ponto de ebulição obtidas da destilação simulada dos cortes da DM do RA-C e do RV-C

RA-C 400 °C+					RV-C 550 °C+				
Frações (°C)	T_{DM} (°C)	% mássica da distribuição			Frações (°C)	T_{DM} (°C)	% mássica da distribuição		
		PIE-450 (°C)	450-540 (°C)	540-PFE (°C)			PIE-450 (°C)	450-540 (°C)	540-PFE (°C)
400 °C+		-	-		550 °C+		-	-	-
400-563	240	34,8%	46,3%	18,9%	550-584	260	2,5%	10,9%	86,6%
400-595	270	30,5%	43,3%	26,2%	550-607	280	0%	8,4%	91,6%
400-633	300	27,8%	39,7%	32,5%	550-633	300	0%	6,9%	93,1%
400-662	320	26,4%	37,9%	35,6%	550-662	320	0%	5,8%	94,2%
400-678	330	26,2%	37,4%	36,4%	550-678	330	0%	5,4%	94,6%

* Resultados não fornecidos

Segundo a classificação adotada, os cortes da DM do RV-C (Tabela 5.6) são considerados gasóleos de vácuo extrapesados, pois seus compostos estão na maior parte na faixa de pontos de ebulição maiores que 540 °C. Com exceção dos RA-A e RA-B nas menores T_{DM} , os cortes obtidos da destilação molecular dos resíduos atmosféricos possuem em sua estrutura maior concentração de componentes que os caracterizam como gasóleo pesado.

A técnica de cromatografia a gás é um método baseado na volatilidade e quanto mais compostos voláteis na mistura menor é o ponto de ebulição da amostra (RIAZI, 2005). A avaliação das Tabelas 5.5 e 5.6 mostra que com o aumento da temperatura de destilação molecular ocorre a concentração de compostos na faixa de maiores pontos de ebulição (540 °C-PFE). Os cortes na temperatura de destilação mais baixa são os que apresentam maiores concentrações de compostos na faixa de PIE-450 °C e, com o aumento da temperatura de destilação, essa quantidade diminui e se concentra nas faixas de temperaturas mais altas.

Conforme se aumenta o ponto de ebulição das frações, a complexidade estrutural aumenta, pois as amostras apresentam mais compostos polares (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). A avaliação dos resultados de destilação simulada dos cortes da DM mostrou que o destilador molecular nacional operou de forma adequada e consistente, apresentando uma boa separação dos componentes, que foram concentrados com o aumento da temperatura de destilação molecular.

5.3. SARA e Análise Elementar

Os resultados de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) e análise elementar dos cortes e resíduos da DM dos resíduos RA-A e RA-B, analisados pelo CENPES/PETROBRAS, estão apresentados na Tabela 5.7. Tanto a análise SARA quanto a elementar reportam a porcentagem mássica de cada constituinte da amostra em diferentes temperaturas de destilação. A variação dos componentes SARA presentes nas frações também podem ser visualizados na Figura 5.9.

Tabela 5.7. SARA e análise elementar dos cortes e resíduos da DM dos resíduos RA-A e RA-B

T _{DM} (°C)	TAE	SARA (%m)				Análise Elementar (%m)			
		Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	C*	H*	N*	H/C
RA-A	400 °C+	20	43	27	10	-	-	-	-
200	400-530 °C	44	43	12	<1	86,6	12,3	<0,3	1,70
260	400-584 °C	42	47	11	<1	86,4	12,0	0,5	1,67
320	400-662 °C	37	50	12	<1	87,1	12,1	0,5	1,67
200	530 °C+	8	38	36	18	86,5	11,0	0,7	1,53
260	584 °C+	3	33	40	24	87,0	10,9	1,1	1,50
320	662 °C+	<1	33	38	28	86,9	10,5	2,1	1,45
RA-B	400 °C+ ^{**}	17	41	29	13	-	-	-	-
190	400-523 °C	40	47	13	<1	86,4	12,4	<0,3	1,72
260	400-584 °C	35	56	9	<1	86,6	12,2	0,5	1,69
320	400-662 °C	32	55	13	<1	86,5	12,1	0,6	1,68
190	523 °C+	3	36	38	23	86,8	11,0	1,0	1,52
260	584 °C+	1	38	36	25	86,5	10,6	2,1	1,47
320	662 °C+	1	31	37	31	-	-	-	-

* C: Carbono; H: Hidrogênio; N: Nitrogênio. ** Os resultados de análise elementar do resíduo não foram fornecidos.

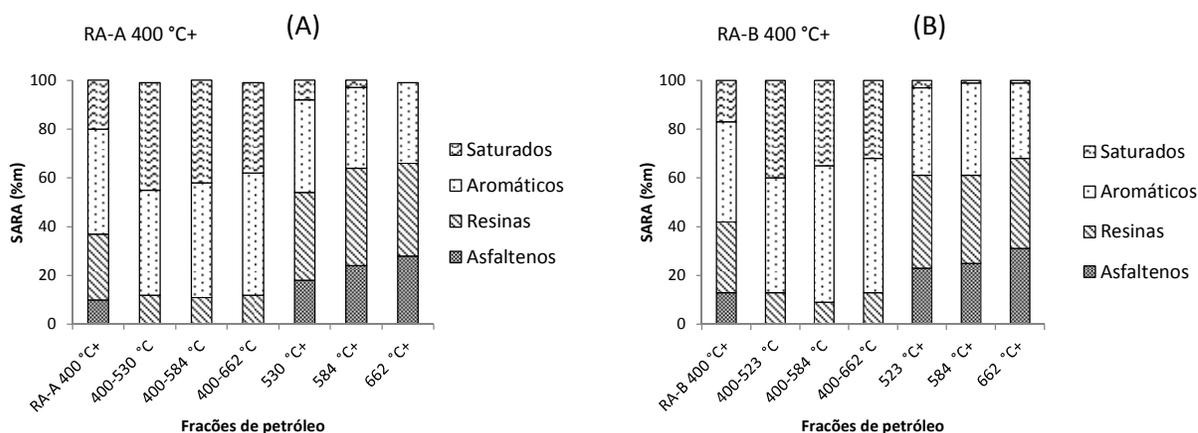


Figura 5.9. Composição SARA dos cortes e resíduos da DM para o (A) RA-A e para o (B) RA-B.

Observa-se na Tabela 5.7 e na Figura 5.9 que os cortes da destilação molecular possuem maior quantidade de compostos saturados e aromáticos, quantidade intermediária de resinas e não possuem asfaltenos. Os saturados, que são compostos de cadeias simples, diminuíram com o aumento da T_{DM} , pois em temperaturas mais altas há uma tendência de aumento de compostos aromáticos, que passam a compor o corte. Já os resíduos da destilação molecular, apresentam maiores quantidades de aromáticos, resinas e asfaltenos e o aumento da T_{DM} fez com que ocorresse a concentração de asfaltenos nas frações.

As frações pesadas de petróleo são enriquecidas com compostos polares, como resinas e asfaltenos, e possuem muitas espécies químicas de diferentes aromaticidades, heteroátomos e metais quando comparados com o petróleo cru ou uma fração mais leve (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). Este comportamento foi observado no fracionamento dos resíduos RA-A e RA-B no destilador molecular, que produziu cortes com maiores quantidades de compostos saturados e aromáticos e resíduos com maior concentração de resinas e asfaltenos em relação à amostra inicial.

A análise elementar forneceu proporções similares nos teores de carbono das frações de petróleo e diferenças no teor de hidrogênio dos resíduos da DM (Tabela 5.7). Nota-se um aumento na concentração de nitrogênio e tendência de diminuição de hidrogênio com o aumento da T_{DM} . Logo, a razão H/C diminuiu, apresentando menores valores nos resíduos da DM do que nos cortes.

Os resultados de análise elementar estão de acordo com o descrito por RIAZI (2005), onde afirmou que, com aumento do ponto de ebulição, ou a diminuição do °API das frações de petróleo, o teor de hidrogênio e, conseqüentemente, a proporção de H/C diminuem, e o teor de nitrogênio aumenta. Ainda, como a maior quantidade H/C indica qualidade da fração, os cortes da DM possuem maior valoração do que os resíduos da DM.

Portanto, os dados da Tabela 5.7 mostraram que a razão H/C dos cortes foi maior do que a dos resíduos da DM, o que mostra que resinas e asfaltenos foram concentrados eficientemente nos resíduos da destilação. Por outro lado, se observa que esta razão diminui conforme aumenta a temperatura da destilação molecular, indicando que moléculas mais complexas, com maior aromaticidade e polaridade, aumentam nesses produtos também com o aumento da temperatura do processo (ZUÑIGA LIÑAN et al., 2010).

5.4. Massa Específica e °API

Os resíduos RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA-C 400 °C+ e RV-C 550 °C+ e seus cortes obtidos após a destilação molecular foram analisados no Viscosímetro Stabinger SVM 3000 em 3 temperaturas de operação (60°C, 80 °C e 100 °C), que forneceu a massa específica simultaneamente com as viscosidades dinâmica e cinemática das amostras. Em cada temperatura, as propriedades foram determinadas em triplicata e uma média dos valores foi reportada.

Tabela 5.8. Massa específica a 60, 80 e 100 °C e °API dos resíduos RA-A e RA-B e dos seus cortes e resíduos da destilação molecular

RA-A 400 °C+					RA-B 400 °C+				
TAE (°C)	T _{DM} (°C)	Massa específica (g/cm ³)			TAE (°C)	T _{DM} (°C)	Massa específica (g/cm ³)		
		60 °C	80 °C	100 °C			60 °C	80 °C	100 °C
400-530	200	0,9215	0,9090	0,8969	400-523	190	0,9092	0,8964	0,8834
400-554	230	0,9257	0,9120	0,9003	400-550	225	0,9142	0,8995	0,8901
400-584	260	0,9284	0,9163	0,9041	400-584	260	0,9212	0,9088	0,8967
400-624	294	0,9299	0,9176	0,9060	400-622	292	0,9245	0,9103	0,8997
400-662	320	0,9325	0,9202	0,9082	400-662	320	0,9271	0,9148	0,9026
RA-A		0,9549	0,9431	0,9308	RA-B		0,9564	0,9444	0,9323

A Tabela 5.8 exibe as massas específicas dos cortes da DM para os RA-A e RA-B e a Tabela 5.9 para os RA-C e RV-C nas 3 temperaturas de operação do viscosímetro, acompanhados da temperatura da destilação molecular (T_{DM}) e do intervalo de temperatura calculado pela DESTMOL. Os valores da propriedade para os resíduos de petróleo antes da destilação molecular também estão apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.9. Os mesmos resultados estão representados pelas Figuras 5.10 a 5.13 em gráficos de temperatura atmosférica equivalente versus massa específica dos cortes dos RA-A, RA-B, RA-C e RV-C,

respectivamente. Além disso, o grau API dos cortes e resíduos da destilação molecular para os resíduos RA-A e RA-B foi determinado pelo CENPES/PETROBRAS e está apresentado na Tabela 5.10.

Tabela 5.9. Massa específica a 60, 80 e 100 °C dos resíduos RA-C e RV-C e dos seus cortes e resíduos da destilação molecular

RA-C 400 °C+					RV-C 550 °C+				
PEV (°C) - DESTMOL	T _{DM} (°C)	Massa específica (g/cm ³)			PEV (°C) - DESTMOL	T _{DM} (°C)	Massa específica (g/cm ³)		
		60 °C	80 °C	100 °C			60 °C	80 °C	100 °C
400-563	240	0,9054	0,8935	0,8812	550-584	260	0,9422	0,9313	0,9209
400-595	270	0,9111	0,8985	0,8856	550-607	280	0,9465	0,9341	0,9257
400-633	300	0,9153	0,9005	0,8898	550-633	300	0,9488	0,9363	0,9288
400-662	320	0,9177	0,9051	0,8925	550-662	320	0,9513	0,9390	0,9301
400-678	330	0,9184	0,9075	0,8951	550-678	330	0,9525	0,9400	0,9332
RA-C		0,9433	0,9309	0,9190	RV-C		-	0,9833	0,9730

Observa-se nas Tabelas 5.8 e 5.9 que, dentre os resíduos de petróleo estudados, o RV-C é o que apresenta maior massa específica para temperaturas de análise de 80 °C e 100 °C, pois se trata de um resíduo de vácuo e componentes mais pesados estão presentes em sua estrutura. Por ser tratar de um resíduo muito viscoso, não foi possível a análise do RV-C na temperatura de 60 °C. Em relação aos resíduos atmosféricos, o RA-C 400 °C+ foi o mais leve estudado.

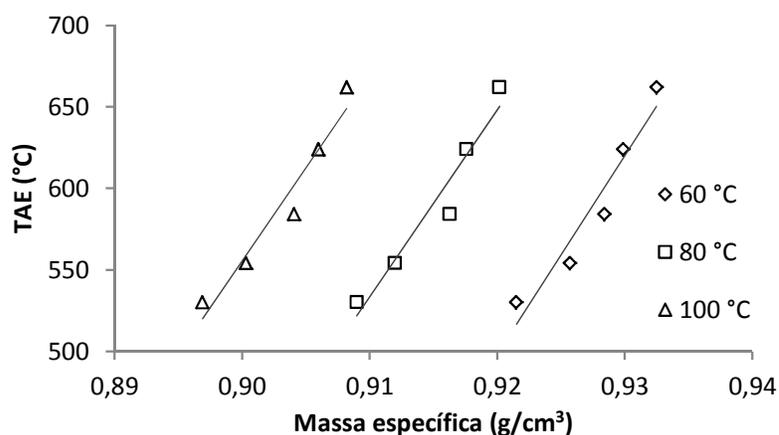


Figura 5.10. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-A 400 °C+.

Observando-se os dados das Tabelas 5.8 e 5.9 e das Figuras 5.10 a 5.13, verifica-se que ocorre um leve aumento na massa específica à medida que se aumenta a temperatura da destilação molecular, nas três temperaturas de análise. Considerando a temperatura de análise de 60 °C para os cortes da DM do resíduo RA-A, a massa específica do corte mais leve (400 - 530 °C) foi de 0,9215 g/cm³, enquanto no corte 400 – 662 °C houve um aumento para 0,9325 g/cm³ (Tabela 5.8 e Figura 5.10). Este comportamento ocorreu para os cortes dos quatro resíduos estudados e em todas as temperaturas de análise, já que compostos com pontos de ebulição maiores apresentam massas específicas maiores (menores °API) daqueles com ponto de ebulição mais baixo (RIAZI, 2005).

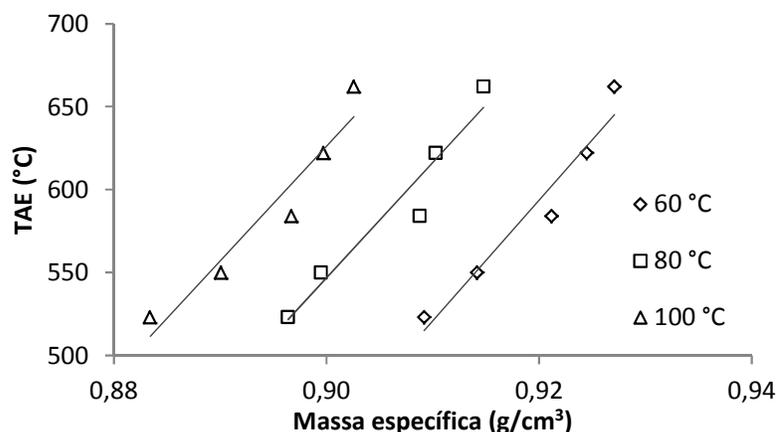


Figura 5.11. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-B 400 °C+.

Ainda segundo RIAZI (2005), a massa específica é uma propriedade dependente da temperatura, que diminui com o aumento da temperatura da amostra. Quando se avalia o aumento da temperatura de análise nas Tabelas 5.8 e 5.9 e nas Figuras 5.10 a 5.13, visualiza-se uma diminuição do valor da massa específica de 60 °C para 100 °C para todos os cortes estudados. Como por exemplo, para o corte 400 – 662 °C do resíduo RA-C 400 °C (Tabela 5.9 e Figura 5.12), o valor da massa específica a 60 °C foi de 0,9177 g/cm³ e, quando se aumentou a temperatura de análise para 100 °C, o valor diminuiu para 0,8925 g/cm³.

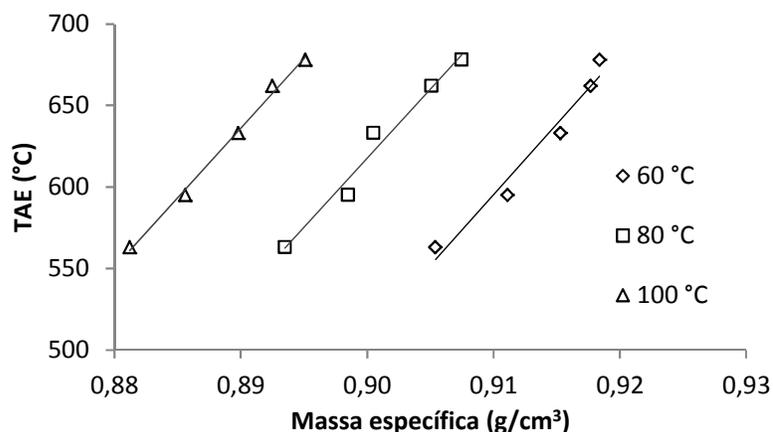


Figura 5.12. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-C 400 °C+.

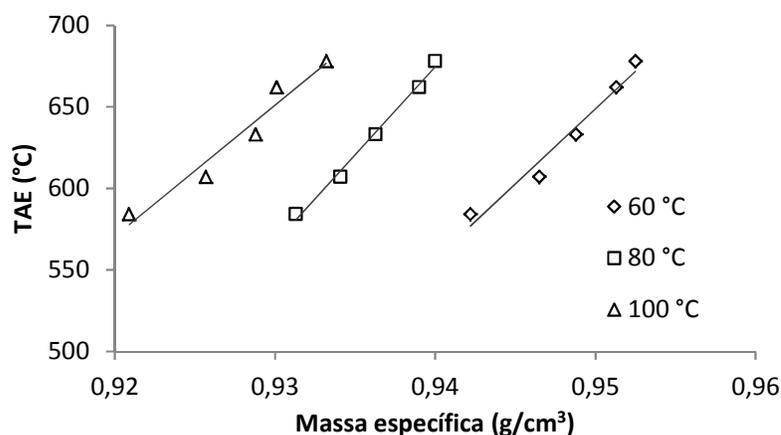


Figura 5.13. Representação gráfica da massa específica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RV-C 550 °C+.

Pode ser visto que os cortes da DM do RV-C apresentam maiores massas específicas, indicando que esses produtos são formados por moléculas com estruturas mais complexas em relação aos cortes dos outros resíduos estudados (RANA et al., 2007). Isso era esperado, pois o RV-C apresenta a maior massa específica (menor °API) entre os outros.

Uma vez que o aumento da quantidade de compostos aromáticos na amostra resulta em uma diminuição do °API e o aumento de compostos saturados provoca acréscimo no °API, nota-se na Tabela 5.10 que o °API dos cortes e dos resíduos diminuem com o aumento da T_{DM} , já que há uma redução dos compostos saturados e aumento dos compostos mais complexos. Além disso, os resíduos RA-A e RA-B

exibiram menores °API do que os cortes da DM e maiores do que os resíduos da DM, que é resultado da concentração de estruturas mais complexas nos resíduos da destilação molecular.

Tabela 5.10. °API dos cortes e resíduos da DM dos RA-A e RA-B

T_{DM} (°C)	TAE (°C) Cortes	°API Cortes	TAE (°C) Resíduos	°API Resíduos
RA-A 400 °C+				12,9
200	400 - 530	17,4	530 °C+	11,2
230	400 - 554	16,8	554 °C+	8,9
260	400 - 584	16,5	584 °C+	8,2
294	400 - 624	16,1	624 °C+	7,2
320	400 - 662	15,8	662 °C+	6,2
RA-B 400 °C+				11,9
190	400 - 523	19,4	523 °C+	11,6
225	400 - 550	18,7	550 °C+	9,0
260	400 - 584	17,7	584 °C+	6,4
292	400 - 622	17,0	622 °C+	4,8
320	400 - 662	16,7	662 °C+	3,7

É possível confirmar que o processamento dos resíduos de petróleo no protótipo de destilador molecular produziu cortes e resíduos com notável diferença em relação à amostra inicial. O processo representou um ganho em relação à diminuição da massa específica (aumento do °API) dos cortes e aumento do °API dos resíduos da DM comparando-se com as amostras iniciais, graças à eficiência da separação do processo de destilação molecular.

5.5. Viscosidade

5.5.1. Viscosidade dos Cortes da Destilação Molecular

As viscosidades cinemática e dinâmica dos resíduos de petróleos estudados e dos cortes obtidos da destilação molecular foram determinadas juntamente com as análises de massa específica no viscosímetro Stabinger. Vale ressaltar que a viscosidade cinemática é resultante da divisão da viscosidade dinâmica pela massa específica e que as condições dos ensaios são as mesmas apresentadas para a massa específica.

Tabela 5.11. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RA-A e dos seus cortes da destilação molecular

RA-A 400 °C+							
TAE (°C) - DESTMOL	T _{DM} (°C)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)			Viscosidade dinâmica (mPa.s)		
		60 °C	80 °C	100 °C	60 °C	80 °C	100 °C
400-530	200	70,46	26,70	12,98	64,92	24,28	11,61
400-554	230	144,07	42,81	21,08	133,36	39,05	18,97
400-584	260	200,51	64,01	27,10	186,15	58,65	24,50
400-624	294	278,58	72,99	33,87	259,05	66,98	30,17
400-662	320	334,11	97,68	38,73	311,56	89,88	35,18
RA-A		3606,7	727,35	220,08	3444,04	685,96	204,85

Os valores das viscosidades cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos produtos da destilação molecular e dos resíduos RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA-C 400 °C+ e RV-C 550 °C+ estão reportados nas Tabelas 5.11 a 5.14, respectivamente. Os mesmos resultados são representados pelas Figuras 5.14 a 5.17, sendo cada uma dividida em dois gráficos: o primeiro de TAE (calculado por DESTMOL) por viscosidade cinemática; e o segundo de TAE por viscosidade dinâmica.

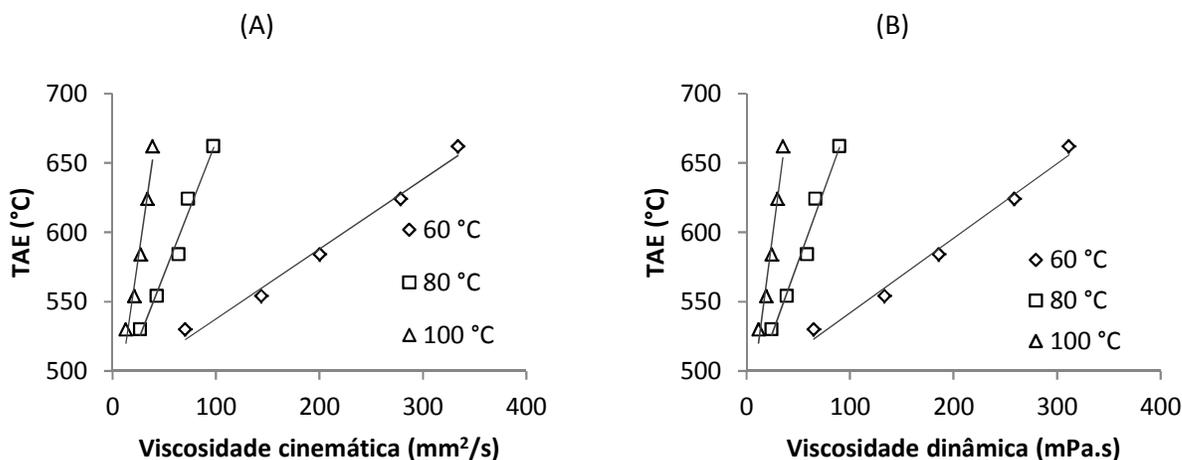


Figura 5.14. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-A 400 °C+.

Tabela 5.12. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RA-B e dos seus cortes da destilação molecular

RA-B 400 °C+							
TAE (°C) - DESTMOL	T _{DM} (°C)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)			Viscosidade dinâmica (mPa.s)		
		60 °C	80 °C	100 °C	60 °C	80 °C	100 °C
		400-523	190	36,29	15,89	8,59	33,01
400-550	225	72,17	25,81	15,94	65,98	23,24	14,18
400-584	260	148,57	51,05	22,89	136,85	46,39	20,52
400-622	292	197,59	60,58	28,74	182,66	55,21	25,88
400-662	320	281,22	82,01	33,45	260,71	75,03	30,20
RA-B		5153,10	944,86	249,09	4928,42	892,33	249,09

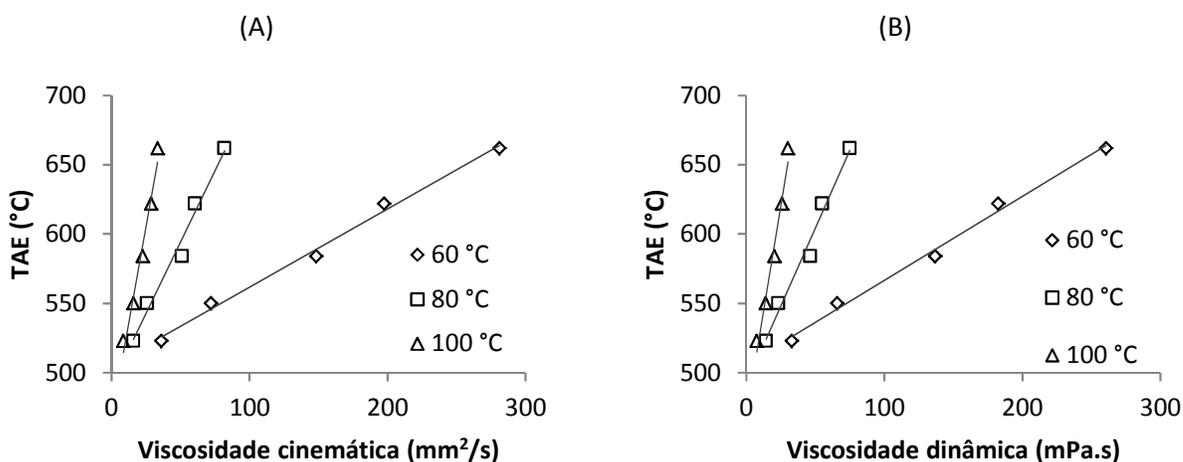


Figura 5.15. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-B 400 °C+.

Pode ser visto nas Tabelas 5.11 a 5.14 e nos Gráficos 5.14 a 5.17 que as viscosidades dinâmica e cinemática dos cortes da destilação molecular aumentaram com o aumento de T_{DM}, nas três temperaturas de ensaio. Na Tabela 5.12 e na Figura 5.15 do RA-B foram mostradas que as viscosidades cinemática e dinâmica a 60 °C têm valores de 36,29 mm²/s e 33,01 mPa.s na temperatura de destilação equivalente à 400 - 523 °C e, com o aumento da temperatura do corte para 400 - 662 °C, as propriedades passaram a apresentar valores de 281,22 mm²/s e 260,71 mPa.s. Esse comportamento ocorreu para todos os cortes estudados, pois o aumento da temperatura de destilação faz com que haja

a evaporação de compostos com maior complexidade estrutural, que passam a compor a estrutura dos cortes com maiores pontos de ebulição.

Tabela 5.13. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RA-C e dos seus cortes da destilação molecular

RA-C 400 °C+							
TAE (°C) - DESTMOL	T _{DM} (°C)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)			Viscosidade dinâmica (mPa/s)		
		60 °C	80 °C	100 °C	60 °C	80 °C	100 °C
		400-563	240	44,56	20,02	11,32	40,34
400-595	270	59,25	26,04	13,46	53,98	23,40	11,92
400-633	300	76,14	30,60	15,73	69,69	27,56	14,02
400-662	320	86,79	35,89	18,13	79,65	32,48	16,18
400-678	330	89,60	39,74	20,37	82,30	36,08	18,23
RA-C		379,42	125,58	53,43	357,91	116,90	49,10

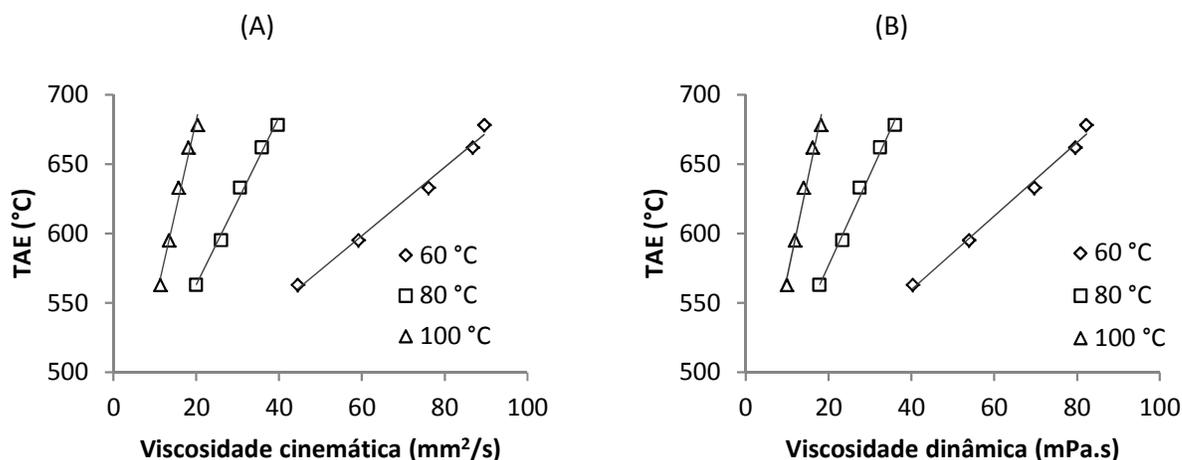


Figura 5.16. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RA-C 400 °C+.

Um dos fatores que afetam a medida da viscosidade de um fluido é a temperatura. Como é um parâmetro relacionado com a energia interna da substância ou mistura, um aumento da temperatura provoca uma diminuição da viscosidade dos líquidos (MACHADO, 2002). Isto foi observado nas Tabelas

5.11 a 5.14 e nas Figuras 5.14 a 5.17, nas quais o aumento da temperatura de análise provocou a diminuição das viscosidades cinemática e dinâmica de 60 °C para 100 °C em todos os cortes da DM.

Tabela 5.14. Viscosidade cinemática e dinâmica a 60, 80 e 100 °C do resíduo RV-C e dos seus cortes da destilação molecular

RV-C 550 °C+							
TAE (°C) - DESTMOL	T _{DM} (°C)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)			Viscosidade dinâmica (mPa.s)		
		60 °C	80 °C	100 °C	60 °C	80 °C	100 °C
		550-584	260	413,91	131,17	69,01	389,29
550-607	280	596,30	172,83	87,79	564,39	161,44	81,27
550-633	300	745,47	208,53	107,33	707,31	195,24	99,68
550-662	320	1089,72	258,59	128,71	1036,66	242,81	119,72
550-678	330	1119,08	283,35	145,75	1065,93	266,35	136,03
RV-C	-	-	9177,00	1790,70	-	9023,74	1742,35

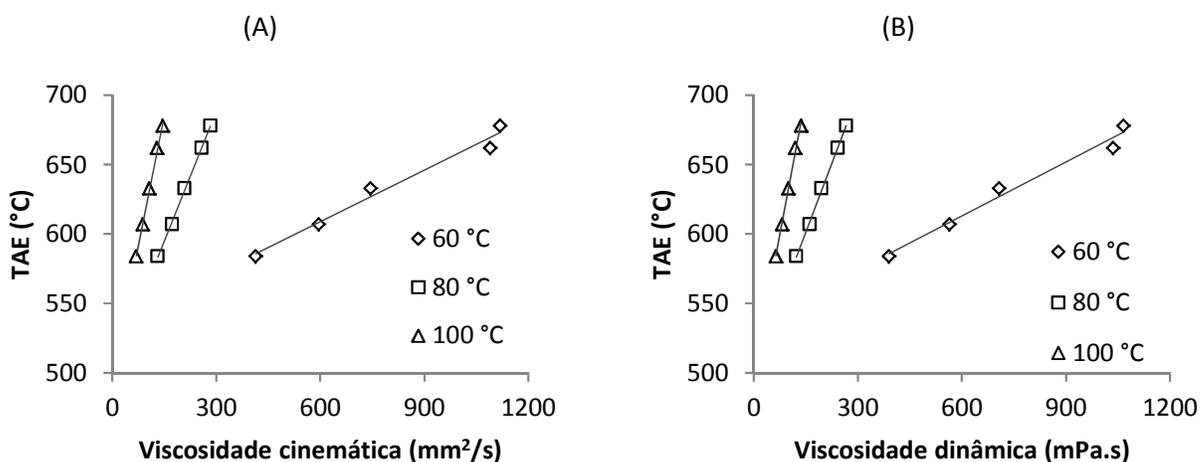


Figura 5.17. Representação gráfica da (A) viscosidade cinemática e da (B) viscosidade dinâmica a 60, 80 e 100 °C dos cortes da destilação molecular do resíduo RV-C 550 °C+.

Observa-se nas Tabelas 5.11 a 5.14 que o RC-V 550 °C é o que possui maior viscosidade em relação aos resíduos estudados para temperaturas de análise de 80 °C e 100 °C, indicando que esse resíduo é enriquecido com compostos polares. Além disso, os cortes obtidos da DM desse resíduo foram os mais viscosos, alcançando valor de viscosidade cinemática a 60 °C de 1119,08 mm²/s na maior

temperatura de destilação estudada (Tabela 5.14 e Figura 5.17). Por outro lado, o resíduo RA-C apresentou a menor viscosidade, e avaliando as frações obtidas na $T_{DM}=320$ °C dos quatro resíduos de petróleo, o corte 400 – 662 °C do RA-C exibiu a menor viscosidade. Uma vez que a viscosidade aumenta com o aumento da massa específica (RIAZI, 2005), estes resultados podem ser justificados, já que as massas específicas dos cortes do resíduo RA-C são as menores dentre os cortes dos resíduos estudados, enquanto os cortes do RV-C apresentam as maiores massas específicas.

Em se tratando da comparação dos resíduos dos petróleos com a corrente destilada da DM, verificou-se que todos os cortes apresentaram valores das viscosidades cinemática e dinâmica inferiores ao da amostra inicial. Mesmo para o corte obtido na maior temperatura de destilação, as viscosidades foram menores em relação à amostra antes do processamento. Logo, pode-se afirmar que o fracionamento dos resíduos de petróleo no destilador molecular gerou cortes com significativa diferença em relação à amostra inicial, mostrando que o protótipo de destilador molecular apresentou boa separação.

5.5.2. Viscosidade dos Resíduos da Destilação Molecular

As Figuras 5.18 a 5.21 apresentam os perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade em função da taxa de cisalhamento estudada (de 0 a 80 s^{-1}), para os resíduos de petróleo obtidos após a destilação molecular dos RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA-C 400 °C+ e RV-C 550 °C+, respectivamente e para as amostras iniciais (resíduos de petróleos). Foi utilizada a temperatura de análise no valor de 160 °C para o RV-C e para os outros resíduos determinou-se a viscosidade dinâmica a 140 °C. Essas temperaturas foram definidas como aquelas em que as amostras mais viscosas atingiram fluidez necessária na placa do reômetro para a realização dos experimentos.

De acordo com MACHADO (2002), a representação gráfica, curva de fluxo ou reograma dos fluidos Newtonianos mostram uma relação linear. Logo, o reograma em coordenadas cartesianas de um fluido Newtoniano é linear e passa pela origem, sendo a sua inclinação igual à viscosidade única do fluido. Outra maneira de analisar o seu comportamento é pela relação entre viscosidade e a taxa de cisalhamento, também conhecida como curva de viscosidade. Para o fluido Newtoniano, esta relação é uma reta paralela ao eixo das taxas de cisalhamento, uma vez que a sua viscosidade é constante.

O comportamento dos resíduos estudados nos experimentos de reologia (Figuras 5.18 a 5.21) permitiu classificá-los como Newtonianos, nas condições da análise, pois a tensão de cisalhamento apresentou um crescimento linear constante, não sendo afetada por mudanças na taxa de cisalhamento.

Além disso, a viscosidade permaneceu constante com a variação da taxa de cisalhamento em todos os casos.

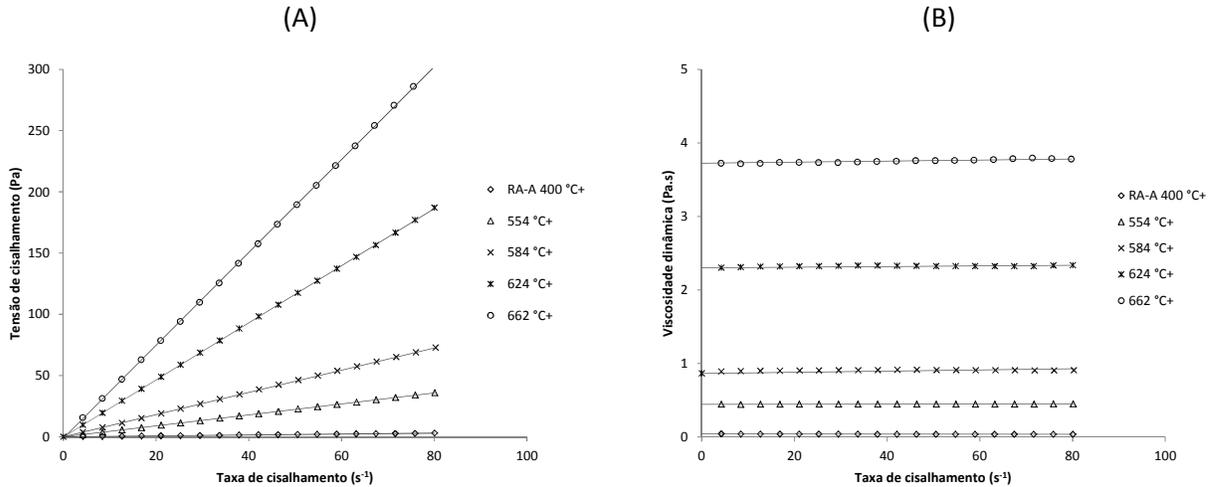


Figura 5.18. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RA-A 400 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.

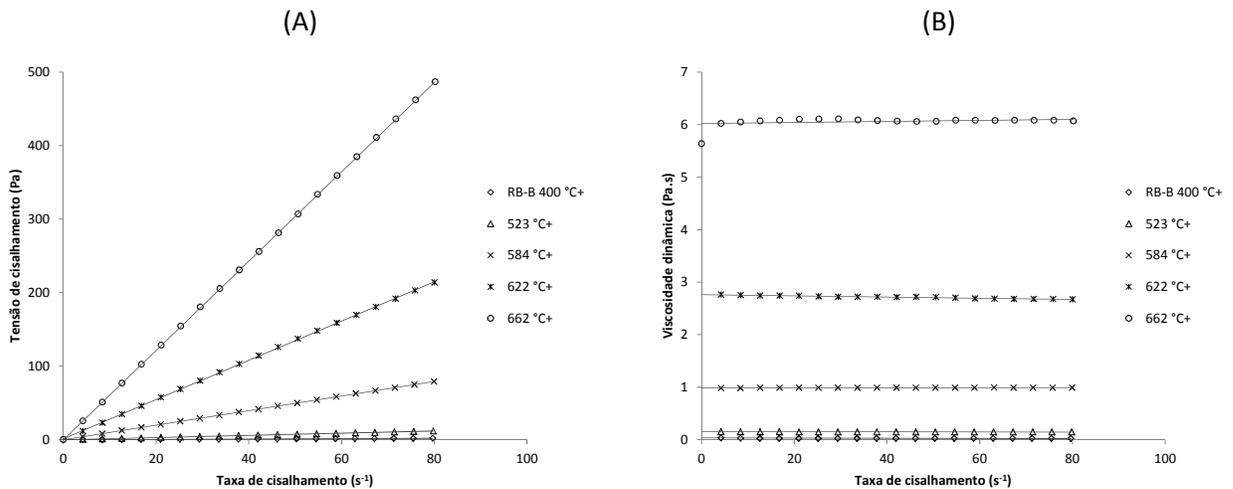


Figura 5.19. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RA-B 400 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.

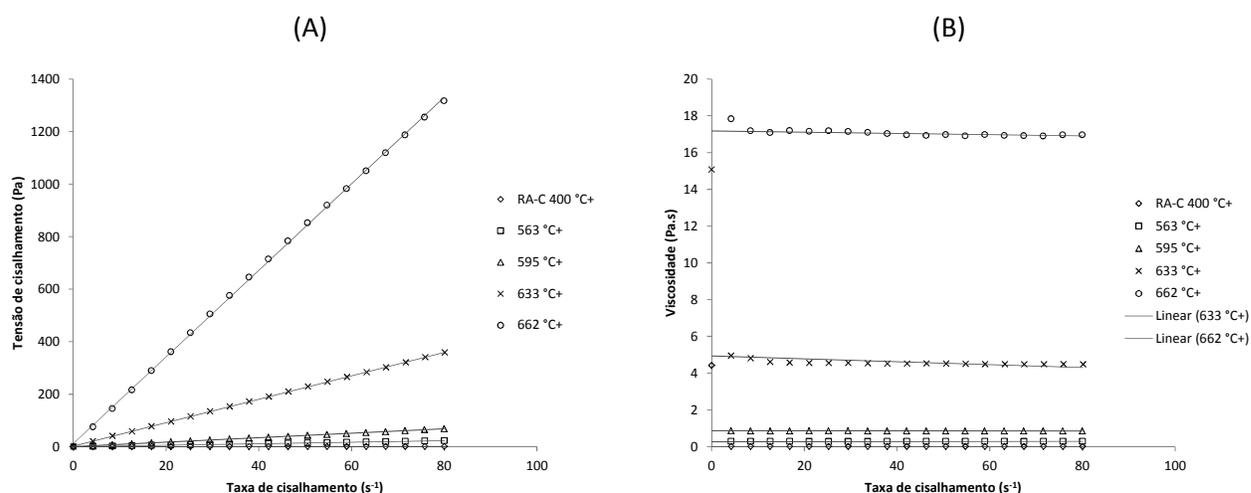


Figura 5.20. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RA-C 400 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.

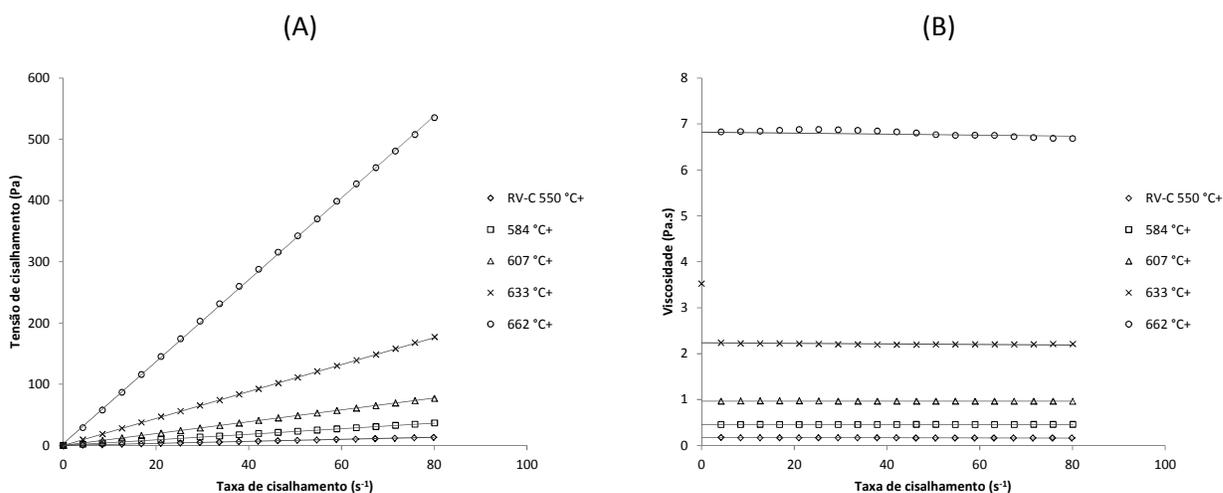


Figura 5.21. (A) Perfis de tensão de cisalhamento e (B) Curva de viscosidade do RV-C 550 °C+ e de seus resíduos da destilação molecular.

A Tabela 5.15 apresenta os valores de viscosidade dinâmica dos resíduos de petróleo e dos resíduos da DM nas condições de ensaio do reômetro, retirados das Figuras 5.18 a 5.21, em conjunto com as temperaturas de destilação e as TAE convertidas pela DESTMOL. Similarmente aos resultados de viscosidade determinados no viscosímetro Stabinger, observou-se que RV-C 550 °C+ possui a maior viscosidade dinâmica e o RA-C 400 °C a menor entre os resíduos analisados à temperatura de 140 °C.

Verifica-se na Tabela 5.15 o aumento da viscosidade dos resíduos da DM conforme se aumenta a temperatura de destilação, para todos os ensaios, uma vez que a complexidade estrutural das frações aumenta com o ponto de ebulição (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). O resultado está de acordo com o observado no ensaio de SARA, em que os compostos como resinas e asfaltenos são concentrados nos resíduos com o aumento da temperatura, tornando-os cada vez mais viscosos.

Tabela 5.15. Viscosidade dinâmica dos resíduos de petróleo e de seus resíduos da destilação molecular

Resíduo de petróleo	T _{DM} (°C)	TAE (°C) - DESTMOL	Temperatura do ensaio (°C)	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Viscosidade dinâmica (mPa.s)
RA-A 400 °C+		400 °C+			37,6
	230	554 °C+			447,8
	260	584 °C+	140	0 – 80	907,0
	294	624 °C+			2327,0
	320	662 °C+			3771,0
RA-B 400 °C+		400 °C+			24,3
	190	523 °C+			148,0
	260	584 °C+	160	0 – 80	990,4
	292	622 °C+			2692,0
	320	662 °C+			6076,0
RA-C 400 °C+		400 °C+			14,4
	240	563 °C+			248,8
	270	595 °C+	140	0 – 80	859,4
	300	633 °C+			4498,0
	320	662 °C+			16710,0
RV-C 550 °C+		550 °C+			166,2
	260	584 °C+			455,4
	280	607 °C+	140	0 – 80	965,1
	300	633 °C+			2202,0
	320	662 °C+			6742,0

Outra maneira de avaliar que houve uma boa separação no destilador molecular é comparando-se os valores das viscosidades dos resíduos da DM com a dos resíduos de petróleo utilizados como

matérias-primas. Os quatro resíduos de petróleo apresentaram viscosidades mais baixas, mostrando que os compostos mais pesados foram concentrados nos resíduos da DM.

Observa-se o RV-C destilado em $T_{DM}=320$ °C apresentou viscosidade dinâmica de 119,72 mPa.s a 100 °C (Tabela 5.14) para o corte e de 6742,0 mPa.s a 140 °C (Tabela 5.15) para o resíduo. Como o aumento da temperatura ocasiona uma diminuição na viscosidade, pode-se dizer que, mesmo comparando em temperaturas de análise diferentes, o corte possui viscosidade inferior ao resíduo da destilação molecular, devido à boa separação do processo.

O fracionamento dos resíduos de petróleo no destilador molecular produziu resíduos com altas viscosidades, com complexidade estrutural característica de resinas e de asfaltenos, que se concentraram com o aumento da temperatura de destilação, indicando que a separação foi eficaz. Além disso, valores de viscosidades altos nas frações dos petróleos são reflexos do aumento da temperatura de ebulição dos seus componentes constitutivos e está, também, relacionado com o aumento da massa específica (RIAZI, 2005).

5.6. Massa Molar

Após a preparação das 5 concentrações de dibenzoíla em tolueno e injeção das amostras nos termistores do osmômetro, a perturbação do equilíbrio termodinâmico no ambiente saturado com vapor de solvente foi traduzida em tensão. Com a temperatura da câmara em 60 °C, as tensões foram utilizadas para a construção da curva de calibração em função da concentração da dibenzoíla (Figura 5.22) e, utilizando-se o procedimento sugerido por SABADINI et al. (1997), obteve-se a constante de calibração K_p a partir do coeficiente angular da curva. Todos os experimentos foram realizados em três repetições independentes e cada ponto experimental representa a média dessas determinações.

Observa-se na Figura 5.22 um bom ajuste linear dos dados de tensões para a dibenzoíla, com um índice de correlação próximo de 1. O cálculo da constante resultou em $K_p=7796,7$ mV Kg/mol e, para avaliar se este valor é adequado para a determinação das massas molares das frações de petróleo, determinou-se a curva de tensão por concentração de polipropileno glicol em tolueno (Figura 5.23).

Da Figura 5.23 tem-se um valor de constante $K_a=10,489$ mV Kg/g e, da razão entre as constantes $M_n = \frac{K_p}{K_a}$, encontra-se a massa molar de 743,3 g/mol para o polipropileno glicol. A massa molar calculada apresentou um valor consistente, com um desvio de 2,5% em relação à massa molar de 725 g/mol do polipropileno glicol relatada pelo fabricante. MOURA e RAMOS (2009) estabeleceram o valor máximo de 5% como um parâmetro que estabelece um critério comparativo do valor do polímero determinado

experimentalmente em relação ao valor do fabricante. Assim, o resultado positivo da constante de calibração da dibenzoíla (K_p) obtida pelo método foi representativo, permitindo sua aplicação nos cálculos subsequentes para determinação de massa molar das frações em estudo.

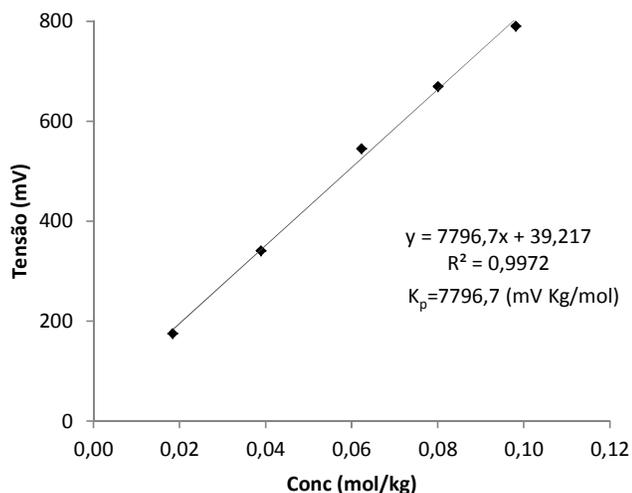


Figura 5.22. Tensão em função da concentração da dibenzoíla em tolueno.

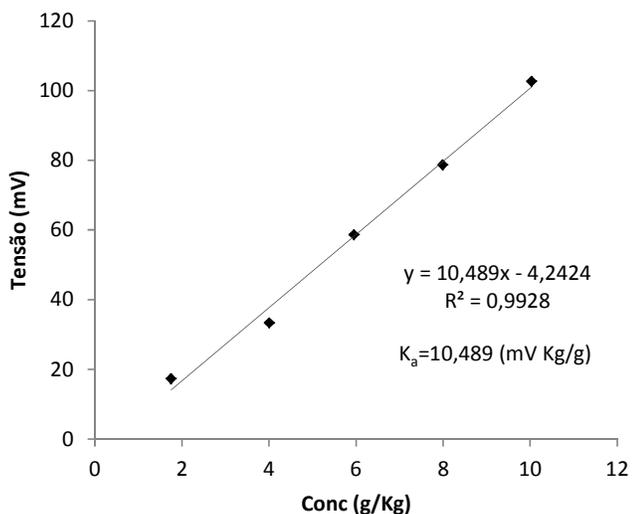


Figura 5.23. Tensão em função da concentração de polipropileno glicol em tolueno.

As Figuras 5.24 a 5.27 apresentam as curvas de perfis de variação de tensão por concentração das frações de petróleo em tolueno dos RA-A, RA-B, RA-C e RV-C, respectivamente. Dentro de cada

figura estão as curvas de cada corte e resíduo nas diferentes T_{DM} e a curva do resíduo inicial, incluídos os parâmetros do ajuste linear e a constante de calibração K_a de cada.

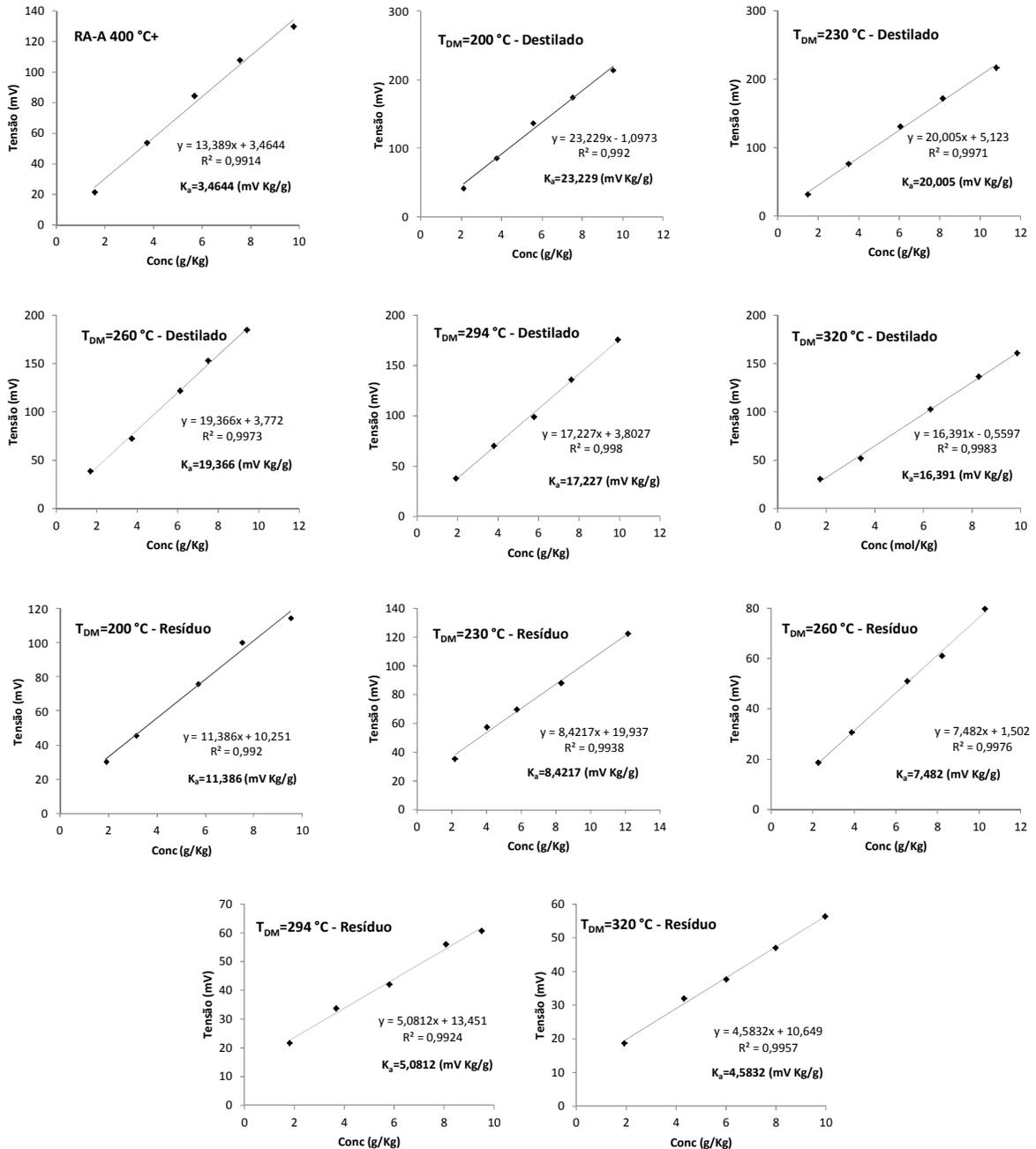


Figura 5.24. Tensão em função da concentração em tolueno do RA-A e das suas frações da destilação molecular.

CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CORTES E RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

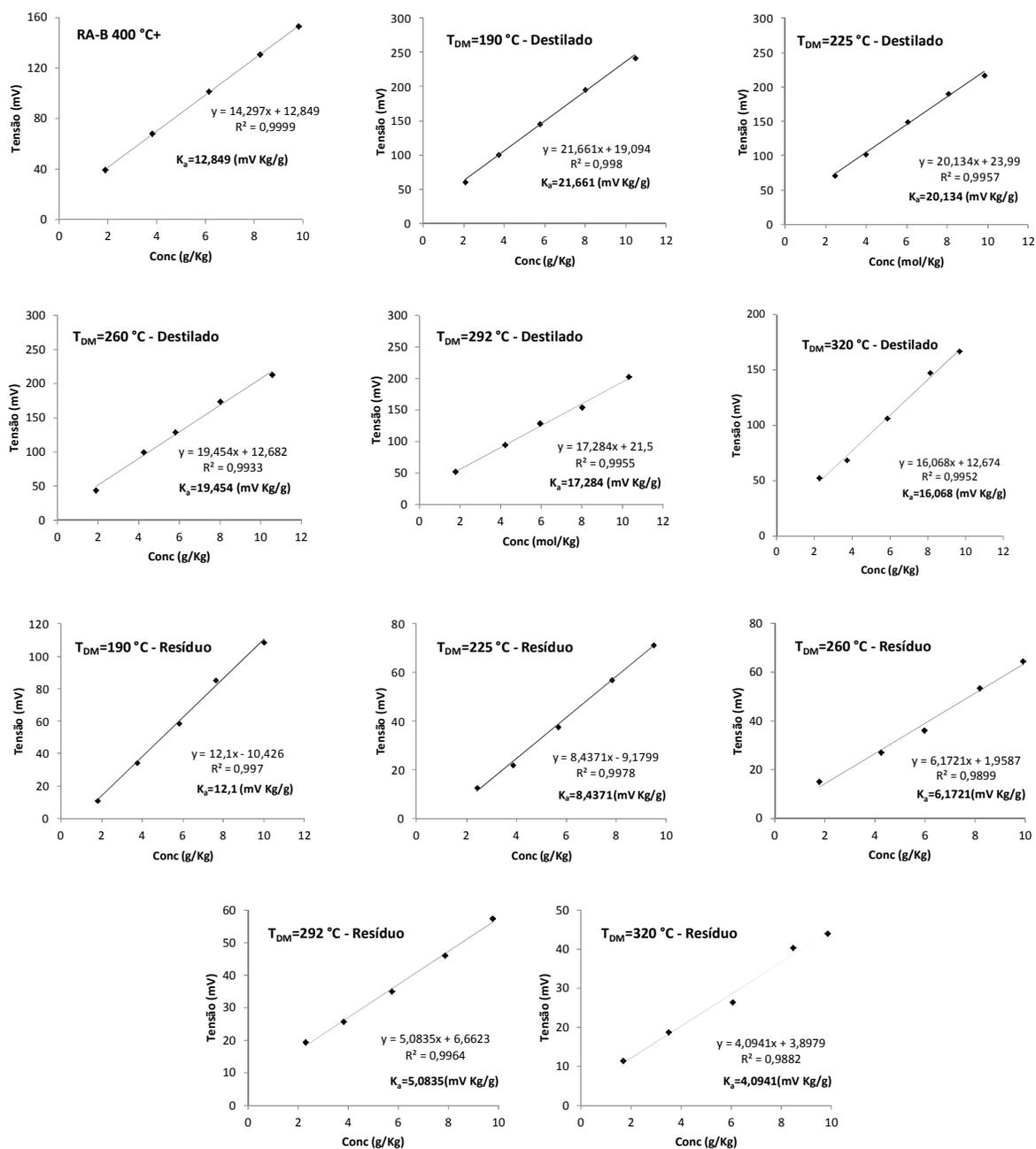


Figura 5.25. Tensão em função da concentração em tolueno do RA-B e das suas frações da destilação molecular.

As constantes K_a determinadas pelos coeficientes angulares das curvas das Figuras 5.24 a 5.27 foram utilizadas para o cálculo das massas molares das frações de petróleo pela relação K_p/K_a . A Tabela 5.16 apresenta a massa molar média numérica (M_n) dos resíduos de petróleo e dos cortes e resíduos da

destilação molecular em cada temperatura de destilação (T_{DM}), acompanhado da TAE convertida pela DESTMOL.

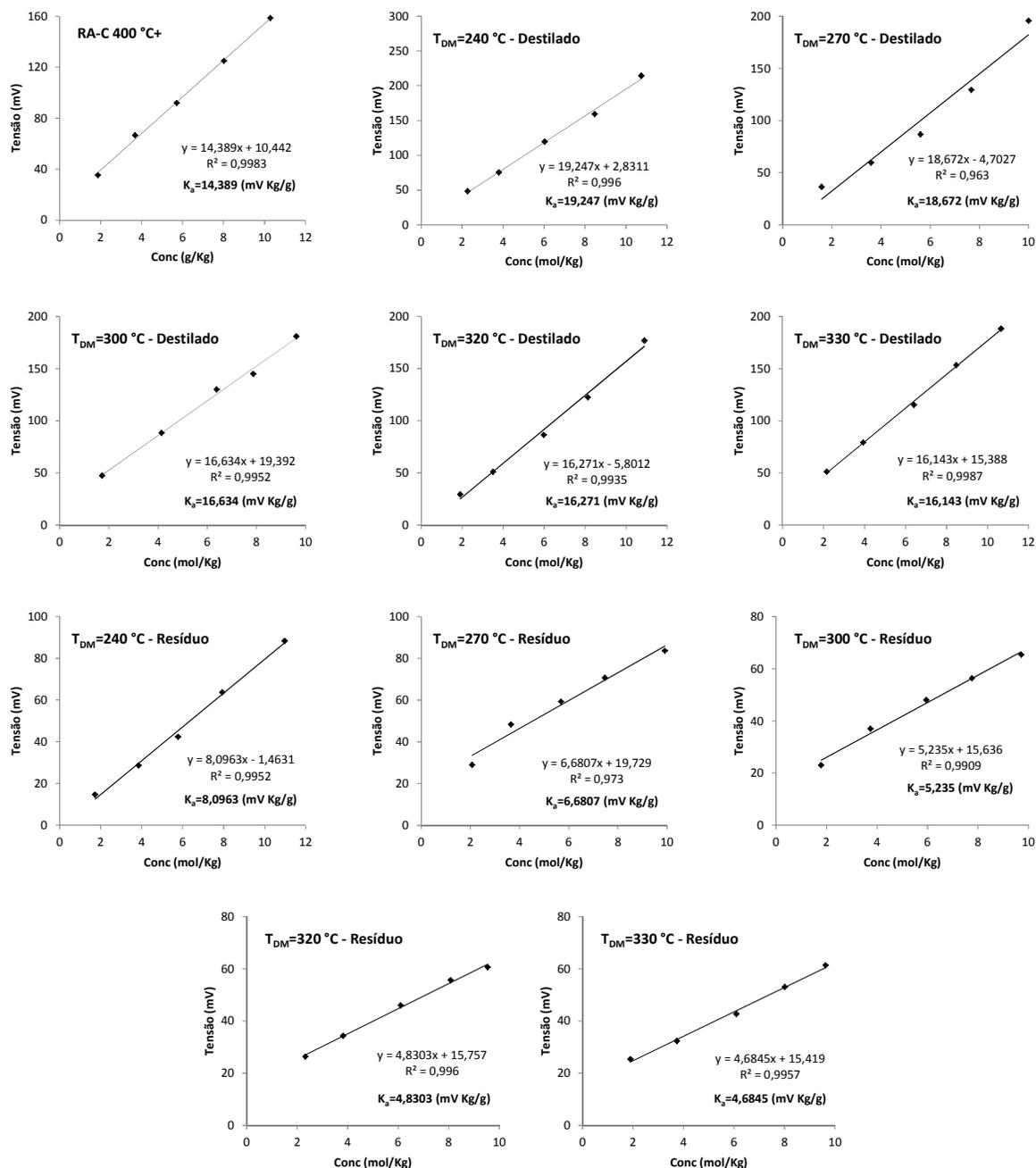


Figura 5.26. Tensão em função da concentração em tolueno do RA-C e das suas frações da destilação molecular.

CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS CORTES E RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

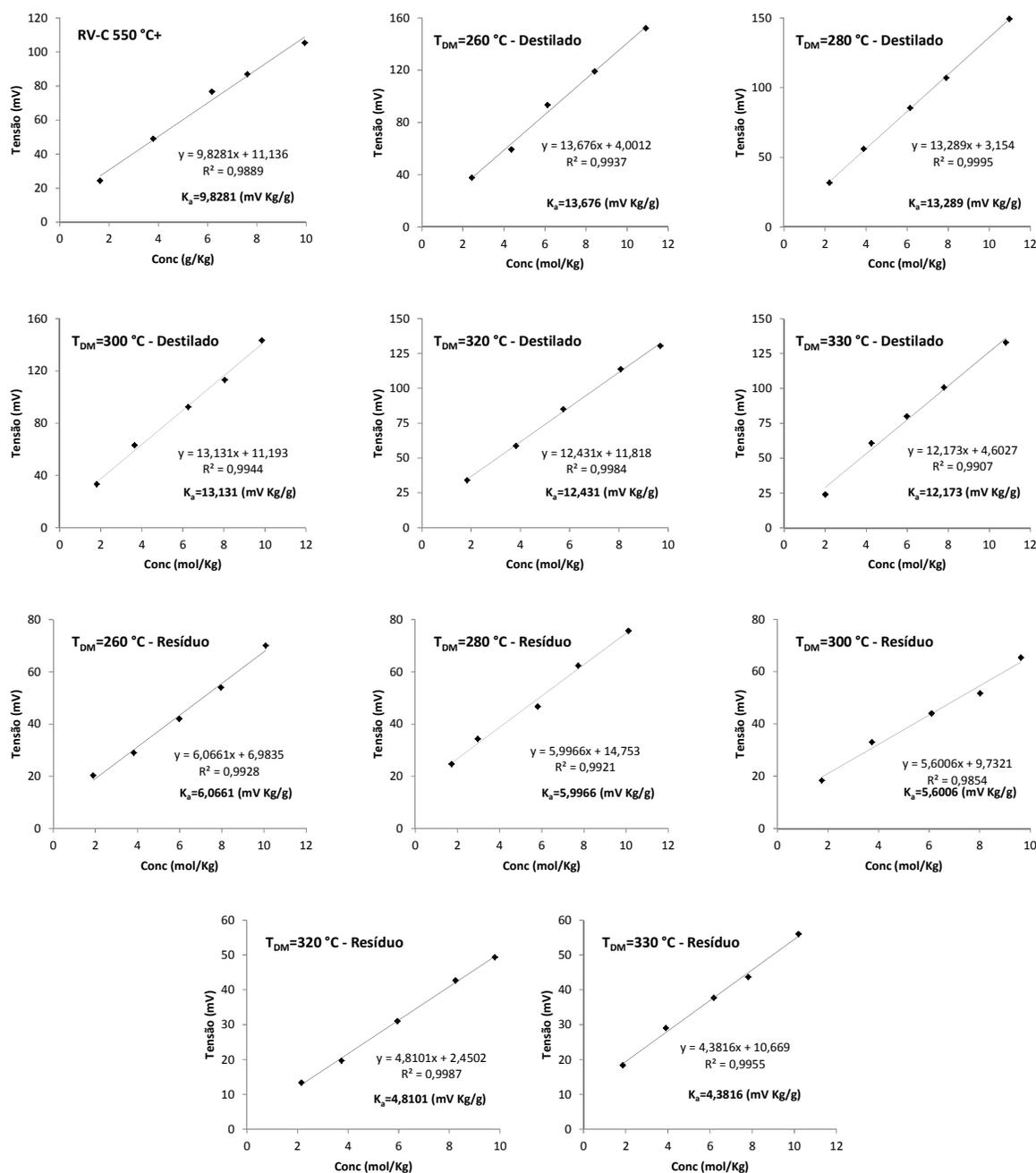


Figura 5.27. Tensão em função da concentração em tolueno do RV-C e das suas frações da destilação molecular.

Nota-se nas Figuras 5.24 a 5.27 que as constantes K_a são menores nos resíduos da DM do que nos resíduos de petróleo alimentados no destilador e do que cortes. Este fato está relacionado à maior concentração de resinas e asfaltenos e menor relação H/C nos resíduos da DM do que nas outras frações. Em sendo assim, as maiores massas molares são esperadas nos resíduos da DM.

Tabela 5.16. Massa molar dos resíduos de petróleo e dos cortes e resíduos da destilação molecular

T_{DM} (°C)	TAE (°C) Cortes	M_n (g/mol) Cortes	TAE (°C) Resíduos	M_n (g/mol) Resíduos
RA-A 400 °C+				582,3
200	400 - 530	335,6	508 °C+	684,8
230	400 - 554	389,7	554 °C+	925,8
260	400 - 584	402,6	584 °C+	1042,1
294	400 - 624	452,6	624 °C+	1534,4
320	400 - 662	475,7	662 °C+	1701,1
RA-B 400 °C+				545,3
190	400 - 523	359,9	490 °C+	644,4
225	400 - 550	387,2	523 °C+	924,1
260	400 - 584	400,8	584 °C+	1263,2
292	400 - 622	451,1	622 °C+	1533,7
320	400 - 662	485,2	662 °C+	1904,4
RA-C 400 °C+				541,9
240	400 - 563	405,1	563 °C+	963,0
270	400 - 595	417,6	595 °C+	1167,0
300	400 - 633	468,7	633 °C+	1489,3
320	400 - 662	479,2	662 °C+	1614,1
330	400 - 678	483,0	678 °C+	1664,4
RV-C 550 °C+				793,3
260	400 - 584	570,1	584 °C+	1285,3
280	400 - 607	583,7	607 °C+	1300,2
300	400 - 633	593,8	633 °C+	1392,1
320	400 - 662	627,2	662 °C+	1620,9
330	400 - 678	640,5	678 °C+	1779,4

Observa-se na Tabela 5.16 que a massa molar média aumentou com o aumento da temperatura de destilação tanto para os cortes quanto para os resíduos. Analisando o RA-A, a massa molar do corte na T_{DM} mais baixa (200 °C) foi 335,6 g/mol e na mais alta (320 °C) aumentou para 475,7 g/mol.

Analogamente, no resíduo da DM nas mesmas condições houve uma variação de 684,8 g/mol a 1701,1 g/mol com o aumento da temperatura. Esse comportamento ocorreu para os quatro resíduos de petróleo estudados.

Os valores experimentais das massas molares dos cortes e resíduos da DM dos resíduos atmosféricos obtidos por VPO situaram-se dentro da faixa dos valores relatados em LIÑAN et al. (2011), que determinaram as massas molares das frações da DM para dois resíduos atmosféricos. No trabalho citado, a massa molar variou de 342 a 490 g/mol para os cortes e de 693 a 1724 g/mol para os resíduos da DM em TAE de 537 °C a 670 °C.

As massas molares dos resíduos de petróleo foram maiores do que as dos cortes e menores do que nos resíduos da destilação molecular, mostrando que os componentes mais pesados da amostra que não evaporaram no processo foram concentrados nos resíduos, enquanto os componentes mais leves foram separados na corrente destilada (corte). Valores altos de massa molar, como ocorreram nos resíduos da destilação molecular, indicam presença de maiores cadeias de carbono e presença de compostos polares na sua estrutura (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007), como mostrado pela análise SARA.

Assim, o processamento dos resíduos de petróleo no destilador produziu produtos com diferenças significativas de massa molar em relação à amostra inicial, indicando a boa separação do processo. Também, o aumento da temperatura do destilador molecular aumentou a massa molar tanto dos cortes quanto dos resíduos e, conseqüentemente, a complexidade estrutural das frações aumentou.

5.7. Conclusões do Capítulo

A metodologia proposta em SANTOS (2005) foi utilizada para a extensão da curva PEV dos petróleos estudados. Com os rendimentos obtidos, as curvas puderam ser estendidas até temperaturas próximas a 700°C e houve um ganho em rendimento de destilado comparando com as metodologias de destilação padronizadas.

Os resíduos de petróleo e os cortes e resíduos da destilação molecular foram caracterizados e os resultados apresentados no capítulo vigente. Comparando-se os pontos de ebulição determinados pela correlação DESTMOL com o intervalo de ponto de ebulição de cada corte analisado por destilação simulada, pôde-se reafirmar a robustez da correlação para predizer os pontos para a extensão da curva PEV.

A eficiência da destilação molecular para o fracionamento de resíduos petróleos foi verificada por meio de análises físico-químicas dos cortes e resíduos obtidos na destilação molecular dos resíduos de petróleo RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA-C 400 °C+ e RV-C 550 °C+.

À medida que a temperatura de destilação molecular foi aumentada, observou-se uma variação das propriedades físico-químicas dos cortes e resíduos da destilação molecular, conforme apresentadas a seguir:

- Diminuição de componentes saturados e aumento dos componentes com maior complexidade estrutural.
- Diminuição da relação H/C.
- Aumento da massa específica e viscosidade dinâmica e cinemática dos cortes e aumento da viscosidade dinâmica dos resíduos.
- Diminuição do °API tanto nos cortes quanto nos resíduos.
- Aumento da massa molar nos cortes e resíduos.

Graças à eficiência do processo de destilação molecular, os cortes da DM apresentaram menores proporções de compostos com estrutura complexa quando comparados com os resíduos da DM e os resíduos iniciais. Com o aumento da T_{DM} os resíduos da DM exibiram maiores valores de massa molar, menores °API, maiores viscosidades e menores relações H/C do que os cortes, pois ocorreu a concentração de compostos com baixa volatilidade e com complexidade estrutural.

É possível confirmar que o processamento dos resíduos de petróleo no protótipo de destilador molecular produziu gasóleos e resíduos com diferenças significativas em relação ao resíduo inicial. Assim, o processo em estudo apresenta uma rota de processamento efetiva para óleo cru pesado e frações pesadas de petróleo provenientes da destilação atmosférica e a vácuo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PROPOSIÇÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Conclusões

As curvas de fluxo de calor do DSC dos resíduos de petróleo mostraram uma região endotérmica característica de reação de craqueamento em temperaturas de análise maiores de 400 °C. Os picos também foram visualizados nas curvas de calor específico das amostras, porém em sentido contrário. Com a determinação da região onde ocorre o craqueamento, destilaram-se os resíduos de petróleo em temperaturas operacionais inferiores a 400 °C, evitando, assim, o craqueamento térmico das amostras.

O protótipo nacional de destilador molecular foi avaliado no processamento de quatro resíduos de petróleo. Inicialmente, os resíduos de petróleo RA-A 400 °C+ e RA-B 400°C foram destilados seguindo um planejamento experimental estrela, que foi uma ferramenta importante para avaliação das variáveis significativas do processo, bem como para determinação de modelos estatísticos que representam o processo. Confirmou-se que o rendimento da destilação é fortemente influenciado pela temperatura do destilador molecular, sendo a variável significativa do processo.

Diante dos resultados dos planejamentos experimentais, os resíduos de petróleo RA-A 400 °C+, RA-B 400 °C+, RA-C 400 °C+ e RV-C 550 °C+ foram destilados variando-se a temperatura de destilação e mantendo-se a vazão de alimentação fixa. Os perfis de rendimento da destilação molecular dessas amostras mostraram que o aumento na T_{DM} acarretou o aumento no rendimento da destilação. Logo, a corrente de destilado foi cada vez mais enriquecida com os componentes mais voláteis da amostra alimentada, que evaporaram nas condições da destilação molecular, enquanto na corrente de resíduos permaneceram os componentes não evaporados.

A metodologia do processo de destilação molecular utilizando a correlação DESTMOL foi eficaz na extensão da curva PEV para os petróleos estudados até valores próximos a 700°C, já que os pontos da extensão apresentaram boa continuidade e uma tendência assintótica em relação à curva PEV convencional. A destilação molecular, além de ser um método alternativo de caracterização, promoveu também um maior aproveitamento dos resíduos, com ganhos em termos de rendimento em massa acumulada variando entre 9,7% e 11,6% para os petróleos estudados, superando o rendimento alcançado nas destilações convencionais.

O intervalo de ponto de ebulição dos cortes obtidos na destilação molecular foi determinado também por cromatografia gasosa de alta temperatura. Houve uma boa sobreposição das curvas de rendimento da destilação simulada de cada corte em relação à curva PEV estendida, com faixas de pontos de ebulição dos cortes próximas às temperaturas da destilação molecular convertidas. Isto demonstra que a correlação DESTMOL conseguiu reproduzir os pontos de ebulição verdadeiros definidos pelos métodos convencionais e que os pontos de extensão são representativos do petróleo. A distribuição por faixas de ponto de ebulição mostrou que com o aumento da temperatura de destilação as frações apresentam compostos com maiores pontos de ebulição. Portanto, o destilador molecular nacional operou de forma adequada e consistente, apresentando uma boa separação dos componentes.

O resultado de SARA mostrou que os cortes apresentam maior quantidade de compostos saturados e aromáticos e os resíduos maior concentração de resinas e asfaltenos em relação à amostra inicial. Já a análise elementar exibiu a diminuição do teor de hidrogênio e, conseqüentemente, da proporção de H/C e o aumento do teor de nitrogênio nos resíduos da destilação molecular, significando que os cortes possuem maior valoração.

Em se tratando das análises dos corte da DM no Viscosímetro Stabinger, foi observado um aumento na massa específica e nas viscosidades cinemática e dinâmica à medida que se aumenta a temperatura da destilação molecular, nas três temperaturas de análise (60, 80 e 100 °C). Por outro lado, um mesmo corte avaliado nas diferentes temperaturas de análise apresentou diminuição do valor dessas propriedades de 60 °C para 100 °C. Todos os cortes da DM apresentaram valores de massa específica e viscosidades inferiores ao da amostra alimentada no destilador. Em relação à análise do °API dos cortes e resíduos da DM dos RA-A e RA-B, houve uma diminuição da propriedade com o aumento da T_{DM} .

As análises de reologia permitiram classificar os resíduos da destilação molecular como Newtonianos, nas condições de estudo. Verificou-se o aumento da viscosidade dinâmica dos resíduos da DM conforme se aumenta a temperatura de destilação. Comparando os valores das viscosidades dos resíduos da DM aos resíduos de petróleo utilizados como matérias-primas, estes apresentaram viscosidades mais baixas, mostrando que os compostos mais pesados foram concentrados nos resíduos da DM.

Observou-se que a massa molar média, determinada por osmometria de pressão de vapor, aumentou com o aumento da temperatura de destilação tanto para os cortes quanto para os resíduos, para os quatro resíduos de petróleo. As massas molares dos resíduos de petróleo foram maiores do que as dos cortes e menores do que nos resíduos da destilação molecular, indicando a presença de maiores cadeias de carbono e presença de compostos polares na sua estrutura dos resíduos da DM.

Assim, o conjunto de caracterizações das frações de petróleo mostrou que processamento dos resíduos de petróleo no destilador produziu produtos com diferenças significativas das propriedades em relação à amostra inicial. Isso indica a boa separação do processo, que foi adequado para obtenção de frações com pontos de ebulição mais altos dos alcançados por destilações convencionais.

Pode-se dizer que os componentes mais pesados dos resíduos de petróleo que não evaporaram durante a destilação molecular foram concentrados nos resíduos, enquanto os componentes mais leves foram separados na corrente destilada (corte). Portanto, os resíduos da destilação molecular apresentaram maior complexidade estrutural e mais compostos polares, como resinas e asfaltenos, do que os cortes e os resíduos de petróleo, e a concentração foi aumentada com o aumento da temperatura de destilação.

Proposição de trabalhos futuros

A avaliação das características dos cortes obtidos na destilação molecular por meio de simulação do processo de craqueamento catalítico (FCC) pode ser realizada em trabalhos futuros para verificar a conversão e adequação desses gasóleos no refino. Sugere-se o uso da destilação simulada para se obter as faixas de ponto de ebulição dos resíduos e, juntamente com as informações dos cortes, avaliar as perdas do processo. Além disso, a caracterização dos resíduos pode ser complementada com ensaios de ponto de amolecimento e penetração, a fim de verificar a aplicação como cimentos asfálticos de petróleo. Por fim, propõe-se a utilização do protótipo nacional de destilador molecular para o fracionamento de “blend” de petróleos (mistura de petróleo) na tentativa de se obter resíduo de vácuo similar ao da destilação a vácuo das refinarias, porém com redução no teor de enxofre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S., GUTIERREZ, L. B., NEGRIN, G. PEREIRA, J. C. Molecular weight of petroleum asphaltenes: A comparison between mass spectrometry and vapor pressure osmometry. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 1548-1560, 2005.

ADÃO, B., DIAS, J. C. M., SILVA, P. F. R., FARO, M. S. Método alternativo para o ensaio de viscosidade cinemática em petróleo e derivados. In: EQUALAB-2005 – Encontro para a qualidade de laboratórios, São Paulo, 2005.

ALTGELT K. H. e BODUSZYNSKI, M. M. *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*. New York: Marcel Dekker, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D1160. Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure. Pennsylvania: ASTM International, 2012. 19 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D2887. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. Pennsylvania: ASTM International, 2012. 20 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D6352. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 to 700°C by gas chromatography. Pennsylvania: ASTM International, 2009, 16 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D3710. Standard test method for boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography. Pennsylvania: ASTM International, 2009. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D2892. Standard test method for distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column). Pennsylvania: ASTM International, 2005, 32 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D7169. Standard test method for

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography. Pennsylvania: ASTM International, 2005, 17 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D1298. STANDARD test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. Pennsylvania: ASTM International, 2005, 6 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D7042. Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity). Pennsylvania: ASTM International, 2004, 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D5236. Standard test method for distillation of heavy hydrocarbon mixtures (vacuum potstill method). Pennsylvania: ASTM International, 2003, 18 p.

ANP 2012 - Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: Agência Nacional de Petróleos, 2012.

BALLESTEROS HERNADEZ, J. A., LIÑAN, L. Z., JARDINI, A., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, MEDINA, L. C. Determinação do calor específico de derivados ultrapesados de petróleo. IBP2712. Rio Oil & Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2008.

BARBOSA, L., L., KOCK, F. V. C., SILVA, R., FREITAS, J. C. C., LACERDA JR, V., CASTRO, E. V. R. Application of Low-Field NMR for the Determination of Physical Properties of Petroleum Fractions. Energy Fuels, v. 27, p. 27, 673–679, 2013.

BARROS, N. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007.

BATISTELLA, C. B., SBAITE, P., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., WINTER, A., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R. Heavy petroleum fractions characterization: a new approach through molecular distillation. 2º Congresso Mercosul de Engenharia Química & 4º Congresso Mercosul De Engenharia e Processos (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brasil, 2005.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATISTELLA, C.B., MACIEL, M. R. W., MACIEL FILHO, R. Rigorous modeling and simulation of molecular distillations: development of a simulator under conditions non ideality of the vapor phase. *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, p. 1309-1315, 2000.
- BATISTELLA C.B. e WOLF MACIEL, M.R. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, p. 53-60, 1998.
- BATISTELLA, C.B. e WOLF MACIEL, M.R. Obtenção de beta-carotenos a partir do óleo de palma através da destilação molecular. 1° Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur, Setembro, Bahia Blanca, Argentina, 1997.
- BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, p. 19-24, 1996.a.
- BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R. (b) Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film. 6th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Atenas, Grécia, 1996.b.
- BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R. Application of molecular distillation on the fine chemical separations. 12th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praga, República Tcheca, 1996.c.
- BATISTELLA, C. B. Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Mestrado).
- BOCZKAJ, G., PRZYJAZNY A., KAMIŃSKI, M. A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions. *Analytical Science Chemistry*, v. 399, p. 3253–3260, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOHÓRQUEZ, J. Avaliação e aplicação dos resultados da curva PEV estendida em sistemas de processamento e refino de frações pesadas de petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese (Mestrado).

BOURSIER, L., SOUCHON, V., DARTIGUELONGUE, C., PONTUS, J., COURTIADÉ, M., THIÉBAUT, D. Complete elution of vacuum gas oil resins by comprehensive high-temperature two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1280, p. 98–103, 2013.

BRANDÃO PINTO, U. Uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura para extrapolação da curva de ponto de ebulição verdadeiro de petróleos. *Bol. téc. Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 45 (3/4), p. 343-349, 2002.

BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S., SOUZA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2011.

BURCH, C. R. Oils, greases and high vacuum. *Nature*, v. 72, p. 729, 1928 apud BATISTELLA, C. B. Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Mestrado).

BURROWS, G. *Molecular distillation*. Oxford University Press, Oxford, 1960.

CARBOGNANI, L. LUBKOWITZ, J., GONZALEZ, M. F., PEREIRA-ALMAO, P. High temperature simulated distillation of Athabasca vacuum residue fractions. Bimodal distributions and evidence for secondary “on-column” cracking of heavy hydrocarbons. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2831-2839, 2007

CARDENAS CONCHA, V. O. Estudo experimental e modelagem matemática da separação de asfaltenos e óleos lubrificantes provenientes do resíduo de petróleo por desasfaltação supercrítica. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Doutorado).

CELIS ARIZA, O. J. Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultra - pesados de petróleo utilizando radiação laser. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese (Mestrado).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DODD, J. W. e TONGE, K. H. *Thermal Methods*. London, John Wiley & Sons, 1987.

DUAN, J., WANG, W., LIU, H., GONG, J. Modeling the characterization of the plus fractions by using continuous distribution function. *Fluid Phase Equilibria*, v. 345, p. 1-10, 2013.

DULAURENT, A., DAHAN, L., THIÉBAUT, D., BERTONCINI, F., ESPINAT, D. Extended simulated distillation by capillary supercritical fluid chromatography. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 62, p. 33-42, 2007.

DUTRIEZ, T., COURTIADÉ, M., THIÉBAUT, D., DULOT, H., BERTONCINI, F., VIAL, J., HENNION, M-C. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils. *Journal of Chromatography*, v. 1216, p. 2905-2912, 2009.

FALLEIRO, R. M. M. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Mestrado).

FAN, T. e BUCKLEY, J. S. Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils. *Energy & Fuels*, v. 16, p. 16, 1571-1575, 2002.

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.

FGV PROJETOS – O mercado do petróleo: oferta, refino e preço. Rio de Janeiro, v. 15, 2012.

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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 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. Obtenção de monoglicérides de alta concentração através do processo de destilação molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese (Mestrado).

FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Response surface methodology applied to optimization of distilled monoglycerides production. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 82, p. 673 – 678, 2005.

GARY, J. H., HADWERK, G. E. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. New York: Marcel Dekker, 2001.

HICKMAN, K. C. D. High-Vacuum short-path distillation - A review. *Chemical Review*, v. 34, p. 51-106, 1943.

HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. *The applications of molecular distillation*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1971.

HU, H., HUANG J., WU, S., YU, P. Simulation of vapor flows in short path distillation *Computers and Chemical Engineering*, v. 49, p. 127– 135,2013.

KALIL, S. J., MAUGERI, F., RODRIGUES, M. I. Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization. *Process Biochemistry*, v. 35, p. 539–550, 2000.

LANGMUIR, I. The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Physical Review*, v. 2 (5), p. 329-342, 1913 apud BATISTELLA, C. B. Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

centrífugo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Mestrado).

LATTIMER, B. Y. e OUELLETTE, J. Properties of composite materials for thermal analysis involving fires. Composites: Part A, v. 37, p. 1068–1081, 2006.

LOPES, M. S. Utilização de novas metodologias experimentais para desenvolvimento de uma pré-astm para extensão da curva PEV de petróleos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Tese (Doutorado).

LOPES, M. S., WINTER, A., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R. WOLF MACIEL, M. R., MEDINA, L. Análise estatística das frações pesadas de petróleo processadas através da destilação molecular. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas - SP, 2007.

LUTISAN, J., CVENGROS, MICOV, M. Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator. Chemical Engineering Journal, v. 85, p. 225-234, 2002.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos – Ênfase na indústria do petróleo. Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

MADHUSUDAN REDDY, K., WEI, B., SONG, C. High-temperature simulated distillation GC analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Today, v. 43, p. 187-202, 1998.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Rio de Janeiro : Interciência, 2005.

MARTINS, P. F., CARMONA, C., MARTINEZ, E. L., SBAITE, P., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Short path evaporation for methyl chavicol enrichment from basil essential oil. Separation and Purification Technology, v. 87, p.71–78, 2012.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MARTINS, P. F. Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006. Tese (Doutorado).

MERDRIGNAC, I., ESPINAT, D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 62, p. 7–32, 2007.

MORAES, E. B., MARTINS, P. F., BATISTELLA, C. B., ALVAREZ, M. E.T. MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Molecular distillation: a powerful technology for obtaining tocopherols from soya sludge. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 132, p. 1066-1076, 2006.

MOTHÉ, C. G., JUNIOR, C. S. S. Petróleo pesado e ultrapesado - Reservas e produção mundial. *TN Petróleo*, v. 57, p. 76 – 81, 2007.

MOURA, L. G. M. e RAMOS, A. C. S. Obtenção da massa molar de asfaltenos através de osmometria de pressão de vapor. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 231-240, 2009.

PARISOTTO, G. Determinação do número de acidez total em resíduo de destilação atmosférica e de vácuo do petróleo empregando a espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR) e calibração multivariada. Santa Maria: Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. Tese (Mestrado).

RANA, M. S., SÁMANO, V., ANCHEYTA, J., DIAZ, J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, v. 86, p. 1216–1231, 2007.

REOTERM. Análise reológica de materiais altamente viscosos. Curso de capacitação, Campinas, 2009.

RIAZI, M. R. Characterization and properties of petroleum fractions. ASTM International, Conshohocken, Pennsylvania, 2005.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ROCHA, E. R. L., LOPES, M. S., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., BATISTELLA, C. B., MEDINA, L. C. Application of Molecular Distillation Process to Extend the True Boiling Point Curve of Petroleum residues 400 °C+. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 5, p. 116-120, 2011.

ROCHA, E. R. L., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., BATISTELLA, C. B., MEDINA, L. C. Using special falling film molecular distiller for evaluation of petroleum residue 400 °C+. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering-CHISA, Praga, Republica Tcheca, 2010.

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. Tese (Mestrado).

ROCHA, E. R. L., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., BATISTELLA, C. B., MEDINA, L. C. Desenvolvimento de unidade de destilação molecular nacional e aplicação na avaliação de petróleos extrapesados. IBP2724. Rio Oil & Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2008.

ROCHA, R. S. Determinação experimental de correntes do processo de destilação molecular de resíduos de petróleo e extensão da curva PEV. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese (Mestrado).

ROSENVOLD, R. J., DUBOW, J. B., RAJESHWAR, K. Thermal analyses of Ohio bituminous coals. *Thermochimica Acta*, v.3, p. 321-332, 1982.

ROUSSIS, S. e FITZGERALD, W. P. Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils. *Analytical Chemistry*, v. 72, p. 1400–1409, 2000.

SABADINI, E., ASSANO, E. M., ATVARS, T. D. Z. Molecular weight of polyethylene glycols by vapor pressure osmometry: An alternative data treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, p. 595-600, 1997.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

SBAITE, P.; BATISTELLA, C. 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. *Science and Technology*, v. 21, p. 265-274, 2006.

SEIFERT, W. K. Carboxylic acids in petroleum and sediments. *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe*, v.32, p. 1-49, 1975.

SKLO, A. S. Fundamentos do refino de petróleo. Rio de Janeiro: Interciencia, 2005.

SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum - 4th ed. Chemical industries, v 114, 2006.

SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum product analysis. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.

SPEIGHT, J. G., WERNICK, D. L., GOULD, K. A., OVERFIELD, R. E., RAO, B. M. L., SAVAGE, D. W. Molecular weight and association of asphaltenes – A critical review. *Rev. Inst. Fra. Pet*, v. 40, p. 51-61, 1985.

STATISTICA. Habilitado para a UNICAMP pela StatSoft. 2004. Analisador e administrador de dados e de gráficos aplicados na área de ciências e engenharia. 2004.

THERMO SCIENTIFIC. Thermo Fischer Scientific HAAKE RheoStress 6000, the universal rheometer. Karlsruhe: Thermo Fisher Scientific Inc, 2007.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciencia, 2ª Edição, Rio de Janeiro, 2001.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. 2 ed. Rev. Berlin: Springer-Verlag, p. 375-423, 1984.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- TOVAR, L. P., WOLF MACIEL, M. R., WINTER, A., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L. C. Reliability-based optimization using surface response methodology to split heavy petroleum fractions by centrifugal molecular distillation process separation science and technology, v. 47, p. 1213–1233, 2012.a.
- TOVAR, L. P., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., BATISTELLA, C. B., ARIZA, O. J. C., MEDINA, L. C. Overview e computational approach for studying the physicochemical characterization of high-boiling-point petroleum fractions (350 °C+). Oil & Gas Science and Technology, v. 67, p. 451-477, 2012.b.
- TOVAR, L. P., PINTO, G. M., WOLF MACIEL, M. R., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R. Short path distillation process of lemongrass essential oil: Physicochemical characterization and assessment quality of the distillate and the residue products. Industrial and Engineering Chemistry Research, v.50, p. 8185–8194, 2011.a.
- TOVAR, L. P., WOLF MACIEL, M. R., ARAUJO, A. S., MACIEL FILHO, R., BATISTELLA, C. B., MEDINA, L. C. Kinetic study on catalytic cracking of Brazilian high-boiling-point petroleum fractions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 110, p. 1267-1281, 2011.b.
- 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.
- TOVAR, L. Purificação do óleo essencial de “*Cymbopogon citratus*” para a concentração de citral utilizando a destilação molecular Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008. Tese (Mestrado).
- VAZ, BONIEK GONTIJO. Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Tese (Doutorado).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VILLALANTI, D. C., MAYNARD, J. B., RAIA, J. C., ARIAS, A. A. Yield correlations between crude assay distillation and high temperature simulated distillation (HTSD). Distillation Symposium, Distillation Design and Operation: Troubleshooting, Operation and Optimization, Paper 51b, 1997.

WILSON, J. W. Fluid catalytic cracking: technology and operation. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Books, 1997.

WINTER, A. Desenvolvimento de tecnologia de destilação molecular reativa: projeto e construção da unidade. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. Tese (Doutorado).

WINTER, A., BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L. Development of intensified hybrid equipment: reactive molecular distiller. ICHEAP-9: 9TH International conference on chemical and process engineering, Chemical Engineering Transactions, v. 17, p. 1633-1638, 2009.

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. Tese (Mestrado).

WINTER, A., ZUÑIGA LIÑAN, L., BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L. Split fraction of basic lubricant oils by falling film molecular distiller. 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague - Czech Republic, 2006.

ZUÑIGA LIÑAN, L., LIMA NASCIMENTO, N. M., MANENTIC, F., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L. C. Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15 K+. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p. 243-258, 2012.

ZUÑIGA LIÑAN, L., LIMA NASCIMENTO, N. M., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L. C., EMBIRUÇU, M. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 78, p. 78-85, 2011.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ZUÑIGA LIÑAN, L., LOPES, M. S., WOLF MACIEL, M. R., LIMA NASCIMENTO, N. M., , MACIEL FILHO, R., EMBIRUÇU, M, MEDINA, L. C. Molecular distillation of petroleum residues and physical-chemical characterization of distillate cuts obtained in the process. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 3068–3076, 2010.

ZUÑIGA LIÑAN, L. 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).