

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados
Nacionais através do Processo de Destilação Molecular**

Autora: Paula Sbaite Duarte dos Santos

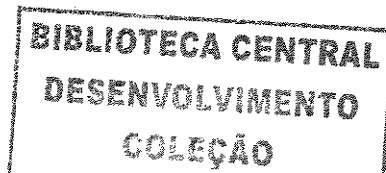
Orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientador: Dr. César Benedito Batistella

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

28 de Junho de 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	T/UNICAMP
	Sa59.2
V	EX
TOMBO BC/	66969
PROC.	16.123.06
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	13-02/06
Nº CPD	

Bil. id 374857

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

Sa59e Santos, Paula Sbaite Duarte dos
Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular / Paula Sbaite Duarte dos Santos.-- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel, César Benedito Batistella.

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

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

Título em Inglês: Extension of the true boiling point curve for national heavy
petroleums through molecular distillation process

Palavras-chave em Inglês: Distillation Molecular e Petroleum residue

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Antônio Carlos Bannwart, Denis José Schiozer, Elenise Bannwart
de Moraes Torres e Rogério Favinha Martini

Data da defesa: 28/06/2005

Folha de aprovação

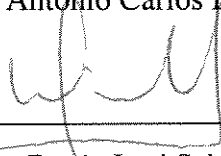
Tese de Doutorado defendida por Paula Sbaite Duarte dos Santos e aprovada em 28 de junho de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora



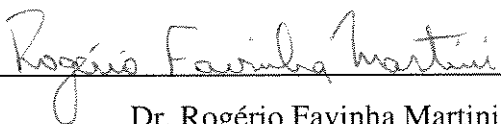
Prof. Dr. Antônio Carlos Bannwart



Prof. Dr. Denis José Schiozer



Dra. Elenise Bannwart de Moraes Torres



Dr. Rogério Favinha Martini

200604107

Folha de versão final

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

A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is cursive and stylized, appearing to read 'Maria Regina Wolf Maciel'.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Orientadora

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pela orientação e amizade.
- Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pelos ensinamentos e carinho.
- Ao Dr. Cesar Benedito Batistella, pela co-orientação e dedicação.
- À Lilian Medina e à Rosana Kunert pela oportunidade de fazer parte de um projeto de tamanha importância e pela amizade.
- Aos colegas de diversos setores do CENPES/PETROBRAS, em especial ao Alexandre, à Leni e à Cristina, e da REPLAN/PETROBRAS, em especial ao Bento, Vecchi, Lauro e Vladimir, pela oportunidade de realizar parte das análises físico-químicas deste trabalho, utilizando sua equipe e infraestrutura e pela dedicação.
- Ao Prof. Dr. Watson Loh e à Priscilla (IQ/UNICAMP) e ao Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed (*in memoriam* (FEQ/UNICAMP), pelo apoio institucional e facilidades oferecidas.
- Ao Alan, pelo amor que ilumina minha vida.
- Aos membros do LOPCA/LDPS, atuais e anteriores, pelo apoio e presteza com que atenderam minhas solicitações e, especialmente, pelo carinho e companheirismo.
- Aos amigos, Gabriela, Nilson, Magno, Edinara, Marcela, Cláudia, Elenise, Mario, Patrícia, Vanessa, Delba, Alessandra, Aline, Martin e Vera, por tudo.
- Aos meus pais, Majed e Roseli e aos meus irmãos Charles e Cláudia, pelo amor e imenso incentivo.
- À Gladys, pelo amor e carinho de mãe.
- À todos os meus familiares, especialmente meus sobrinhos, pelos momentos alegres proporcionados.
- À PETROBRAS, FINEP e CNPq, pela oportunidade e pelo apoio financeiro.
- Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, que considero mais
um grande passo em minha carreira, à
Deus por estar sempre presente e clarear
o meu caminho.

RESUMO

Destilação Molecular é um processo de separação que utiliza alto vácuo, temperaturas de operação reduzidas e curta exposição do material à temperatura operacional. O termo resíduo de vácuo (frações pesadas de petróleo) se refere ao fundo da destilação à vácuo, que tem uma temperatura atmosférica equivalente (TAE) acima de 540°C. A determinação da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) é bem estabelecida para frações de petróleos que alcançam o PEV de aproximadamente 565°C por meio da Sociedade Americana de Testes e Materiais. Para temperaturas mais elevadas, não existe, ainda, um método padronizado. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método novo e apropriado para estender a curva PEV para ser utilizada na caracterização de resíduos de vácuo de petróleos pesados. Por meio de um destilador molecular de filme descendente, experimentos foram realizados usando frações pesadas de petróleos brasileiros, onde as temperaturas operacionais foram aumentadas sistematicamente. As frações obtidas em cada uma das temperaturas pré-estabelecidas foram coletadas, quantificadas e caracterizadas para ambas as correntes do destilador. Com uma melhor caracterização dos petróleos brasileiros, que são considerados pesados, será possível aumentar os rendimentos operacionais nas refinarias, além da obtenção de produtos de alto interesse comercial. De acordo com os resultados obtidos, foi possível estender a curva PEV através do processo de Destilação Molecular com boa precisão utilizando a correlação FRAMOL desenvolvida. Isto é de extrema importância, uma vez que permite definir melhores estratégias e condições operacionais para o processamento de petróleo, representando um progresso considerável na análise de frações pesadas de petróleo. Os desenvolvimentos realizados nesse trabalho são muito importantes desde que nenhuma metodologia padronizada está disponível para cálculo da curva PEV estendida e devido à grande quantidade de petróleo pesado encontrado hoje.

Palavras-chave: Petróleo, Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro, Frações Pesadas de Petróleo, Destilação Molecular, Resíduo de Vácuo.

ABSTRACT

Molecular Distillation is a separation process which explores high vacuum, operation at reduced temperatures and brief exposition of the material to the operating temperature. The term vacuum residue (heavy petroleum fractions) refers to the bottom of the vacuum distillation, which has an atmospheric equivalent temperature (AET) above 540°C. The determination of the True Boiling Point (TBP) curve is well established for petroleum fractions that reach the TBP up to 565°C by the American Society for Testing and Materials (ASTM). Even so, for higher temperatures, there does not exist a standard methodology as yet. The objective of this work is to develop a new and more appropriated method to extend the TBP curve in order to use it for characterizing vacuum residue of heavy petroleum. Through falling film molecular distillator, experiments were carried-out using heavy fractions of Brazilian petroleum, where operating temperatures were increased systematically. The fractions obtained in each one of the pre-established temperatures were collected, quantified and characterized for both streams of the distillator. With a better characterization of the Brazilian petroleum, which is considered heavy, it will be possible to increase the operational yields in refineries, besides obtaining products of greater commercial interest. Regarding the results obtained, it is possible to extend the TBP curve through Molecular Distillation process with very good precision using the FRAMOL correlation developed. This is very important since it is possible to define better strategies and operating conditions for the petroleum processing representing a considerable progress in the analysis of heavy petroleum fractions. The developments achieved in this work are very important since no standard methodology is available for calculating the TBP extended curve and due to the large amount of heavy petroleum available currently.

Keywords: Petroleum, True Boiling Point Curve, Heavy Petroleum Fractions, Molecular Distillation Vacuum Residue.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	xiii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. PETRÓLEO: CONCEITOS, FRAÇÕES PESADAS E CARACTERIZAÇÃO.....	8
2.1.1. PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE PETRÓLEO.....	10
2.2. DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	19
2.2.1. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE.....	22
2.3. PLANEJAMENTO FATORIAL.....	23
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL ADOTADA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR, PLANEJAMENTOS FATORIAIS E CARACTERIZAÇÃO.....	25
3.1. DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE	26
3.1.1. REALIZAÇÃO DE ESTUDO PARA EXTENSÃO E AVALIAÇÃO DA CURVA PEV PARA RESÍDUOS $T = 420^{\circ}\text{C}$ E RESÍDUOS DE VÁCUO (OBTIDOS POT STILL).....	33
3.1.2. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DESTILAÇÃO.....	33
3.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS (PLANEJAMENTOS FATORIAIS).....	33
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DE DESTILADO E RESÍDUO OBTIDAS.....	34
3.3.1. ANÁLISE ELEMENTAR.....	34
3.3.2. CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA TEMPERATURA / DESTILAÇÃO SIMULADA.....	35

3.3.3. OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR.....	39
3.3.4. DENSIDADE ISO 12185 E ASTM D70.....	45
3.3.5. RESÍDUO DE CARBONO ASTM D4530.....	45
3.3.6. MÉTODO SARA ASTM D4124.....	46
3.3.7. METAIS ASTM D1193, D5184 E N-1612.....	46
3.3.8. TEOR DE ASFALTENOS ASTM D6560.....	46
3.3.9. TEOR DE ENXOFRE ASTM D4294 OU D1552.....	46
3.3.10. PENETRAÇÃO ASTM D5.....	47
3.3.11. VISCOSIDADE ASTM D4402.....	47
3.3.12. PONTO DE AMOLECIMENTO ASTM D36.....	47
 CAPÍTULO 4: PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS.....	49
4.1. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE LUBRIFICANTES (PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS).....	50
4.1.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “A”.....	50
4.1.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “B”.....	53
4.1.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “C”.....	57
4.1.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “D”.....	60
4.1.5. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “E”.....	63
4.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE RESÍDUOS 420°C (PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS).....	66
4.2.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO ALFA 420°C+.....	67
4.2.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO GAMA 420°C+.....	70
4.2.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DELTA 420°C+.....	73
4.2.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO OMEGA 420°C+.....	76

MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (correntes de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	112
6.3. PESO MOLECULAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (correntes de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS DE VÁCUO.....	119
6.4. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (correntes de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	121
6.5. RESÍDUO DE CARBONO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	125
6.6. ANÁLISES PELO MÉTODO SARA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	128
6.7. ANÁLISES DE METAIS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	131
6.8. TEOR DE ASFALTENOS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	133
6.9. TEOR DE ENXOFRE DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	135
6.10. PENETRAÇÃO, VISCOSIDADE E PONTO DE AMOLECIMENTO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420 ⁰ C E DE VÁCUO.....	138

CAPÍTULO 7: CORRELAÇÃO FRAMOL E CURVAS PEV ESTENDIDAS...143

7.1. ESTUDO PARA EXTENSÃO DAS CURVAS PEV.....	144
7.1.1. CURVAS PEV ESTENDIDAS ALFA.....	145
7.1.2. CURVAS PEV ESTENDIDAS GAMA.....	146
7.1.3. CURVAS PEV ESTENDIDAS DELTA.....	147
7.1.4. CURVAS PEV ESTENDIDAS OMEGA.....	148

4.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE RESÍDUOS DE VÁCUO (PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS).....	79
4.3.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO ALFA 565°C+.....	79
4.3.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO GAMA 545°C+.....	82
4.3.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO DELTA 540°C+.....	85
4.3.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO OMEGA 560°C+.....	88

CAPÍTULO 5: CURVAS DE DESTILAÇÃO OBTIDAS PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....93

5.1. ESTUDO PARA EXTENSÃO E AVALIAÇÃO DA CURVA PEV PARA RESÍDUOS T = 420°C (MAIS LEVE) (OBTIDOS POT STILL).....	94
5.1.1. RESÍDUO ALFA 420°C +.....	96
5.1.2. RESÍDUO GAMA 420°C +.....	97
5.1.3. RESÍDUO DELTA 420°C +.....	98
5.1.4. RESÍDUO OMEGA 420°C +.....	99
5.2. ESTUDO PARA EXTENSÃO E AVALIAÇÃO DA CURVA PEV PARA RESÍDUOS DE VÁCUO T = 540/565°C+ (OBTIDOS POT STILL).....	100
5.2.1. RESÍDUO DE VÁCUO ALFA 565°C +.....	101
5.2.2. RESÍDUO DE VÁCUO GAMA 545°C +.....	102
5.2.3. RESÍDUO DE VÁCUO DELTA 540°C +.....	103
5.2.4. RESÍDUO DE VÁCUO OMEGA 560°C +.....	104

CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO.....107

6.1. ANÁLISE ELEMENTAR E RAZÕES H/C DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C E DE VÁCUO.....	108
6.2. CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA TEMPERATURA/DESTILAÇÃO SIMULADA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR	

7.2.	DESENVOLVIMENTO DA NOVA CORRELAÇÃO PARA EXTENSÃO DA CURVA PEV.....	150
7.2.1.	METODOLOGIA.....	150
7.2.2.	DESENVOLVIMENTO DA EXPRESSÃO MATEMÁTICA.....	151
7.2.3.	EXPRESSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA PEV.....	156
7.2.4.	APLICAÇÃO DA CORRELAÇÃO DESENVOLVIDA (FRAMOL) PARA EXTENSÃO DAS CURVAS PEV.....	158
7.3.	AValiação DAS CORRELAÇÕES DISPONÍVEIS NA LITERATURA PARA CÁLCULO DA CURVA PEV.....	165
7.3.1.	CÁLCULO DA CURVA PEV UTILIZANDO A EXPRESSÃO ALTERNATIVA DELTA UIC.....	166
7.3.2.	CÁLCULO DA CURVA PEV UTILIZANDO A EXPRESSÃO ALTERNATIVA ASTM D1160 APLICADA À DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	166
7.3.3.	CÁLCULO DA CURVA PEV UTILIZANDO AS EQUAÇÕES DE BODUSZYNSKI.....	167
 CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....		171
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		175
 ANEXO.....		183

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Foto do destilador molecular de filme descendente utilizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).....	26
Figura 2: Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao utilizado no LDPS/FEQ/UNICAMP.....	28
Figura 3: Representação esquemática do princípio de operação do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.....	29
Figura 4: Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.....	29
Figura 5: Esquema de cromatógrafo a gás.....	38
Figura 6: Esquema simplificado do osmômetro de pressão de vapor.....	41
Figura 7: Tensão como função da concentração de dibenzoíla em tolueno a 65 °C. Curva de calibração – Padrão (dibenzoíla PM=210,23 g/mol).....	44
Figura 8: Tensão como função da concentração da amostra da corrente de destilado obtida por meio de destilação molecular a $T = 225^{\circ}\text{C}$ a partir do resíduo de vácuo Omega 560 $^{\circ}\text{C}$ em tolueno a 65 °C.....	44
Figura 9: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”.....	55
Figura 10: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”.....	56
Figura 11: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”.....	59
Figura 12: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”.....	62
Figura 13: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”.....	65
Figura 14: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420 $^{\circ}\text{C}$	69

Figura 15: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C.....	72
Figura 16: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C.....	75
Figura 17: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C.....	78
Figura 18: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C.....	81
Figura 19: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C.....	84
Figura 20: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540° C +.....	87
Figura 21: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C+.....	90
Figura 22: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 41).....	97
Figura 23: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 42).....	98
Figura 24: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 43).....	99
Figura 25: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 44).....	100
Figura 26: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 45).....	101
Figura 27: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 46).....	102

Figura 28: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 47).....	103
Figura 29: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 48).....	104
Figura 30: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada) obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 80^{\circ}\text{C}$) partindo do resíduo Gama 420°C	113
Figura 31: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada) obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 340^{\circ}\text{C}$) partindo do resíduo Gama 420°C	114
Figura 32: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada) obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 220^{\circ}\text{C}$) partindo do resíduo Gama 545°C	115
Figura 33: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada) obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 340^{\circ}\text{C}$) partindo do resíduo Gama 545°C	116
Figura 34: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada) obtidos a partir da corrente de resíduo proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 220^{\circ}\text{C}$) partindo do resíduo Gama 545°C	117
Figura 35: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada) obtidos a partir da corrente de resíduo proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 340^{\circ}\text{C}$) partindo do resíduo Gama 545°C	118
Figura 36: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Alfa.....	145
Figura 37: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Gama.....	146
Figura 38: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Delta.....	147
Figura 39: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Omega.....	148

Figura 40: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese para petróleo Omega e sua extensão (esquema de metodologia aplicada).....	151
Figura 41: Cromatograma da corrente de destilado do resíduo Delta obtida por destilação molecular a temperatura operacional de 340°C.....	153
Figura 42: Curvas PEV dos petróleos em estudo.....	155
Figura 43: Curvas obtidas a partir dos pontos obtidos da destilação molecular com cortes a 420°C+.....	155
Figura 44: Curvas obtidas a partir dos pontos obtidos da destilação molecular com cortes a 420°C+ e 540/565°C+.....	156
Figura 45: Curvas correlacionando as temperaturas de destilação molecular e os pontos de ebulição verdadeiros.....	157
Figura 46: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Alfa.....	159
Figura 47: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Alfa.....	159
Figura 48: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Omega.....	160
Figura 49: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Omega.....	160
Figura 50: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Gama.....	162
Figura 51: Curvas PEV ASTM e determinada na tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Gama.....	162
Figura 52: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Beta.....	163
Figura 53: Curvas PEV ASTM e determinada na tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Beta.....	163
Figura 54: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Delta.....	164
Figura 55: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Delta.....	164
Figura 56: Curvas PEVs determinadas até próximos 100% de destilação para todos os petróleos estudados nessa tese.....	165
Figura 57: Curvas PEV ASTM e pontos de extensão por ΔT UIC para o petróleo Gama.....	168

Figura 58: Curvas PEV ASTM e pontos de extensão por ASTM D1160 aplicada à destilação molecular para o petróleo Gama.....	168
Figura 59: Curvas PEV ASTM determinada nessa tese do petróleo Gama.....	169

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”.....	51
Tabela 2: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”.....	51
Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”.....	53
Tabela 4: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”.....	53
Tabela 5: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”.....	54
Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”.....	57
Tabela 7: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”.....	57
Tabela 8: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”.....	58
Tabela 9: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”.....	58
Tabela 10: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”.....	60
Tabela 11: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”.....	61
Tabela 12: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”.....	61
Tabela 13: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”.....	63
Tabela 14: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”.....	64
Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”.....	64
Tabela 16: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C.....	67
Tabela 17: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C.....	68
Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C.....	68
Tabela 19: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C.....	70
Tabela 20: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C.....	71
Tabela 21: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C.....	71
Tabela 22: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C.....	73
Tabela 23: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C.....	74

Tabela 24: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C.....	74
Tabela 25: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C.....	76
Tabela 26: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C.....	77
Tabela 27: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C.....	77
Tabela 28: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C.....	79
Tabela 29: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C.....	80
Tabela 30: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C.....	80
Tabela 31: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C.....	82
Tabela 32: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C.....	83
Tabela 33: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C.....	83
Tabela 34: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C.....	85
Tabela 35: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C.....	86
Tabela 36: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C.....	86
Tabela 37: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C.....	88
Tabela 38: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C.....	89
Tabela 39: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C.....	89

Tabela 40: Conversão aproximada de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando correlação da ASTM D1160 (equação 24).....	95
Tabela 41: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Alfa 420°C + por meio de Destilação Molecular de filme descendente.....	96
Tabela 42: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Gama 420°C + por meio de Destilação Molecular de filme descendente.....	97
Tabela 43: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Delta 420°C + por meio de Destilação Molecular de filme descendente.....	98
Tabela 44: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Omega 420°C + por meio de Destilação Molecular de filme descendente.....	99
Tabela 45: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de vácuo Alfa 565°C + por meio de Destilação Molecular de filme descendente.....	101
Tabela 46: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de vácuo Gama 545°C + por meio de Destilação Molecular de filme descendente.....	102
Tabela 47: Dados obtidos por meio de estudo exploratório utilizando o destilador molecular de filme descendente para o resíduo de vácuo Delta 540°C +.....	103
Tabela 48: Dados obtidos por meio de estudo exploratório utilizando o destilador molecular de filme descendente para o resíduo de vácuo Omega 560°C +.....	104
Tabela 49: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	109
Tabela 50: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	109
Tabela 51: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	110
Tabela 52: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	110
Tabela 53: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	111

Tabela 54: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	111
Tabela 55: Pontos de ebulição e cadeias de carbono presentes nas amostras de destilado e resíduo coletadas no destilador molecular e analisadas por cromatografia gasosa de alta temperatura/destilação simulada.....	112
Tabela 56: Pesos moleculares obtidos para as amostras de destilado e resíduo coletadas partindo de resíduos de vácuo no destilador molecular.....	120
Tabela 57: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	121
Tabela 58: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	122
Tabela 59: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	122
Tabela 60: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	123
Tabela 61: Densidades determinadas nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	124
Tabela 62: Densidades determinadas nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	124
Tabela 63: Resíduo de carbono determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduo Alfa 420°C no destilador molecular.....	125
Tabela 64: Resíduo de carbono determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	126
Tabela 65: Resíduo de carbono determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduo Delta 420°C no destilador molecular.....	126
Tabela 66: Resíduo de carbono determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	126
Tabela 67: Resíduo de carbono determinados nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	127

Tabela 68: Resíduo de carbono determinados nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	128
Tabela 69: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	129
Tabela 70: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	129
Tabela 71: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	130
Tabela 72: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	130
Tabela 73: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	131
Tabela 74: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	131
Tabela 75: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	132
Tabela 76: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	132
Tabela 77: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C no destilador molecular.....	133
Tabela 78: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	134
Tabela 79: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	134

Tabela 80: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	135
Tabela 81: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	136
Tabela 82: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	136
Tabela 83: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	137
Tabela 84: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	138
Tabela 85: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	139
Tabela 86: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Gama 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	140
Tabela 87: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	141
Tabela 88: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C e de vácuo no destilador molecular.....	142
Tabela 89: Ganhos em porcentagem de destilado obtidos da extensão da curva PEV por meio da destilação molecular.....	149

NOMENCLATURA

Latinas

2^n	Número de experimentos para planejamento
% D (m)	Porcentagem de destilado em massa (g)
% m	Porcentagem em massa
ANOVA	Análise de variância
C	Carbono
CS ₂	Dissulfeto de Carbono
C _x	Cadeia de Carbono
F	Falta de ajuste
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
H/C	Razão Hidrogênio/ Carbono
i	Corrente
K _a	Constante de calibração da amostra (gkg ⁻¹ mV)
K _p	Constante de calibração do padrão (kgmol ⁻¹ mV)
m _i	Massa de cada espécie
M _i	Peso Molecular de cada espécie
$\overline{M}_n$	Peso Molecular Médio Numérico (g/mol)
m _T	Massa total de amostra
N	Nitrogênio
n _i	Número de moles sobre cada espécie molecular

Ni	Níquel
P	Pressão atmosférica observada (mmHg)
Q	Vazão (mL/h)
R	Coefficiente de correlação
R_o	Resistência de referência
S	Enxofre
T	Temperatura (°C)
$T_{\text{alimentação}}$	Temperatura de alimentação
$T_{\text{condensador}}$	Temperatura do condensador
T_{DM}	Temperatura do Destilador Molecular
$T_{\text{evaporador}}$	Temperatura do evaporador
V	Vanádio
VT	Temperatura de vapor observada (K)
X_a	Concentração em unidades mássicas (g do soluto/kg solvente)
w_i	Concentração molal do soluto
w_p	Concentração molal do padrão

Letras gregas

α	Constante de proporcionalidade
ΔR	Variação da resistência
Δs	Diferença de potencial
ΔT	Variação de temperatura

Abreviaturas

Calc	Calculada
E. Puro	Erro Puro
nd	Não determinado por restrição de amostra disponível
Tab	Tabelada

Siglas

AE	Análise Elementar
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento
CG	Cromatografia Gasosa
CGAT/DS	Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura/ Destilação Simulada
CG/DS	Cromatografia Gasosa/ Destilação Simulada
DS	Destilação Simulada
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FID	Detector de Ionização de Chama
GL	Graus de Liberdade
IQ	Instituto de Química
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
MQ	Média Quadrática
P.I.E.	Ponto Inicial de Ebulição
P.F.E.	Ponto Final de Ebulição
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.

PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
REPLAN	Refinaria de Paulínia
SQ	Soma Quadrática
TAE	Temperatura Atmosférica Equivalente (°C)
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VPO	Osmometria de Pressão de Vapor

Sobrescrito

n	Variáveis envolvidas no planejamento experimental
x	Número de átomos de carbono

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A indústria petrolífera vem sendo considerada madura tecnologicamente, entretanto, alguns fenômenos que ocorrem no dia-a-dia da produção e processamento do petróleo necessitam de uma descrição mais criteriosa de forma a obter uma completa avaliação do seu comportamento. Nesse contexto, situa-se a necessidade de uma melhor caracterização do petróleo bruto e de suas frações pesadas.

Uma caracterização mais detalhada do petróleo bruto permite estabelecer estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Estas são processadas em unidades de craqueamento, nas quais torna-se importante utilizar condições operacionais favoráveis para a maximização de produtos de alto valor agregado 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.

Os atuais níveis de competitividade, a crescente globalização do mercado e as margens de lucro extremamente estreitas estão aumentando a demanda por inovações tecnológicas e requerendo elevada habilidade gerencial (Leite, 2000).

A PETROBRAS enfrenta o desafio de produzir combustíveis automotivos de alta qualidade, a partir do óleo pesado brasileiro produzido na Bacia de Campos em quantidade cada vez maior. Para isso, muitos processos já foram desenvolvidos e/ou aprimorados, reduzindo os custos operacionais e de investimento das unidades de refino. O objetivo imediato é aumentar a conversão de resíduo e reduzir gastos com óleo importado, viabilizando-se o processamento de crus brasileiros.

A demanda por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando e para atender a esta demanda, as refinarias convertem uma parte de seus resíduos em frações leves. Estes resíduos contêm grandes quantidades de asfaltenos, que possuem alto peso molecular e componentes aromáticos não-voláteis. A presença de asfaltenos pode causar muitos problemas na produção de óleo, no processamento de resíduos e na combustão de óleos pesados (Wang e Anthony, 2003; Callejas e Martinez, 2000; Seki e Kumata, 2000; Rogel, 2000).

Com o aumento da demanda por produtos, como, por exemplo, combustíveis para transporte e destilados médios, de alta qualidade, a obtenção de alta conversão de óleo pesado e betume vem se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (Chang *et al.*, 2001).

De acordo com as projeções do “*United States Energy Information Administration (EIA)*”, é esperado um aumento na demanda mundial total de petróleo para 123 milhões de barris por dia até 2025. A produção de petróleo estimada pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEC) para 2025 é de 61 milhões de barris por dia, que representa o dobro da produção em 2001. Hutzler *et al.* (2003) mencionam que os países não filiados a OPEC esperam alcançar um aumento na produção de cerca de 62 milhões de barris por dia em 2025. Por outro lado, devido à diminuição dos suprimentos de óleos leves obtidos, a indústria petrolífera é e continuará sendo gradativamente forçada a efetuar melhorias no processamento de óleos pesados e resíduos (Bauquis, 2003; Dehkissia *et al.*, 2004).

Como a composição do petróleo nem sempre corresponde às demandas de mercado, especialmente, porque a demanda e distribuição dos produtos variam regionalmente e de acordo com a época e, por causa da competitividade de preço e capacidades de armazenamento limitadas, a produção das refinarias tem que ser mais próxima quanto possível à procura de mercado. Por isto, refinarias fazem compras específicas de tipos selecionados de óleos crus e mantêm suas operações tão flexíveis quanto possíveis.

A porcentagem de destilados a vácuo é de grande importância do ponto de vista do planejamento e controle da produção. Se o mercado necessita de mais gasolina, cerca de 40-50 % de destilados a vácuo podem ser convertidos em gasolina por craqueamento.

O ajuste fino de produção na refinaria para satisfazer o mercado requer análises precisas da composição da carga de petróleo, especialmente a porcentagem de destilados a vácuo. Porém, métodos comuns de análise não são bastante precisos, assim, utilizando a destilação molecular e caracterizando as frações obtidas, pretende-se contribuir com a problemática que envolve um maior aproveitamento dos resíduos de vácuo, definindo uma melhor estratégia operacional.

Baseado nisso, o desenvolvimento de uma metodologia para obtenção e caracterização de frações pesadas de petróleo representa um considerável avanço do sistema de análise dessas frações que, como consequência imediata, proporciona um melhor aproveitamento do cru, além de ganhos na qualidade do produto final. A avaliação da aplicação do mesmo também poderá ser facilitada e agilizada, permitindo determinar o seu real valor de mercado.

O desenvolvimento de uma correlação envolvendo as condições operacionais da destilação molecular (temperatura e porcentagem de destilado) para a determinação do correspondente ponto de ebulição à pressão atmosférica, para construção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), a qual é baseada nos valores de temperatura e porcentagem de destilado obtidos à pressão atmosférica, na faixa acima de 565°C, amplia a caracterização dos petróleos, hoje não disponível. Logo, é relevante o estudo presente nesse trabalho de tese, pois vários petróleos nacionais apresentam frações pesadas em torno de 30%, levando a um baixo valor comercial, já que seu processamento é complexo, principalmente devido à carência nas caracterizações das frações pesadas. É válido ressaltar que o estabelecimento dessa correlação trará, certamente, aplicabilidade desta técnica permitindo a determinação e extensão desta curva.

Além disso, os resultados provenientes da caracterização das frações pesadas de petróleo aqui apresentados permitirão o estabelecimento de novas condições operacionais para escala industrial visando à obtenção de um alto desempenho operacional das unidades, como: a redução do consumo de energia e utilidades, a minimização da quantidade de resíduos e o melhor rendimento de separação.

Finalmente, poderá ser dado um salto tecnológico no processo de fracionamento do petróleo, pois com a melhor caracterização do petróleo através do método proposto, poderão ser estabelecidas estratégias e condições operacionais que, certamente, induzirão a um efetivo aumento dos desempenhos técnico e econômico da unidade de refino como um todo, aumentando a competitividade geral da empresa.

A importância do desenvolvimento desta tese pode ser demonstrada pela necessidade com que a PETROBRAS vinha se deparando para a caracterização dos petróleos mais pesados, normalmente encontrados em campos marítimos, como é o caso do petróleo do Brasil. Como resultado, a PETROBRAS poderá avaliar com maior precisão os petróleos antes de serem processados pelas refinarias, com resultados econômicos e técnicos até então não verificados pelo não conhecimento pleno da composição do petróleo, inclusive dos importados.

Esta tese faz parte do Projeto “Desenvolvimento de metodologia para obtenção e caracterização de frações pesadas de petróleo, bem como a extensão da curva PEV através da destilação molecular”, chamado de FRAMOL I (vigência: 2002 – 2005) fruto de uma parceria entre Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Centro de Pesquisas e Desenvolvimento/Petróleo Brasileiro S.A. (CENPES/PETROBRAS) e Laboratório de

Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) / Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

É importante salientar, ainda, que um novo projeto foi proposto e aprovado para dar continuidade aos desenvolvimentos nesta área, ampliando o universo de petróleos e as análises de caracterização (Projeto “Caracterização de petróleos pesados e ultrapesados por destilação visando otimização e desenvolvimento de processos de refino” (FRAMOL II), vigência: 2005-2007, parceria FINEP, CENPES/PETROBRAS, LDPS e LOPCA/FEQ/UNICAMP).

É válido ressaltar que, com uma melhor caracterização do petróleo, é possível uma melhor definição das condições operacionais para a redução de resíduos de processamentos, que eventualmente também contam com uma parcela de frações pesadas de petróleo, evitando a geração de resíduos indesejáveis, reduzindo a quantidade dos mesmos e diminuindo-se as chances de contaminação do ambiente.

Portanto, os objetivos gerais desta tese de doutorado são: a definição e a implementação de uma metodologia adequada para obtenção das frações pesadas de petróleo por meio de destilação molecular, as caracterizações analíticas e físico-químicas das correntes de destilado e resíduo obtidas na destilação molecular e a avaliação de uma correlação envolvendo as condições operacionais da destilação molecular (temperatura e porcentagem de destilado) para a determinação do correspondente ponto de ebulição à pressão atmosférica para construção da curva PEV, na faixa acima de 565°C, permitindo a extensão da curva PEV.

Os objetivos específicos para alcançar os objetivos gerais foram os seguintes:

- a) Determinação das faixas operacionais de processo, como vazão de alimentação e temperatura do evaporador (que promove a destilação em si) utilizando destilação molecular e planejamento fatorial completo;
- b) Implementação do processo de destilação molecular para a obtenção das frações pesadas de petróleo utilizando o destilador molecular de filme descendente;

- c) Determinação da curva de destilação, por meio de dados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos nas destilações moleculares, para matérias primas de petróleo (resíduos 420°C e 540/565°C) provenientes do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da PETROBRAS (CENPES);
- d) Avaliação das distintas frações de petróleo obtidas (correntes de destilado e/ou resíduo da destilação molecular) por meio de caracterizações físico-química e analítica (via cromatografia gasosa de alta temperatura/destilação simulada, análise elementar (determinação da razão hidrogênio/carbono (H/C)), densidade, osmometria de pressão de vapor (determinação do peso molecular), método SARA, teor de asfaltenos, resíduo de carbono, teor de enxofre, ponto de amolecimento, penetração, viscosidade e metais);
- e) Desenvolvimento de uma correlação entre as condições operacionais da destilação molecular e as do processo convencional (valores convertidos à pressão atmosférica) para a determinação do correspondente ponto de ebulição à pressão atmosférica para construção da curva PEV na faixa acima de 565°C, a partir de condições operacionais da destilação molecular (temperatura e porcentagem de destilado);
- f) Extensão da curva PEV, considerando regiões para as quais os métodos convencionais não se aplicam, através dos dados operacionais obtidos na destilação molecular, utilizando a correlação desenvolvida.

Esta tese de doutorado foi dividida em oito capítulos, abrangendo os seguintes aspectos: introdução e objetivos, revisão bibliográfica dos temas mais relevantes para o bom entendimento do contexto da tese, metodologia utilizada, apresentação e discussão dos resultados obtidos por meio de planejamento fatorial completo, destilação molecular, caracterizações físico-químicas e analíticas das frações obtidas, desenvolvimento da correlação e extensão da curva PEV, conclusões e propostas para trabalhos futuros e, no pós-texto, as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados conceitos e revisão bibliográfica relevantes para o bom entendimento dessa tese, visando mostrar onde o contexto desse trabalho se insere.

2.1. PETRÓLEO: CONCEITOS, FRAÇÕES PESADAS E CARACTERIZAÇÃO

Segundo informações extraídas de apostilas da PETROBRAS (<http://CEPETRO>), o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora tenha sido alvo de muitas discussões no passado, hoje se sabe que a sua origem é orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio.

O óleo cru é o petróleo proveniente dos poços, em seu estado natural ou forma ainda não processada (Gerding, 1995). Tem densidade que varia amplamente, às vezes, tão pesado e viscoso que não é possível ser agitado com um bastão.

O refino é constituído por uma série de operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido para a obtenção de produtos específicos. Refinar petróleo, portanto, é separar as frações desejadas, processá-las e transformá-las em produtos de interesse econômico.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação primária ou destilação atmosférica. Nela, são extraídas do petróleo as principais frações, que dão origem à gasolina, óleo diesel, naftas, solventes e querosenes (de iluminação e de aviação), além de parte do GLP (gás de cozinha). Em seguida, o resíduo da destilação atmosférica é processado na destilação a vácuo, na qual é extraída do petróleo mais uma parcela de diesel, além de frações de um produto pesado chamado gasóleo, destinado à produção de lubrificantes ou a processos mais sofisticados, como o craqueamento catalítico, onde o gasóleo é transformado em GLP, gasolina e óleo diesel. O resíduo da destilação a vácuo pode ser usado como asfalto ou na produção de óleo combustível. Uma série de outras unidades de processo transformam frações pesadas do petróleo em produtos mais leves e colocam as frações destiladas nas especificações para o consumo.

Diversos processos são empregados no refino do óleo cru. Alguns são extremamente complexos e, constantemente, pesquisadores estão desenvolvendo novos métodos de refino mais eficazes, para obtenção de produtos mais úteis.

Os processos são selecionados de acordo com os produtos que serão manufaturados e o mercado que a refinaria visa abastecer. Um processo denominado

cracking ou craqueamento é utilizado para "quebrar" compostos químicos muito grandes em substâncias menores. Há, ainda, outros tratamentos, como a dessalinização que remove impurezas e melhora as propriedades do produto.

Os processos que, normalmente, são incluídos nas refinarias modernas são destilação, craqueamento, polimerização, alquilação, dessulfurização, dessalinização, desidratação e hidrogenação, que estão descritos resumidamente a seguir (Gerding, 1995):

- **Destilação:** Produtos como a gasolina, óleo diesel, asfalto e óleo combustível são recuperados a partir do óleo cru por destilação. Este é bombeado até as unidades de destilação e aquecido; uma porção se transforma em vapor. Esse processo de aquecimento separa os diversos componentes presentes no petróleo em grupos que têm similar ponto de ebulição. Quando o vapor se condensa, esses grupos são condensados separadamente, formando os destilados, que podem ser usados desta maneira ou processados para se obter um produto mais proveitoso ou de melhor qualidade. A porção de óleo cru que não se vaporiza na destilação, chamada de resíduo, pode ser usada como óleo combustível ou também ser processada, em produtos de maior demanda.
- **Craqueamento:** O processo de craqueamento quebra as moléculas de hidrocarbonetos pesados convertendo-as em gasolina e uma série de destilados com maior valor comercial. Os dois tipos principais de craqueamento são o térmico e o catalítico. O craqueamento térmico usa calor e altas pressões para efetuar a conversão de grandes moléculas em outras menores. O craqueamento catalítico faz uso de um catalisador, substância que realiza a conversão em condições de pressão mais reduzidas, que facilita a quebra das moléculas. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, bentanina ou sílica. O uso de temperaturas relativamente altas é essencial em ambos os tipos de craqueamento.
- **Polimerização:** De um certo modo, a polimerização é o oposto do craqueamento, isto é, moléculas de hidrocarbonetos mais leves que a gasolina são combinadas com moléculas semelhantes para produzir gasolina com alto teor de octano (hidrocarboneto com 8 carbonos), de elevado valor comercial. Existem dois tipos de polimerização: a térmica e a catalítica. O uso de catalisadores, como no craqueamento, faz com que as condições exigidas na conversão não sejam tão severas.

- **Alquilação:** Semelhante à polimerização, o processo converte moléculas pequenas em moléculas mais longas, como as que compõem a gasolina. Difere da polimerização, pois neste processo podem ser combinadas moléculas diferentes entre si. A gasolina obtida, usualmente, apresenta um alto teor de octano, sendo de grande importância na produção de gasolina para aviação.
- **Dessulfurização:** Os óleos crus e derivados podem conter uma certa quantidade de compostos de enxofre, como gás sulfídrico, mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Diversos processos são usados para dessulfurizar esses produtos, dependendo do tipo de enxofre presente e da qualidade desejada para o produto final.
- **Dessalinização:** Muitos processos são utilizados para remover sal e água do óleo cru. O óleo é aquecido e é adicionado um componente que promove a quebra da emulsão. A massa resultante é decantada ou filtrada para retirar a água e o sal.
- **Hidrogenação:** Processo desenvolvido por técnicos alemães para a transformação de carvão em gasolina. Nele, as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e temperaturas entre 26°C e 538°C, em presença de catalisadores.

2.1.1. PRODUTOS E SUBPRODUTOS DE PETRÓLEO

De acordo com informações extraídas do Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo, 1990/1997 (<http://CEPETRO>), os produtos combustíveis energéticos são utilizados com a finalidade de produzir energia, seja diretamente a partir de sua queima (combustíveis), ou pela sua transformação em outros produtos combustíveis, sendo eles:

- **Diesel**

Frações seguintes ao querosene na destilação do petróleo.

Diesel Comum: Amplamente empregado como combustível nos motores a explosão de máquinas, veículos pesados, etc; também utilizado como combustível industrial e para geração de energia elétrica.

Diesel Metropolitano: Combustível automotivo com especificações mais rigorosas quanto ao teor de enxofre, para uso no transporte urbano, conforme as exigências ambientais.

Diesel Marítimo: Combustível para embarcações leves, atendendo especificações mais rígidas (ex: ponto de fulgor).

- **Gases**

São hidrocarbonetos leves (C_1 - C_2), usados para fins combustíveis em geral. Devido às propriedades físicas de seus componentes, são exigidas condições severas para a sua liquefação, o que eleva o custo de armazenamento destes produtos.

Gás Combustível: Gases residuais de refinaria utilizados como combustíveis na própria refinaria ou vendidos para alguns consumidores. Inclui Gás de Xisto, de características semelhantes e Gás Metano.

Gás Natural: Mistura de hidrocarbonetos leves gasosos (metano e etano, principalmente), obtida da extração de jazidas. É utilizado como combustível industrial, automotivo e doméstico.

Gases Liquefeitos: Mistura de hidrocarbonetos gasosos mais pesados (C_3 - C_4) que, por não exigirem condições severas para sua liquefação, podem ser liquefeitos por compressão em condições de temperatura ambiente, ou por resfriamento, mantendo-se a pressão normal. Sua maior aplicação é no cozimento dos alimentos. Também é utilizado em empilhadeiras, soldagem, esterilização industrial, teste de fogões, maçaricos e outras aplicações industriais.

- **Gasolina**

A gasolina é um líquido volátil, inflamável, constituído por uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos. Composto de frações líquidas leves do petróleo, variando sua composição, em hidrocarbonetos, desde C_5 até C_{10} ou C_{12} . É utilizada como combustível para motores de combustão interna com ignição por centelha.

Gasolina Automotiva: Gasolina para automóveis de passageiros, utilitários, veículos leves, lanchas e equipamentos agrícolas.

Gasolina de Aviação: Empregada para aviões com motores de pistão. Possui elevado índice de octano (80 a 145) e ponto de congelamento igual a -60°C .

- **Nafta Energética**

No caso, a Nafta para Geração de Gás, que é transformada em gás de síntese, por um processo industrial (reformação com vapor d'água).

Este gás é utilizado na produção do gás canalizado doméstico.

- **Óleo combustível**

São as frações mais pesadas da destilação atmosférica do petróleo. Largamente utilizado como combustível industrial em caldeiras, fornos, etc.

Óleo Combustível ATE: Óleo com alto teor de enxofre (acima de 1%).

Óleo Combustível BTE: Óleo com baixo teor de enxofre (até 1%).

Óleo Combustível Marítimo: Combustível para navios em geral. Inclui os MARINE FUELS (misturas com o Diesel em proporções variadas e o Óleo Combustível Especial para Marinha – EPM).

- **Querosene**

Frações seguintes à gasolina na destilação do petróleo.

Querosene de Iluminação: Utilizado, em geral, como combustível de lamparinas.

Querosene de Aviação: Combustível para turbina de aviões.

- **Asfaltos**

O asfalto é um sistema coloidal composto de uma mistura de hidrocarbonetos, chamada de betume. Os asfaltos de petróleo são obtidos principalmente por destilação de certos óleos crus ou por evaporação de depósitos naturais localizados na superfície terrestre (asfaltos naturais).

Cimentos Asfálticos de Petróleo: Asfaltos "sólidos" (pasta de alta viscosidade) usados em pavimentação;

Asfaltos Diluídos de Petróleo: Mistura de asfalto em diluente (diesel), para aspersão no piso durante a pavimentação.

- **Coque**

Produto sólido, negro e brilhante, obtido por coqueamento de resíduos pesados, essencialmente constituído por carbono (90 a 95%) e que queima sem deixar cinzas. É utilizado na metalurgia e na indústria de cerâmica. É também utilizado na fabricação de pigmentos para tintas.

Coque de Petróleo: Produto das unidades de coqueamento das refinarias.

Coque Calcinado: Produto da calcinação do Coque Verde de Petróleo, que perde umidade e teores de hidrocarbonetos leves.

- **Gases Liquefeitos não Energéticos**

O GLP é, basicamente, uma mistura de propano e butano, hidrocarbonetos obtidos pela destilação do petróleo ou craqueamento de suas frações mais pesadas. Os mesmos são hidrocarbonetos (C_3 – C_4) com outras aplicações não energéticas, tais como Alcenos (Propenos; Butenos), matérias-primas para petroquímica, Dienos (ex: 1,3 - Butadieno, na fabricação da borracha sintética); Propano Especial e Butano Especial.

- **Gases Não Energéticos**

Hidrocarbonetos leves (até C_2), para fins não energéticos.

Gases Petroquímicos: Eteno, petroquímico básico.

Gás Natural Não Energético: especificado para aplicações em fertilizantes (ex: amônia); siderurgia (reduzidor siderúrgico) ou petroquímica (ex: metanol).

- **Gasóleo Petroquímico**

Carga alternativa das unidades de pirólise das centrais petroquímicas.

- **Lubrificantes**

Lubrificante consiste, predominantemente, de hidrocarbonetos, mas também contém alguns compostos de enxofre e nitrogênio com traços de metais. Os hidrocarbonetos são complexos e o óleo de base contém misturas variáveis de naftenos (cicloparafinas) e aromáticos tendo números de carbono entre 15 e 50. Componentes desse óleo produzido a partir de destilados a vácuo possuem ponto de ebulição ao redor de 300-600°C, enquanto que os produzidos a partir de resíduos de vácuo podem conter componentes com ponto de ebulição tão elevado quanto 800°C. Os lubrificantes são definidos como leves ou pesados de acordo com suas viscosidades a 40°C. (<http://CONCAWE>).

Lubrificantes são produtos comerciais, usualmente, preparados por meio da mistura de petróleo (óleo mineral de base) e aditivos. Os últimos são usados para modificar as propriedades do óleo de base e são utilizados para reduzir o atrito e o desgaste de engrenagens, desde o delicado mecanismo de relógio até os pesados mancais de navios e máquinas industriais (Lima *et al.*, 2003).

Os fabricantes de lubrificante devem estar atentos a uma variedade de assuntos relacionados com segurança, saúde e meio ambiente. A exposição da pele a lubrificantes pode causar vários tipos de doença, e a gravidade dessas doenças depende da natureza do óleo, frequência de contato e susceptibilidade individual.

Lubrificantes Básicos Naftênicos: Matéria-prima para a fabricação de Óleos Lubrificantes Acabados. Na sua composição química, predominam hidrocarbonetos Alicíclicos (cadeia fechada não aromática).

Lubrificantes Básicos Parafínicos: Matéria-prima para a fabricação de Óleos Lubrificantes Acabados. Na sua composição química, predominam hidrocarbonetos Alifáticos (cadeia aberta).

Lubrificantes Acabados: Processados, aditivados ou industrializados de forma geral, tendo como matéria-prima os Lubrificantes Básicos.

Lubrificantes Pré-Industrializados: São os lubrificantes que sofrem tratamento fora das unidades da PETROBRAS, dando origem a outro lubrificante, o qual é faturado e entregue como produto final da PETROBRAS, havendo a emissão de uma nota fiscal de devolução pela empresa que executou o tratamento. Há também o caso da empresa que executa o tratamento e fatura o produto final (venda direta).

- **Nafta Não Energética**

Naftas para Centrais Petroquímicas: Carga das unidades de pirólise e reforma da COPENE; PQU e COPESUL. Nafta para aplicações petroquímicas diversas.

Naftas Especiais: Nafta para fertilizantes, geração de hidrogênio, etc.

Nafta para Outros Fins: Aplicações diversas em pequena escala.

- **Parafinas**

Têm largo emprego na indústria de velas, papéis, lona, baterias, pilhas, laticínios, frigoríficos e alguns produtos químicos.

- **Solventes**

Utilizados nas indústrias de tintas, plásticos, borrachas, resinas, etc. Subdividem-se em Alifáticos e Aromáticos.

Solventes Alifáticos: Hexano, Aguarrrás, Solvente para borracha e outros.

Solventes Aromáticos: Benzeno, Tolueno, Xileno e outros.

- **Subprodutos**

Gasosos: Dióxido de Carbono.

Líquidos: Dissulfetos.

Sólidos: Enxofre

Segundo Boduszynski (1987), a destilação é a operação primária de refinaria que separa petróleo em frações que variam de acordo com ponto de ebulição e composição. A destilação sob pressão atmosférica remove frações que entram em ebulição em uma temperatura abaixo de aproximadamente 380°C e produz o resíduo atmosférico (produto de fundo da torre de destilação atmosférica). A destilação do resíduo atmosférico, chamada de destilação a vácuo convencional, exige uma pressão reduzida para prevenir a decomposição térmica de componentes de petróleo, produzindo gasóleo e resíduo de vácuo (produto de fundo da torre de destilação a vácuo) que entram em ebulição a uma temperatura de aproximadamente 540°C. Um fracionamento adicional do resíduo a vácuo pode ser realizado também usando um processo de destilação à alto vácuo chamado de destilação molecular, que permite a destilação livre de decomposição até aproximadamente 700°C (temperatura atmosférica equivalente (TAE)).

O objetivo de Boduszynski e Altgelt (1994) foi delinear a complexidade de petróleos pesados e fornecer informações sobre a variação de sua composição como uma função do ponto de ebulição atmosférico equivalente. A avaliação analítica envolveu uma combinação de análises de volatilidade e solubilidade para produzir frações operacionais bem definidas que têm pontos de ebulição atmosféricos equivalentes progressivamente mais altos e essas frações foram sujeitas, então, à caracterização detalhada.

O ponto de ebulição de um composto a uma determinada pressão é um bom método de avaliação das forças atrativas entre as moléculas. Estas forças variam de acordo com a estrutura das moléculas, conduzindo a grandes diferenças no ponto de ebulição para compostos de mesmo peso molecular, mas estrutura química diferente.

Em Boduszynski (1987), foram mostradas as variações do peso molecular, deficiência de hidrogênio e concentração de heteroátomos em função de pontos de ebulição atmosféricos equivalentes superiores a aproximadamente 760°C (TAE).

Os óleos pesados possuem altas densidades por serem ricos em naftenos de alta densidade, aromáticos e compostos contendo heteroátomos, mas pobres em alcanos. Os óleos leves, que possuem baixa densidade, são ricos em alcanos.

Óleos crus pesados são, geralmente, associados com alta concentração de heteroátomos (S, N, O, V, Ni e Fe). Enxofre é o terceiro componente atômico mais abundante de petróleo, seguinte ao carbono e hidrogênio. A maioria de óleos crus contém menos que 1% de enxofre. Óleos com alta porcentagem de enxofre que tem mais que 1% enxofre são representados por um grupo muito pequeno. O conteúdo de nitrogênio em petróleo é, normalmente, muito mais baixo que o conteúdo de enxofre, e o valor comum em óleos crus é 0,094%. Óleos que tem mais de 0,25% em peso de nitrogênio são considerados ricos em nitrogênio. A concentração de nitrogênio aumenta com a diminuição da volatilidade e solubilidade de componentes de óleo pesados.

Os petróleos (Gerding, 1995; Farah, 2003) são avaliados em função do ensaio de destilação denominado de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), o qual permite a separação do cru em cortes ou frações de acordo com suas temperaturas de ebulição e da curva PEV, que constitui uma das propriedades de referência do mesmo. A partir da curva de destilação do petróleo, gerada em função da temperatura versus a porcentagem de destilado, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado. Assim, o conhecimento desta curva é obrigatório para o estabelecimento de uma estratégia operacional.

O procedimento de destilação por PEV é iniciado pela debutanização do petróleo, conduzida mantendo-se a temperatura de -20°C no condensador, recolhendo-se os gases em recipientes refrigerados com gelo seco. O material recolhido é pesado e medido, sendo posteriormente analisado cromatograficamente. A seguir, procede-se a destilação propriamente dita, aquecendo-se o balão e a torre através de manta de aquecimento, ajustando-se a retirada de produto em quantidades e tempo fixados de acordo com critérios bem definidos. Enquanto a torre está trabalhando em refluxo total, a válvula solenóide está em posição que permite o vapor que passou retorne como líquido para a coluna. Quando se efetua a retirada de produto, a solenóide fecha o retorno de líquido para a coluna, o qual é encaminhado para o receptor externo.

Para cada volume retirado deve-se, entre outras coisas, anotar o volume recuperado, o tempo, a temperatura do vapor, a temperatura do líquido em ebulição, a perda

de carga na coluna e a pressão da coluna. Caso seja necessário altas temperaturas para separação dos cortes mais pesados, deve-se proceder a destilação a pressões sub-atmosféricas, para evitar craqueamento térmico do líquido contido no balão. O vácuo é obtido por meio de uma bomba de vácuo, conectada ao sistema, controlando-se a pressão por meio de um regulador. As temperaturas obtidas devem ser convertidas para os valores de temperaturas atmosféricas equivalentes, através de gráficos ou fórmulas próprias. Cada volume separado e temperatura observada no topo da coluna de destilação podem ser tabelados e lançados em gráfico, gerando a curva PEV (Farah, 2003).

A distribuição de ponto de ebulição é uma das propriedades críticas necessárias para tomada de decisões envolvendo a estimativa e processamento de óleos crus. O uso da curva PEV tem sido aceito como prática comum mundialmente e tem se mostrado muito útil para planejamento e operação em unidades de refinaria.

A curva PEV tem dado grande contribuição para a ciência e tecnologia do petróleo, auxiliando na classificação e correlação das propriedades dos produtos de petróleo. No entanto, quando aplicada a resíduos pesados, algumas dificuldades são, freqüentemente, encontradas. Uma dessas dificuldades é que a mais alta temperatura de destilação deve ser abaixo de 350°C, ponto este onde o petróleo começa a se decompor. Mesmo usando o maior vácuo possível, a fração que pode ser destilada acima desta temperatura deve possuir um ponto de ebulição ao redor de 550°C. Para vários tipos de petróleo chinês, cerca de 40-50% pode ser destilado, ou seja, quase metade do petróleo permanece intacta (Yang e Wang, 1999).

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição de até 565°C. Dois métodos convencionais especificados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são necessários para a determinação da distribuição de ponto de ebulição de óleos crus. O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para a destilação abaixo de 400°C. O segundo método, ASTM D5236, realizado à pressões reduzidas (50-0,1 mmHg) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C. O máximo de temperatura atmosférica equivalente possivelmente atingida com o método ASTM D5236 é 565°C.

Entretanto, para valores de temperaturas maiores que 565°C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV da fração pesada. Sua caracterização é muito importante, pois, além do seu elevado volume (30% de fração

pesada), permite avaliar a possibilidade da recuperação máxima da fração pesada do petróleo, por diversas formas: por craqueamento; por usar condição operacional de destilação mais rigorosa visando recuperação máxima, ou mesmo a avaliação da possibilidade do seu uso para outras finalidades como asfalto ou matéria prima para lubrificantes.

Uma proposta corrente para a determinação da curva PEV acima de 565°C é a cromatografia gasosa/destilação simulada (CG/DS), que apesar de ser um método padronizado não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565°C são analisadas, por apresentarem grande quantidade de componentes com elevado peso molecular. A cromatografia gasosa a alta temperatura/destilação simulada (CG-AT/DS) (Madhusudan *et al.*, 1998) é um método que não é padronizado e apresenta problemas de decomposição térmica devido à sua elevada temperatura operacional, gerando resultados com certo grau de incerteza, já que na fração pesada do petróleo, os produtos possuem considerável sensibilidade térmica.

Outros métodos como destilação simulada por cromatografia líquida de alta eficiência/destilação simulada (CLAE/DS) (Padlo e Kugler, 1996) e a cromatografia por fluido supercrítico/destilação simulada (CFS/DS) (Satou *et al.*, 2000) também não estão padronizados, pois são técnicas recentes e não estão plenamente estabelecidas.

Finalmente, tem-se o método utilizando o “*short path*” (Boduszynski, 1987). Para o método “*short path*”, ou destilação molecular, não existe na literatura aberta uma relação direta de sua condição operacional e os valores de PEV. Entretanto, seu potencial para a análise de componentes pesados pode ser verificado em Batistella (1999) pois este processo apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevado peso molecular e termicamente sensíveis (Batistella e Maciel, 1998), o que evita, no caso do petróleo, o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. A compatibilidade destes materiais com a técnica da destilação molecular tem sido reportada (Boduszynski e Altgelt, 1994).

A PETROBRAS enfrenta um desafio ao processar cada vez mais óleo da Bacia de Campos, ao mesmo tempo em que, no Brasil e no mundo, estão se tornando cada vez mais rigorosas as especificações ambientais e de qualidade com relação ao óleo diesel e à gasolina. O óleo nacional é mais pesado do que os óleos normalmente importados e possui maiores índices de compostos nitrogenados, além da acidez naftênica.

Uma caracterização detalhada das frações pesadas de petróleo é de grande importância para otimização de processos de refino, avaliação da performance do produto e aspectos ambientais. No caso da produção de lubrificante, informações detalhadas com respeito à composição do gasóleo usado na alimentação são necessárias para a seleção do esquema apropriado de processamento (Pasadakis e Varotsis, 2001).

Grandes proporções de petróleo bruto processado nas refinarias são deixadas de lado como resíduo de destilação. Esses resíduos são de valor comercial relativamente pequeno. Uma caracterização estrutural mais detalhada é necessária antes de definir rotas otimizadas de processamento para que melhorias desses materiais possam ser alcançadas (Suelves *et al.*, 2003).

2.2. DESTILAÇÃO MOLECULAR

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, 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. 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.

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões, e correspondentes baixas temperaturas e encontra, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular, bem como para aqueles termicamente sensíveis (Erciyes *et al.*, 1987).

A destilação molecular eficiente exige, portanto, a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos;
- pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo externo é o evaporador e o tubo interno é o condensador;

- pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (Perry e Chilton, 1980).

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios.

A teoria e os métodos da destilação molecular para separação e purificação de vários materiais têm sido investigados e reportados por muitos pesquisadores, tendo início nos esforços de Langmuir (1913) que predisse a taxa de evaporação sob alto vácuo. A seguir, encontram-se os trabalhos de Bronsted e Hevesy (1920) que deram início a estudos de laboratório purificando o mercúrio e Burch (1928) purificando resíduos de petróleo não destiláveis de alto peso molecular (óleos de Apiezon).

Aplicações comerciais de destilação molecular tiveram início na década de 1930 quando Hickman (1936), utilizando um destilador de filme descendente, produziu vitaminas a partir de óleos de peixe. Na década de 40, novos equipamentos industriais foram desenvolvidos: o destilador molecular de filme descendente com sistema de raspagem e o destilador molecular centrífugo, também por Hickman (1943). Neste trabalho, Hickman apresentou inúmeros processos aplicativos em destilação molecular, bem como detalhes mecânicos e operacionais dos equipamentos desenvolvidos.

Holló *et al.* (1971) apresentaram, de forma detalhada, as principais aplicações da destilação molecular, com ênfase na obtenção de óleos essenciais de plantas.

A eficiência de separação do destilador molecular foi estudada por Maa e Tsay (1973), considerando os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade, e da depleção do composto mais volátil. Por outro lado, as equações diferenciais para transferência de massa e calor não foram resolvidas simultaneamente. Kawala (1974) demonstrou experimentalmente que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura.

Análise de um destilador molecular centrífugo durante a destilação de uma mistura binária foi feita por Ruckenstein *et al.* (1983) com estudo do efeito da resistência difusional e da taxa de evaporação sobre o fator de separação, porém com análise da transferência de calor simplificada.

Ferron (1986) utilizando a equação de Boltzmann descreveu a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos, apresentando, assim, uma forma alternativa para o cálculo da taxa de evaporação em relação à proposta por Langmuir.

Kawala e Stephan (1989), da mesma forma que Bhandarkar e Ferron (1991), desenvolveram a modelagem de um destilador molecular de filme descendente.

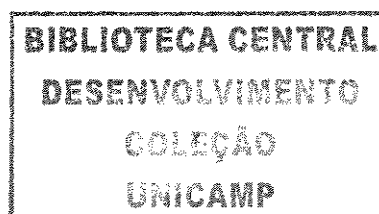
Bhandarkar (1988) e Bhandarkar e Ferron (1991) complementaram seus trabalhos anteriormente citados, introduzindo a proposta de Ferron (1986) para o cálculo da taxa de evaporação e considerando o comportamento não ideal do condensador para o destilador molecular centrífugo.

Lutisan e Cvengros (1995) estudaram o efeito da pressão do gás inerte no processo de destilação molecular. Constataram que quando a pressão do gás inerte é menor que a pressão de vapor dos componentes destilados, o efeito do gás inerte é desprezível: do contrário, o efeito é significativo. Também verificaram que o sistema de condensação do vapor deve ser eficiente, ou seja, o condensador deve estar a temperaturas bem abaixo do evaporador.

Batistella e Maciel (1996_a) e Batistella (1996) apresentaram as modelagens matemáticas e simulações de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo: desenvolveram o simulador DISMOL.

Batistella e Maciel (1996_b) mostraram análises de sensibilidade paramétrica da destilação molecular para os dois tipos mais importantes de equipamentos de destilação (centrífugo e de filme descendente). Em Batistella e Maciel (1996_c) foi feita uma análise comparativa entre ambos os equipamentos, enfatizando características particulares entre eles, como por exemplo, tempos relativos de destilação, condições e perfis de temperaturas, etc.

Encontra-se em Batistella e Maciel (1997_a), modelagens e simulações de processos de destilação molecular, usando destiladores centrífugos operando em cascata e em refluxo. Foram feitas simulações para efeito de comparação do desempenho desses arranjos de destiladores.



Batistella e Maciel (1997_b) mostraram um exemplo de aplicação da destilação molecular: obtenção de carotenos a partir do óleo de palma utilizando um destilador de filme descendente.

Batistella e Maciel (1998) mostraram os desempenhos dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo para a concentração de carotenos do óleo de palma. Foram mostradas as influências da temperatura de operação, concentração e equipamentos na decomposição de carotenos.

Em Batistella *et al.* (1999) foi realizada uma comparação entre os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo e em Batistella *et al.* (2000) foram realizados estudos envolvendo modelagem e simulações do processo de destilação molecular e desenvolvimento de um simulador sob condições de não-idealidade de fase vapor.

Lutisan *et al.* (1998) mostram a influência da introdução de uma peneira entre o evaporador e o condensador sobre a taxa de evaporação do destilador molecular. O estudo mostrou que a peneira diminui a taxa de destilação, porém melhora a separação dos componentes, principalmente quando ocorre respingo do líquido do evaporador para o condensador.

Lutisan *et al.* (2002) desenvolveram um modelo matemático complexo de destilação molecular que descreve os processos de transferência de massa e calor do filme do evaporador e o evaporador, de transferência de massa entre evaporador e condensador e também de transferência de calor e massa do filme do condensador e o condensador. O objetivo deste estudo foi avaliar as diferenças entre os regimes laminar e turbulento usando o modelo matemático desenvolvido de evaporação para verificar o efeito da intensidade da hélice de agitação e eficiência da separação.

Nesta tese foi utilizado o destilador molecular de filme descendente, e por esse motivo, está descrito a seguir.

2.2.1. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

O “*design*” básico do destilador molecular de filme descendente utilizado nesse trabalho é a unidade de destilação molecular, contendo um cilindro duplo encamisado vertical e um condensador interno centrado. Também contém um dispositivo de alimentação com bomba de engrenagem; carrosséis giratórios que controlam a descarga de

amostra nos cilindros coletores para destilados e resíduos; um jogo de bombas de vácuo com um “trap” em linha à baixa temperatura e 4 unidades de aquecimento.

Uma característica especial de destilação molecular é o fato de que o processo pode ser realizado a pressões abaixo de 0,01 mmHg absoluto. Isto significa que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura de filme reduzida (entre 0,05 e 2mm dependendo da viscosidade do material em estudo) torna possível um tempo de residência muito curto na superfície de evaporador aquecido, isto é, menos de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que frações podem ser destiladas sem chegar à faixa de temperatura de decomposição.

Para entender melhor por que a destilação pode ser feita muito mais brandamente por meio de destilação molecular, deve-se comparar isto com o método de destilação descrito em ASTM D1160. Este especifica o método de destilação a vácuo unificado mais brando disponível. No método de ASTM D1160, uma amostra é destilada sob vácuo no bulbo de aquecimento, e a porcentagem de destilado é registrada a cada combinação de temperatura e pressão. Estes dados são convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes (TAE), e uma curva de destilação é, então, graficada.

A destilação molecular é completamente diferente da destilação a vácuo porque o filme de amostra está sendo constantemente renovado pelo sistema de agitação e o calor adicionado ao filme pela parede de evaporador aquecida é distribuído uniformemente e convertido diretamente em calor de evaporação. Os fluxos de vapor diretamente resultantes e sem perda de pressão para a superfície do condensador interno são completamente condensados sem qualquer perda. Por causa da área de transferência grande (quase toda a superfície do condensador está disponível) e o caminho do vapor ser curto, a pressão total entre a superfície do evaporador e o condensador pode ser tão baixa quanto 0,001 mmHg absoluto.

2.3. PLANEJAMENTO FATORIAL

O método do planejamento fatorial consiste em selecionar um número fixo de níveis e, então, executar experimentos com todas as possíveis combinações destes. Geralmente, faz-se um planejamento fatorial com dois níveis (nível -1 e nível +1) em relação a um estado padrão (nível 0 ou ponto central) para cada variável. Assim, para n

variáveis envolvidas no estudo, o número de experimentos que devem ser realizados para investigar todas as combinações possíveis é igual a 2^n .

Com os resultados obtidos do planejamento fatorial é possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis de interesse (fatores) sobre as respostas, determinando, assim, quais são os efeitos mais significativos e os seus respectivos modos de influenciar as respostas.

Dessa forma, realizou-se nesse trabalho uma análise do efeito das variáveis do processo utilizando-se a metodologia de planejamento fatorial completo, cuja descrição acerca de seu procedimento de cálculo dos efeitos e aplicações são mostrados em Bruns (1993), Barros Neto *et al.* (1996), Rodrigues (1996), Toledo (1999) e Boss *et al.* (2002).

Logo, utilizando-se a técnica de destilação molecular de filme descendente para petróleos pesados nacionais, avaliando os efeitos das variáveis do processo por planejamento fatorial e desenvolvendo uma correlação entre os dados provenientes da destilação molecular e os dados de TAE obtidos nos métodos convencionais, torna-se possível estender a curva PEV além de 565°C, como será mostrado nos Capítulos a seguir.

**CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL
ADOTADA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR,
PLANEJAMENTOS FATORIAIS E
CARACTERIZAÇÃO**

Nesse capítulo é mostrada a metodologia experimental adotada de Destilação Molecular, Planejamentos Fatoriais e Caracterização para os 4 tipos de petróleos estudados. A metodologia experimental de Destilação Molecular e de Planejamentos Fatoriais foi adotada, ainda, para 5 tipos de lubrificantes.

3.1. DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

O equipamento de destilação molecular utilizado nos experimentos realizados foi o de filme descendente disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da UNICAMP (Figura 1).

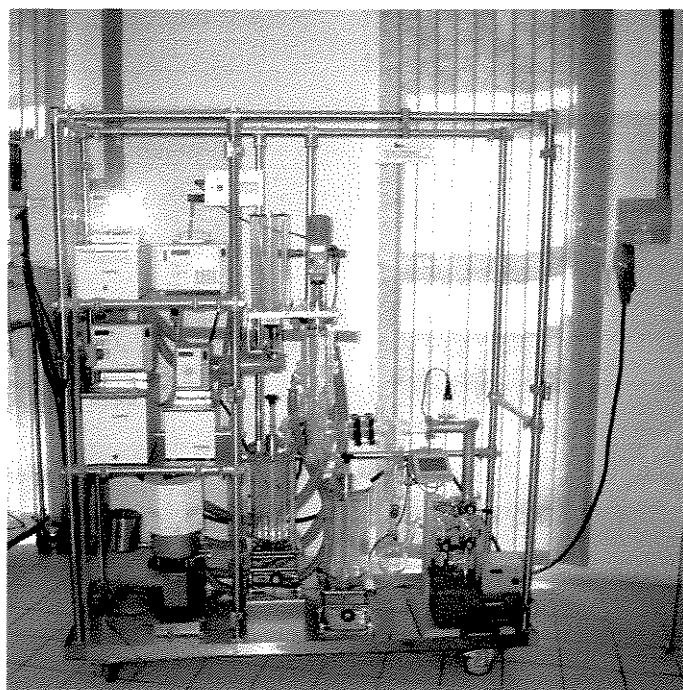


Figura 1: Foto do destilador molecular de filme descendente utilizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).

As vazões e as temperaturas de operação (temperaturas do evaporador, condensador e alimentação) utilizadas nos experimentos de destilação molecular foram determinadas, para cada uma das amostras, de acordo com testes para ajustes experimentais do destilador molecular de filme descendente.

O destilador molecular de filme descendente utilizado é o modelo KDL 5 da UIC-GmbH (Alemanha). O modelo do destilador molecular de filme descendente é o de filme agitado, que apresenta excelente espalhamento da amostra sobre o evaporador. O destilador molecular de filme descendente é construído, basicamente, de vidro, possibilitando a visualização de todo o processo, dependendo da coloração do líquido a ser destilado.

A montagem do destilador molecular de filme descendente envolveu as seguintes etapas:

- Montagem da estrutura de suporte do destilador;
- Montagem do destilador utilizando as partes integrantes: bomba dosadora, evaporador e condensador e carrosséis coletores de destilado e resíduo;
- Montagem das linhas de vácuo, incluindo “trap” e tubulações;
- Montagem das bombas de vácuo e difusora;
- Montagem do sistema de aquecimento térmico, suas interligações no destilador e preenchimento dos banhos (condensador, evaporador, saída de resíduo e alimentação) com fluidos térmicos ou água;
- Montagem do sistema para acionamento da agitação;
- Preparação de linhas de arrefecimento;
- Ligação elétrica.

Após a montagem do destilador molecular de filme descendente foram feitos diversos testes com o intuito de verificar vazamentos de água no sistema de resfriamento e pontos de vazamento no sistema quando submetido ao vácuo.

O princípio de operação (Figura 2) é como segue: uma bomba de engrenagem, com uma vazão pré-estabelecida alimenta a amostra proveniente de um recipiente com aquecimento a uma temperatura de alimentação, também pré-estabelecida sobre um prato de distribuição giratório. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador que também se encontra a uma temperatura pré-estabelecida; a gravidade faz isto fluir para baixo; o sistema de agitação redistribui a amostra uniformemente e constantemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior na forma de um filme muito fino na parede de evaporador, onde é parcialmente vaporizado. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível.

O aquecimento do evaporador é feito pelo líquido térmico que circula pela jaqueta (lado mais externo do destilador). O condensador é composto por um sistema de serpentinas em vidro colocado na parte central do destilador por onde circula um fluido frio, no caso, água. O evaporador e o condensador interno centrado pode ser visto em detalhe na Figura 3. Os componentes voláteis do material da alimentação vaporizam deste filme fino e condensam no condensador interno resfriado. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o resíduo são conduzidos separadamente aos recipientes coletores. O destilado e o resíduo são coletados separadamente em cilindros reservatórios agrupados nos dois carrosséis, o que facilita a operação, uma vez que não há necessidade de quebra do vácuo a cada temperatura do evaporador utilizada.

Cada carrossel (Figura 4) consiste de 6 cilindros que podem ser posicionados e podem ser movidos pelo operador sem interromper o processo de destilação. Todo o sistema, inclusive os carrosséis, opera sob alto vácuo. Entre cinco e seis cortes podem ser obtidos em diferentes temperaturas de evaporador (T_{evap}), também chamada temperatura do destilador molecular (T_{DM}) (que é a temperatura que promove a destilação em si) em um mesmo ciclo de destilação, mantendo a rotação do agitador, o vácuo e as temperaturas de aquecimento secundárias constantes ($T_{\text{condensador}}$, $T_{\text{saída de resíduo}}$, $T_{\text{alimentação}}$). O material coletado em cada corte (destilado e resíduo) são pesados para determinar o rendimento da destilação.

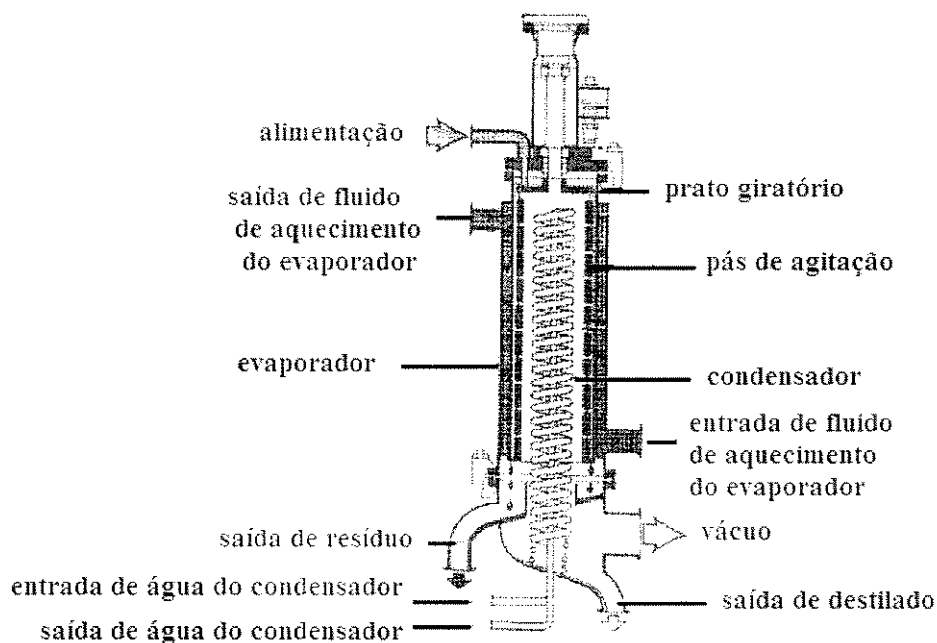


Figura 2: Representação esquemática do princípio de operação do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

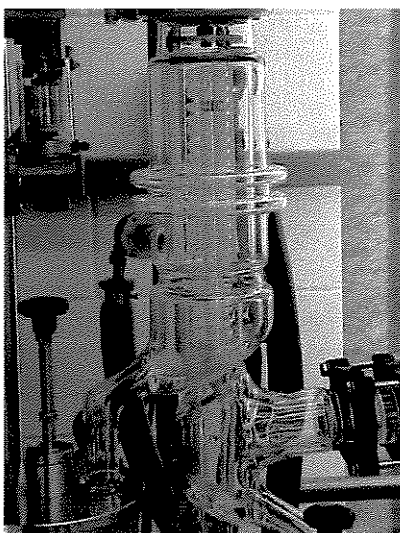


Figura 3: Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao utilizado no LDPS/FEQ/UNICAMP.

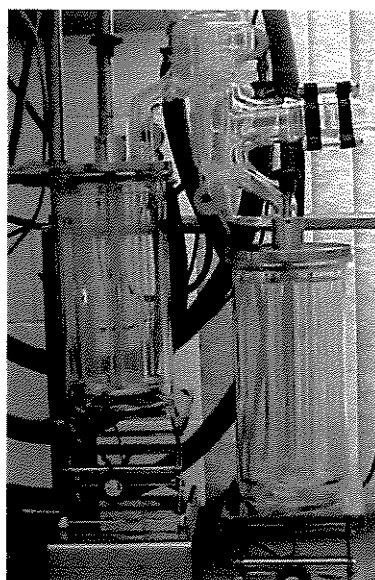


Figura 4: Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

Quatro variáveis são fundamentais para o controle do processo da destilação molecular, são elas: a temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador, a temperatura do condensador e a pressão do processo. Qualquer alteração, ou perturbação, dessas variáveis provoca forte influência no resultado da destilação.

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir:

- Capacidade de operação: 0,3 a 1,5 kg/h

- Evaporador

Área do evaporador: 0,048 m²

Diâmetro do evaporador: 10 cm

Altura do evaporador: 23 cm

Temperatura do evaporador: 70 a 350°C

Rotação do sistema de agitação: (I) 72 a 600 rpm e (II) 288 a 2400 rpm (60 Hz)

- Condensador

Área do condensador: 0,065 m²

Temperatura do condensador: -20 a 120°C

- Sistemas de aquecimento

Temperatura de alimentação: 40 a 200°C

Temperatura da saída de resíduo: 50 a 300°C

- Sistema de vácuo

Composto por uma bomba mecânica de dois estágios e uma difusora, válvulas e “trap”.

Pressão de operação: 1.10⁻³ mmHg

- Centro de controle

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento térmico do evaporador com controle de temperatura

Sistema de aquecimento térmico do condensador com controle de temperatura

Sistema de aquecimento térmico da saída de resíduo com controle de temperatura

Sistema de aquecimento térmico da alimentação com controle de temperatura

Controle de rotação das pás de agitação do evaporador

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador (bomba dosadora)

Como a operação do equipamento requer condições de operação devidamente controladas, para cada experimento foram monitoradas as seguintes variáveis do processo:

- As condições de aquecimento do evaporador e das linhas das correntes de produtos;
- O sistema de espalhamento do filme;
- A rotação do agitador;

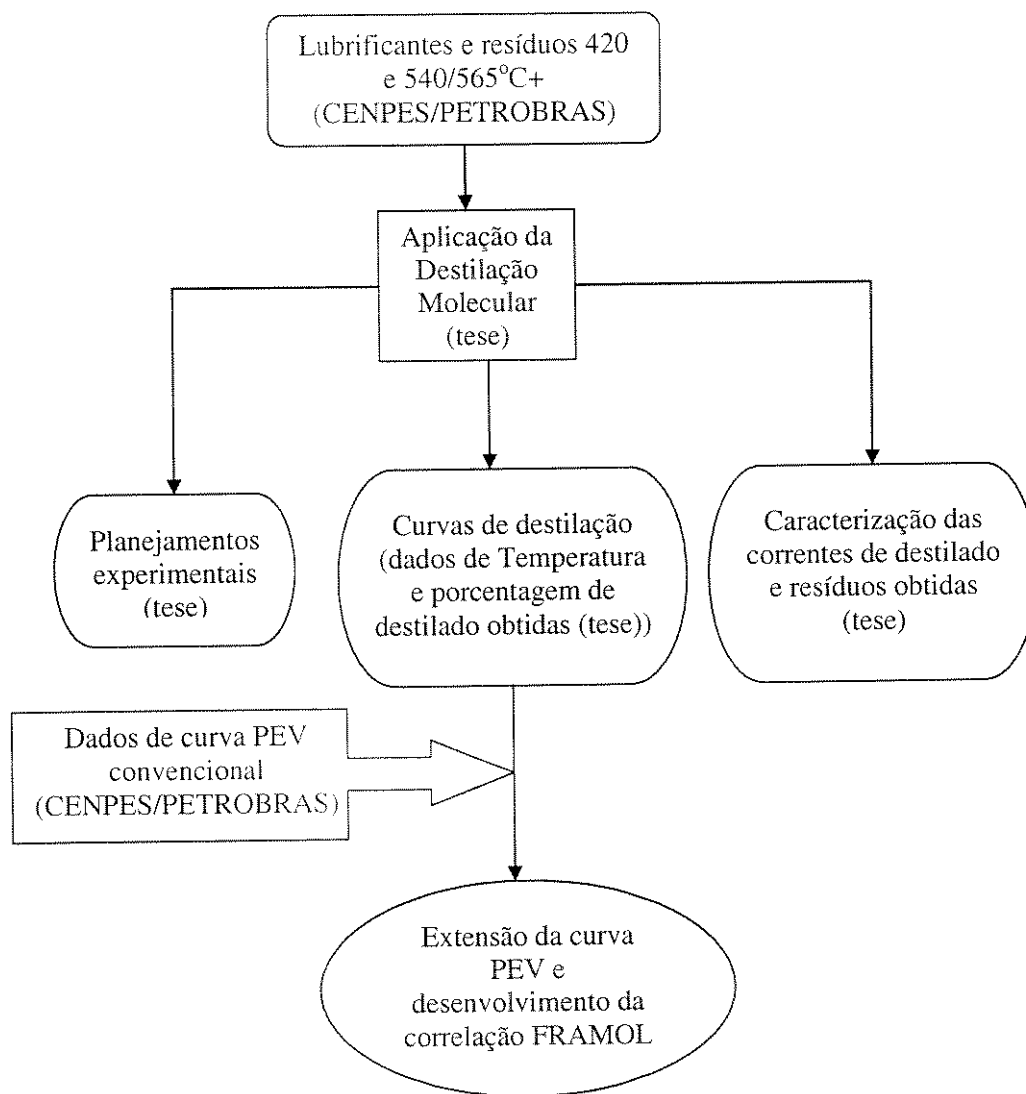
- O sistema de coleta de amostras;
- A limpeza do equipamento e cuidados operacionais;
- Verificação de vazamentos;
- Verificação de nível de nitrogênio líquido presente no “trap”;
- Estabilidade da operação;
- Condição de alimentação da matéria prima;
- Monitoramento do sistema de banho térmico, tanto do evaporador quanto do condensador;
- Supervisão das variáveis de controle;
- A vazão de alimentação deve ser programada;
- A pressão deve ser cuidadosamente monitorada, por se tratar de níveis de 0,001 mmHg;
- Avaliação de possíveis falhas do sistema de alto vácuo;
- Procedimentos operacionais para estabelecimento de alto vácuo no sistema de destilação molecular;
- Controle do funcionamento da bomba de engrenagem responsável pela alimentação constante estabelecida no sistema.

Inicialmente, foram utilizados 5 tipos de óleos lubrificantes (matéria prima derivada do petróleo, denominados nesta tese por “A”, “B”, “C”, “D” e “E” por questões de sigilo da empresa) por se tratarem de amostras menos complexas e importantes para desenvolver habilidades operacionais no sistema. Após a familiarização com o destilador, iniciaram-se os experimentos com frações pesadas de petróleo, provenientes da coluna de destilação a vácuo da unidade de destilação do CENPES.

Utilizou-se como amostra dois tipos de frações pesadas fornecidas pelo CENPES (resíduos 420°C+ e 540/565°C+) de quatro tipos de petróleos diferentes, que serão denominados nesta tese por Alfa, Gama, Delta e Omega, por questões de sigilo. As vazões e as temperaturas de operação ($T_{\text{evaporador}}$, $T_{\text{condensador}}$ e $T_{\text{alimentação}}$) utilizadas nos experimentos de destilação molecular, foram determinadas após ajustes experimentais e identificação de faixas ótimas de operação, as quais devem ser previamente estabelecidas. A pressão utilizada em todos os experimentos de destilação molecular foi 0,001mmHg.

Duas correntes de processo são obtidas: a de destilado e a de concentrado (resíduo). Convém salientar que cada uma destas correntes gerará cinco diferentes frações, correspondentes a cinco diferentes temperaturas.

Uma representação esquemática do que foi realizado nessa tese e do que foi enviado pelo CENPES/PETROBRAS está mostrado abaixo:



Essa representação esquemática resume o que será apresentado no decorrer desse capítulo e mostra o que foi realizado, passo a passo, para a execução dessa tese, visando alcançar os objetivos propostos.

3.1.1. REALIZAÇÃO DE ESTUDO PARA EXTENSÃO E AVALIAÇÃO DA CURVA PEV PARA RESÍDUOS T = 420°C+ E RESÍDUOS DE VÁCUO (OBTIDOS POT STILL)

Um estudo foi realizado partindo da determinação do ponto inicial da destilação, passando por 3 pontos intermediários e finalizando com o ponto realizado a temperatura máxima 340°C (mais pesado possível, resíduo final), que é o limite de temperatura operacional (temperatura do evaporador) possível no destilador molecular de filme descendente (340°C), para obtenção de amostras de destilados e resíduos e extensão da curva PEV, a partir de cada um dos resíduos 420°C+ e 540/565°C+ dos 4 tipos de petróleo: Alfa, Gama, Delta e Omega.

3.1.2. DETERMINAÇÃO DA CURVA DE DESTILAÇÃO

Estas curvas foram construídas em função dos dados experimentais obtidos, relativos à corrente de destilado (temperatura e porcentagem de destilado).

A importância do levantamento desta curva está no fato de que ela será usada para extensão da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), após o desenvolvimento de uma correlação apropriada para os tipos de petróleo em estudo.

3.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS (PLANEJAMENTOS FATORIAIS)

Os planejamentos experimentais foram realizados para avaliar quais são as melhores condições operacionais para as destilações moleculares, qual a variável (temperatura ou vazão) que influencia mais no processo (analisando o efeito de cada uma na variável de resposta (% destilado), a superfície de resposta e o diagrama de contorno), qual é o erro associado e qual é o modelo estatístico que descreve o comportamento do processo na faixa operacional estudada. O software Statistica 5.0 foi utilizado para esses estudos.

Esses planejamentos foram realizados para os cinco tipos de lubrificantes e quatro tipos de petróleo (resíduos 420°C+ e 540/565°C+) em estudo.

É importante salientar que os modelos estatísticos obtidos em todos os planejamentos fatoriais completos apresentados neste capítulo são iniciais e dão apenas um indicativo de como se comportaria a variável de resposta (porcentagem de destilado) nas

faixas de trabalho utilizadas. Para obter um modelo mais completo, seria necessário fazer um planejamento com configuração “estrela” contendo mais 4 pontos experimentais. Isso não foi realizado nesta tese, porque o intuito era apenas avaliar os efeitos das variáveis do processo (temperatura do destilador molecular e vazão) na variável de resposta (porcentagem de destilado) e definir faixas operacionais para o destilador molecular. Outro fator é que como cada um dos 7 pontos experimentais realizados para cada um dos planejamentos corresponde a 1 experimento de destilação molecular, o consumo de amostra seria grande para serem realizados mais 4 pontos (planejamento “estrela”), já que a quantidade de amostra era limitada.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DE DESTILADO E RESÍDUO OBTIDAS

Nesta etapa, foram realizadas caracterizações analíticas e físico-químicas das correntes de destilado e resíduo obtidas por meio de destilação molecular. É válido ressaltar que para realização de algumas das caracterizações, houve o apoio estrutural da Refinaria de Paulínia (REPLAN)/PETROBRAS e do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES)/PETROBRAS e, também, do Laboratório do Prof. Dr. Watson Loh e colaboradores (utilizando o osmômetro de pressão de vapor pertencente ao Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed (*in memorian*)/FEQ/UNICAMP) do Instituto de Química (IQ)/UNICAMP. As demais caracterizações foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)/FEQ/UNICAMP. A metodologia empregada nas caracterizações nesta tese está descrita abaixo.

3.3.1. ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar (AE) consiste na combustão da amostra em um forno a temperaturas elevadas com atmosfera controlada de oxigênio e na separação dos óxidos formados por cromatografia gasosa. Os resultados são comparados a um padrão de composição conhecida e analisados por um programa integrador que relaciona a área dos picos obtidos nos cromatogramas com a composição centesimal da amostra (Sbaite, 2001).

A realização dos experimentos de análise elementar fornece resultados em porcentagem da quantidade de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e, em alguns equipamentos, até mesmo de enxofre (S) presentes na amostra e será utilizada para determinar a porcentagem de hidrogênio e carbono para cálculo da razão hidrogênio/carbono (H/C) utilizada para caracterizar as frações de petróleo. A razão H/C é um dos parâmetros a ser utilizado neste projeto para determinar a correlação para pontos de ebulição verdadeiros. O equipamento utilizado para realização dessas análises foi o Analisador Elementar da marca Perkin Elmer modelo 2400.

Além da razão hidrogênio/carbono (H/C), é necessário saber a densidade e o peso molecular para alcançar um melhor resultado na caracterização de petróleo. Estes também foram determinados nesta tese.

3.3.2. CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA TEMPERATURA / DESTILAÇÃO SIMULADA

A necessidade da refinaria por uma determinação rápida das distribuições de ponto de ebulição de óleos crus e as suas frações foi logo reconhecida e se dirigiu para o desenvolvimento por cromatografia gasosa/destilação simulada (CG/DS). O método está baseado na relação linear aproximada que existe entre os pontos de ebulição de moléculas de hidrocarbonetos e as vezes que eluem em colunas apolares de cromatografia gasosa (CG). Foram desenvolvidos métodos de ASTM que descrevem os procedimentos de CG/DS para a determinação das distribuições de frações de gasolina (ASTM D3710), frações de petróleo (ASTM D2887) e óleos crus (ASTM D5307).

Na literatura, foram introduzidos métodos de CG/DS (Roussis e Fitzgerald, 2000) usando um espectrômetro de massa como detector, os quais permitem a determinação das distribuições de intervalos de ebulição de componentes que entram em ebulição a temperaturas atmosféricas equivalentes tão altas quanto 800°C e a determinação do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV).

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes

é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes.

São vários os critérios usados para a classificação das diferentes modalidades de cromatografia, sendo os mais comuns relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação envolvido e aos diferentes tipos de fases utilizadas.

Considerando o estado físico da fase móvel, distingue-se a cromatografia gasosa, onde a fase móvel é um gás e a cromatografia líquida, onde a fase móvel é um líquido. Uma outra classificação baseia-se na polaridade relativa das fases. Em cromatografia gasosa, a fase móvel é inerte e a separação ocorre devido às interações das moléculas da amostra com a fase estacionária. Nos cromatogramas, a linha de base representa a passagem somente da fase móvel através do detector. Quando eluem, os componentes são registrados em forma de picos, cujos perfis são proporcionais às respectivas concentrações.

O tempo de retenção engloba todo o tempo que o componente em questão fica no sistema cromatográfico, quer na fase móvel, quer na estacionária. Quando as moléculas do soluto ficam na fase móvel, elas devem movimentar-se com a mesma velocidade que as moléculas da própria fase móvel. Então, a parte do tempo em que as moléculas do soluto estão na fase móvel é igual ao tempo gasto para as moléculas de fase móvel percorrerem a coluna.

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada cromatografia gasosa (CG). A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

A amostra, através de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com as suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias.

A CG é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Um dos principais motivos que tornam a CG de uso bastante acentuado é a sua sensibilidade. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} g.

Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra, o que em certos casos, é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas. É importante salientar ainda que a CG é excelente como técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas.

A análise por CG é relativamente rápida, mas pode ser, na maioria dos casos, um pouco mais lenta devido às etapas de preparação de amostra, antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica. É válido ressaltar que a CG não é uma técnica qualitativa eficiente, necessitando, muitas vezes, de técnicas auxiliares para a identificação segura das substâncias presentes na amostra.

A técnica de desenvolvimento mais usada em CG é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nesta corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para o registrador. O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 5.

De acordo com o tipo de fase estacionária usada, a CG pode ser classificada em cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido.

Na cromatografia gás-sólido, a fase estacionária é um sólido com uma grande área superficial e a separação baseia-se em mecanismos de adsorção das substâncias neste sólido. A cromatografia gás-sólido é usada principalmente na análise de gases permanentes e compostos apolares de baixo peso molecular.

Na cromatografia gás-líquido, a fase estacionária é um líquido pouco volátil, recobrendo um suporte sólido ou as paredes de colunas capilares. A separação baseia-se em mecanismos de partição das substâncias entre a fase líquida e a fase gasosa. A cromatografia gás-líquido corresponde a cerca de 95% do total de aplicações.

A CG é utilizada para a separação e quantificação de produtos diversos, podendo também ser usada como técnica de identificação, em casos especiais, principalmente quando acoplada a um espectrômetro de massas ou outro detector qualitativo. Assim, a CG está sendo usada nas mais diversas áreas, como na análise ambiental, nas indústrias químicas e farmacêuticas, na análise de alimentos e de produtos petroquímicos e outras (Collins *et al.*, 1997).

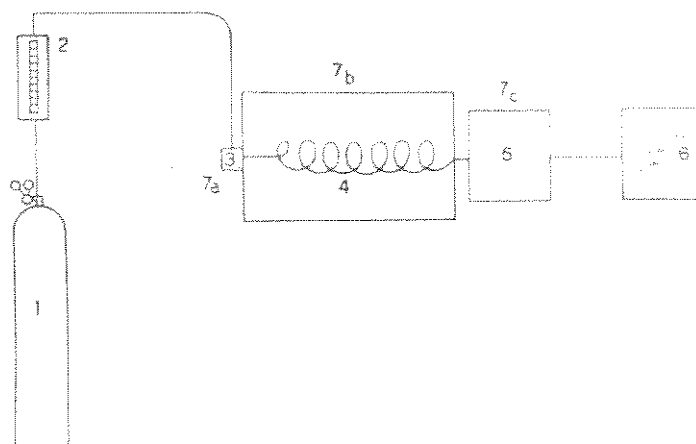


Figura 5: Esquema de cromatógrafo a gás

Onde: (1) Fonte do gás de arraste

(2) Controlador da vazão e regulador de pressão

(3) Sistema de injeção da amostra

(4) Coluna cromatográfica

(5) Sistema de detecção

(6) Registrador ou computador

(7) Termostato para injetor (a), coluna (b) e detector (c).

O cromatógrafo a gás a alta temperatura/destilação simulada foi utilizado para caracterizar tanto os resíduos quanto os destilados obtidos na destilação molecular. A cromatografia gasosa de alta temperatura / destilação simulada (CGAT/DS) é utilizada na separação de gases e substâncias volatilizáveis e é baseada na condução da amostra por uma fase móvel gasosa (gás inerte) até a fase estacionária (coluna). A separação dos diferentes compostos presentes nas amostras está relacionada com a interação desses com a fase estacionária (coluna).

De acordo com o método ASTM D6352, primeiramente, é injetado um padrão parafínico com cadeias de C_5 a C_{120} , em seguida é injetado um gasóleo de referência e, posteriormente, a amostra que se deseja analisar. Partindo dos cromatogramas obtidos, é possível realizar uma correlação entre o tempo de retenção e a temperatura de ebulição e, conseqüentemente, com as cadeias de carbono presentes na amostra.

O cromatógrafo utilizado foi da marca Agilent 6890 Series com injetor automático Agilent 7683, utilizando gás hélio como fase móvel, coluna ligeiramente polar (aqui não

mencionada por questões de sigilo) e detector de ionização de chama (FID). As amostras foram preparadas dissolvendo 0,2 mg de amostra em 10 g de dissulfeto de carbono (CS₂) e foram injetados apenas 0,2µL dessa solução.

3.3.3. OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR

O método para determinação do peso molecular utilizado foi por meio de um osmômetro de pressão de vapor. A técnica de osmometria de pressão de vapor tem sido utilizada com sucesso na determinação de peso molecular de compostos orgânicos e de polímeros. Alguns polímeros apresentam um alto grau de polidispersidade, consistindo em uma mistura de muitas espécies moleculares. O peso molecular, neste caso, é representado como um valor médio. Dessa forma, para uma determinada amostra de polímero, o número de moles de uma amostra (N) é a soma do número de moles sobre cada espécie molecular (n_i) contidos em uma determinada massa de polímero e pode ser expresso como:

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (1)$$

A massa total da amostra (m_t) é similarmente a soma da massa de cada espécie (m_i), assim:

$$m_t = \sum_{i=1}^{\infty} m_i = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i \quad (2)$$

em que M_i é o peso molecular de cada espécie e dessa forma, tem-se:

$$\overline{M}_n = \frac{m_t}{N} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (3)$$

$\overline{M}_n$ representa o peso molecular médio numérico e é a propriedade obtida empregando métodos baseados em propriedades coligativas.

A técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO) para determinação de peso molecular é baseada em medidas de propriedades coligativas. A relação entre propriedades

coligativas e peso molecular médio numérico é válida para soluções diluídas e baseia-se no fato de que, nestas condições, a atividade do soluto torna-se igual a sua fração molar. Pode-se verificar também, que a atividade do solvente, nestas condições, é igual a sua fração molar e, como consequência, a depressão da atividade do solvente pelo soluto é igual à fração molar do soluto. Portanto, em osmometria de pressão de vapor, o abaixamento da pressão de vapor em relação ao solvente puro é proporcional à quantidade de soluto não volátil adicionada (Ramos, 2001).

A osmometria de pressão de vapor é uma técnica diferencial termoeletrica onde o que ocorre é uma pequena variação de temperatura devido às diferentes taxas de evaporação do solvente após a adição de gotas de soluções de concentrações diferentes nos termistores que estão em equilíbrio sob atmosfera saturada pelo vapor do solvente.

O osmômetro possui dois circuitos termistores (Figura 6) que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura em que, ΔR é a variação da resistência, R_0 é uma resistência de referência, α uma constante de proporcionalidade e ΔT é a variação de temperatura.

$$\Delta R = R_0 \alpha \Delta T \quad (4)$$

Sendo assim, em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar o peso molecular. Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores ocorrerá 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, de acordo com a equação (4).

Nas análises de osmometria de pressão de vapor são feitas leituras de diferença de potencial (Δs) e como a corrente (i) é estabelecida, pode-se determinar a variação da resistência (lei de Ohm).

$$\Delta s = i \Delta R \quad (5)$$

e, conseqüentemente, pela equação (4):

$$\Delta s = i R_0 \alpha \Delta T \quad (6)$$

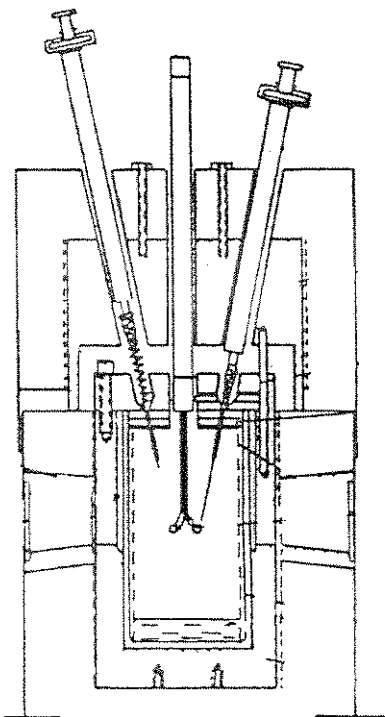


Figura 6: Esquema simplificado do osmômetro de pressão de vapor

Uma revisão sobre a descrição do equilíbrio líquido-vapor em osmometria de pressão de vapor pode ser encontrada em Ramos (2001).

A osmometria de pressão de vapor para determinação do peso molecular é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de peso molecular conhecida como referência. O peso molecular é determinado pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar peso molecular.

Para o padrão primário, recomenda-se empregar uma substância de peso molecular conhecida, com alto grau de pureza e quimicamente estável nas condições de operação do ensaio. A constante K_p a ser obtida para o padrão primário envolve unidades em bases molares e é extraída de curvas de Δs (tensão) em função da concentração molal do soluto w_i . Neste caso, a concentração C é expressa como w_p (concentração molal do padrão em mol/kg) e o peso molecular $\overline{M}_n$ fica embutido na nova constante K_p , conforme equação (7).

$$K_p = \frac{K_i}{M_n} \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

A constante K_p pode ser determinada a partir dos dados experimentais de duas formas:

- pela inclinação da curva $\Delta s x w_p$;
- ou extrapolação para diluição infinita ($w_p \rightarrow 0$) da curva $\frac{\Delta s}{w_p} x w_p$, neste caso

a constante é determinada pelo intercepto:

$$K_p = \left(\frac{\Delta s}{w_p} \right)_{w_p \rightarrow 0} \quad (8)$$

onde K_p é a constante determinada pelo intercepto.

De forma similar ao cálculo da constante do padrão primário, é realizado o cálculo da constante para a substância que se deseja determinar o peso molecular (amostra). Neste caso, entretanto, a constante da amostra envolve unidades mássicas (K_a), devido à concentração ser expressa em unidades mássicas (X_a) em g do soluto/kg do solvente.

$$K_a = \left(\frac{\Delta s}{X_a} \right)_{X_a \rightarrow 0} \quad (9)$$

As constantes K_p e K_a calculadas pelo intercepto são obtidas de curvas que representam a variação do sinal elétrico em função da concentração de espécies em solução.

O peso molecular é obtido pela razão entre duas constantes, a constante do padrão e a constante da amostra, como mostra a equação (10):

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (10)$$

Os pesos moleculares médios das correntes de destilado e resíduo obtidas por meio do processo de destilação molecular foram determinadas através de osmometria de

pressão de vapor (VPO). O equipamento empregado nas análises foi um osmômetro da marca Knauer, de origem alemã. A temperatura mantida na câmara do osmômetro foi de 65°C. Dibenzofla fornecida pela Kodak e com alto teor de pureza foi utilizada como padrão. O tolueno utilizado foi da marca Synth com pureza maior que 99,5%.

A primeira etapa para determinação do peso molecular consistiu na escolha da substância utilizada como referência (padrão). O manual que acompanha o osmômetro de pressão de vapor apresenta uma tabela em que constam a faixa de temperatura ideal e a substância de referência apropriada para cada solvente. O solvente utilizado foi o tolueno, devido ao indicativo de ser um bom solvente para derivados de petróleo, e a substância utilizada como padrão em tolueno é a dibenzoíla.

A dibenzoíla é uma substância que preenche todas as qualidades necessárias como padrão em experimentos de osmometria de pressão de vapor e, ainda, nos tratamentos dos dados experimentais foi empregado o método de regressão linear que determina as constantes dos coeficientes angulares das curvas de tensão $\times$ concentração.

O procedimento inicial foi a construção da curva de calibração em que se utilizou a dibenzoíla como padrão. A curva obtida é exibida na Figura 7 e mostra o sinal elétrico (leitura no osmômetro de pressão de vapor, isto é, tensão (mV)) como função da concentração de dibenzoíla em tolueno.

Em todos os experimentos, foram realizados pelo menos cinco determinações para cada ponto experimental, sendo que esse ponto é representado pela média das determinações.

A constante de calibração do padrão dibenzoíla foi calculada utilizando o método de regressão linear mostrada na Figura 7. O cálculo da constante resultou em $K_p = 1171,46$ ($\text{kg mol}^{-1} \text{ mV}$) e com coeficiente de correlação (R) igual a 0,99959.

A Figura 8 apresenta as medidas de tensão em função da concentração mássica da amostra da corrente de destilado obtida por meio de destilação molecular a $T = 225^\circ\text{C}$ a partir do resíduo de vácuo Omega 560°C+.

A constante de calibração da amostra de destilado ($T_{DM} = 225^\circ\text{C}$ a partir do resíduo de vácuo Omega 560°C+) foi calculada utilizando o método de regressão linear mostrada na Figura 8. O cálculo da constante resultou em $K_a = 2,1379$ ($\text{g kg}^{-1} \text{ mV}$) e com coeficiente de correlação (R) igual a 0,99919.

Outras curvas semelhantes à mostrada na Figura 8 foram realizadas para cada uma das amostras que se desejava medir o peso molecular.

Os resultados de peso moleculares médios obtidos por osmometria de pressão de vapor para as diferentes amostras são mostrados na Tabela 56 do Capítulo 6.

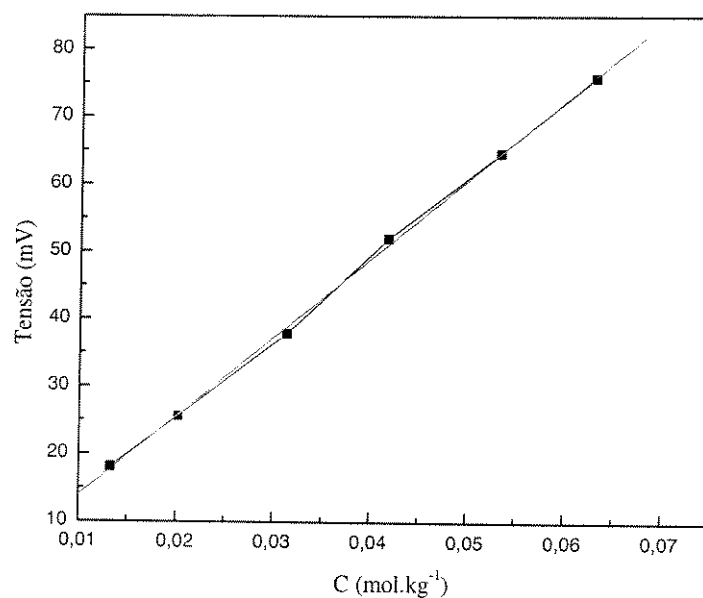


Figura 7: Tensão como função da concentração de dibenzoíla em tolueno a 65 °C. Curva de calibração – Padrão (dibenzoíla PM=210,23 g/mol).

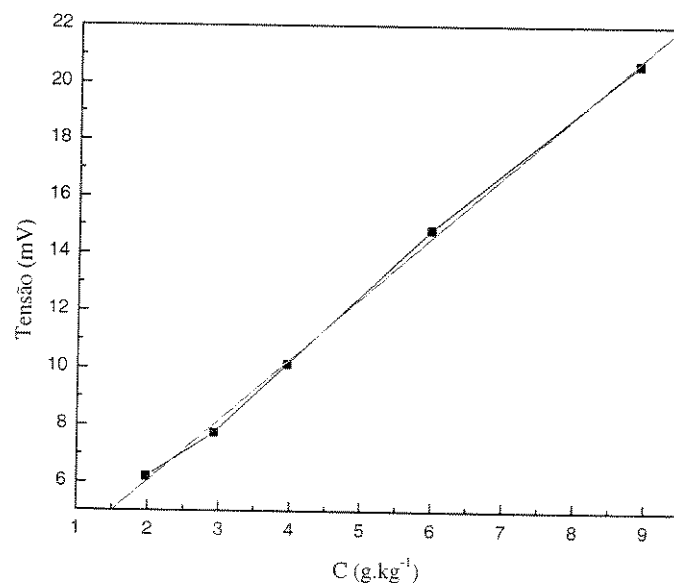


Figura 8: Tensão como função da concentração da amostra da corrente de destilado obtida por meio de destilação molecular a $T = 225^{\circ}\text{C}$ a partir do resíduo de vácuo Omega 560°C em tolueno a 65 °C.

Sendo assim, para as determinações de pesos moleculares médios por osmometria deve-se, inicialmente, fazer uma curva de calibração de um padrão de peso molecular conhecido. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 6 concentrações (representadas por C) de padrão e 5 a 10 medidas de tensão (cada uma dura 3 minutos) para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada C. A partir desses dados, é feita, então, uma curva tensão $\times$ concentração e determina-se o coeficiente angular do padrão (constante do padrão (K_p)).

Em seguida, é realizada uma curva da amostra a ser analisada. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 5 concentrações diferentes e 5 a 10 medidas de tensão (cada uma dura 3 minutos) para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada uma delas. A partir desses dados, é feita então uma curva tensão $\times$ concentração e determina-se o coeficiente angular da amostra (constante da amostra (K_a)). O peso molecular médio é determinado, então, pela razão K_p/K_a (equação 10).

3.3.4. DENSIDADE ISO 12185 E ASTM D70

Os métodos para a determinação de densidade das amostras obtidas por meio de destilação molecular utilizados foram: ISO 12185 (amostras de destilados) e ASTM D70 (amostras de resíduo), ambos de acordo com as especificações para petróleo.

A determinação de densidade pelo picnômetro (ASTM D70) consiste em pesar determinado volume de amostra à temperatura controlada. Pesa-se, em seguida, igual volume de um padrão, nesse caso, água, nas mesmas condições. A relação entre as massas obtidas representa a densidade da amostra. O picnômetro permite determinar a densidade de sólidos (Farah, 2003).

3.3.5. RESÍDUO DE CARBONO ASTM D4530

Esse ensaio é usado para determinar a quantidade de produto restante após evaporação e pirólise da amostra, não sendo inteiramente composto por carbono, para avaliar quanto será formado de coque.

3.3.6. MÉTODO SARA ASTM D4124

Esse ensaio é usado para determinar a quantidade de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) presentes nas amostras e, por isso, é comumente chamado método SARA. Além de proporcionar um conhecimento mais detalhado das quantidades de diferentes tipos de moléculas presentes permite, também, avaliar a possível aplicação como asfalto.

3.3.7. METAIS ASTM D1193, D5184 E N-1612

Esses ensaios são usados para determinar a quantidade de metais presentes nas amostras obtidas nessa tese e são de grande importância, pois conhecendo a quantidade de metais presentes se torna possível avaliar os futuros problemas que possam surgir com incrustações em reatores e tubulações utilizadas no processamento, evitando também problemas de envenenamento de catalisadores que venham a ser utilizados.

3.3.8. TEOR DE ASFALTENOS ASTM D6560

Esse ensaio é usado para determinar a quantidade de asfaltenos presentes nas amostras aqui obtidas. Com o conhecimento do teor de asfaltenos podem ser avaliados possíveis problemas com estocagem e manuseio e, como são as últimas moléculas no produto a serem queimadas completamente, pode servir como indicador de formação de fumaça negra.

3.3.9. TEOR DE ENXOFRE ASTM D4294 OU D1552

Esses ensaios são utilizados para determinar a quantidade de enxofre presente nas amostras provenientes do destilador molecular. O ensaio ASTM D4294 é utilizado comumente, mas quando se possuía apenas uma pequena quantidade de amostra, utilizou-se o método de ensaio ASTM D1552. A determinação do teor de enxofre é importante porque, de modo geral, os compostos sulfurados são veneno para catalisadores, tóxicos, produzem por combustão gases poluentes na atmosfera, os quais em meio aquoso formam, por exemplo, H_2SO_4 , que é um composto corrosivo (Farah, 2003).

3.3.10. PENETRAÇÃO ASTM D5

Este ensaio é usado para medir a consistência das amostras provenientes da corrente de resíduo do destilador molecular. Penetração é a distância em décimos de milímetro que uma agulha padronizada penetra verticalmente em uma amostra do material, sob condições estabelecidas de carga, tempo e temperatura.

3.3.11. VISCOSIDADE ASTM D4402

A viscosidade caracteriza o comportamento de escoamento do produto e representa a resistência oposta por um fluido à deformação sob a ação de uma força. O método ASTM D4402 é utilizado para determinar a viscosidade aparente e pode ser realizado a temperaturas entre 38 e 260°C. O equipamento utilizado para esse ensaio é um viscosímetro rotacional.

3.3.12. PONTO DE AMOLECIMENTO ASTM D36

Como as amostras provenientes da corrente de resíduos amolecem gradativamente à medida que a temperatura aumenta, como os cimentos asfálticos de petróleo, é necessário determinar o ponto de amolecimento por meio de um procedimento arbitrário, mas em condições bem definidas, para que possa ser reproduzido.

O ensaio ASTM D36 consiste na determinação da temperatura em que uma esfera de aço atravessa um corpo-de-prova constituído de um disco de amostra contido em anel metálico. A amostra é fundida e moldada em um anel padronizado e vazado. Sobre a amostra moldada no anel, uma bola de aço padronizada é assentada, e o conjunto é aquecido até que a bola desça de nível e atinja uma placa de referência, pela deformação da amostra contida no anel.

A metodologia experimental aqui apresentada foi de grande utilidade para que os objetivos propostos nessa tese fossem alcançados com sucesso, permitindo um estudo detalhado e abrangente, tanto de lubrificantes quanto de resíduos de petróleo 420°C+ e 540/565°C+, em termos de aplicação do processo de destilação molecular, análises estatísticas das variáveis de processo por planejamentos experimentais e caracterizações realizadas para as correntes de destilado e resíduos obtidas por destilação molecular.

CAPÍTULO 4: PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS

Neste capítulo são apresentados os planejamentos fatoriais completos dos 5 tipos de lubrificantes e dos 4 tipos de petróleo estudados nessa tese.

4.1. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE LUBRIFICANTES (PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS)

Antes de apresentar os resultados obtidos por meio de planejamento fatorial completo é válido ressaltar que os níveis do planejamento utilizados foram obtidos por meio de experimentos de destilação molecular sendo ajustados para cada um dos lubrificantes e dos 4 tipos de petróleos. Em cada planejamento estudado, foram realizados 7 experimentos utilizando destilação molecular (sendo 3 no ponto central) para avaliar o comportamento da porcentagem de destilado (variável de resposta) em função das variáveis do processo (temperatura do destilador e vazão de alimentação), sendo fixadas a pressão em 0,001 mmHg e a temperatura de alimentação entre 60 e 80°C.

O nível inferior é comumente representado por (-1), o nível superior por (+1) e o ponto central por (0). Essa representação foi adotada nas Tabelas aqui apresentadas para facilitar o entendimento dos níveis utilizados em cada um dos experimentos de destilação molecular para realização dos planejamentos experimentais.

Os planejamentos experimentais foram realizados para avaliar quais são as melhores condições operacionais para as destilações moleculares, qual a variável (temperatura do destilador ou vazão de alimentação) que influencia mais no processo (analisando o efeito de cada uma na variável de resposta (porcentagem de destilado), a superfície de resposta e o diagrama de contorno), qual é o erro associado e qual é o modelo estatístico que descreve o comportamento do processo na faixa operacional estudada.

Tanto nos planejamentos experimentais realizados para lubrificantes como para os resíduos 420°C+ e de vácuo é válido mencionar que o efeito das interações entre temperatura e vazão são desprezíveis e que os efeitos quadráticos não foram avaliados.

4.1.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “A”

Na Tabela 1 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis, como mencionado no item 4.1.

Tabela 1: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
81 (-1)	350 (-1)	9,50
81 (-1)	650 (+1)	4,32
115 (0)	500 (0)	54,38
115 (0)	500 (0)	54,54
115 (0)	500 (0)	55,34
150 (+1)	350 (-1)	98,60
150 (+1)	650 (+1)	93,62

Tabela 2: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	53,03	0,60	0,000130
VAZÃO*	-5,08	1,60	0,086464
TEMPERATURA*	89,01	1,60	0,000323

*significante para um nível de confiança de 90%

Na Tabela 2, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (temperatura e vazão no caso estudo deste trabalho) na variável de resposta (porcentagem de destilado no presente caso), dentro da faixa de estudo pré-determinada (tabela de níveis). O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos 3 ensaios no ponto central. O **teste p** é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 90%, o **teste p** pode ter seu valor máximo de 0,1 (igual a 10%) para que o resultado seja significativo. Nas demais tabelas, é válido dizer que efeito, erro puro e **teste p** têm os mesmos significados mencionados aqui.

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 5,08 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 89,01 % na porcentagem de destilado, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Quando se aumenta a vazão e a temperatura do nível inferior para o nível superior ao mesmo tempo, nota-se um efeito, praticamente, insignificante frente às variáveis principais. Isto ocorre para todos os casos aqui estudados, como poderá ser observado nos respectivos resultados.

Na Tabela 3, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”. O valor da falta de ajuste calculada é 96 vezes maior que a falta de ajuste tabelada. Estatisticamente, a falta de ajuste calculada pela falta de ajuste tabelada deve ser pelo menos 3 vezes maior, logo, é válido o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”, conforme a equação 11.

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = -87,13 - 0,02 \times Q + 1,29 \times T \quad (11)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 1.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 9, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão que pouco influencia o processo. Para obter um percentual de destilado acima de 91,6 %, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 136°C.

Tabela 3: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “A”

	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	F _{calc} /F _{tab}
Regressão	7939,58	2	3969,79	414,38	4,32	96
Resíduo	38,33	4	9,58			
F	33,22	4				
E. Puro	5,12	2				
Total	7977,91	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.

4.1.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “B”

Na Tabela 4 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 4: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
90 (-1)	350 (-1)	4,22
90 (-1)	650 (+1)	2,18
140 (0)	500 (0)	47,80
140 (0)	500 (0)	47,69
140 (0)	500 (0)	47,82
190 (+1)	350 (-1)	98,17
190 (+1)	650 (+1)	96,92

Tabela 5: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	49,40	0,07	0,000002
VAZÃO*	-1,67	0,18	0,012019
TEMPERATURA*	94,13	0,18	0,000004

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 1,67 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura ocorre um aumento de 94,13 % na porcentagem de destilado, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 6, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”. O valor da falta de ajuste calculada é 284 vezes maior que a falta de ajuste tabelada. Como já dito anteriormente, estatisticamente, a falta de ajuste calculada pela a falta de ajuste tabelada deve ser pelo menos 3 vezes maior, logo é válido o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”, conforme a equação 12.

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\%massa) = -76,89 - 0,01 \times Q + 0,92 \times T \quad (12)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 4. Analisando-se a superfície de resposta na Figura 10, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 96,0 %, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 178°C.

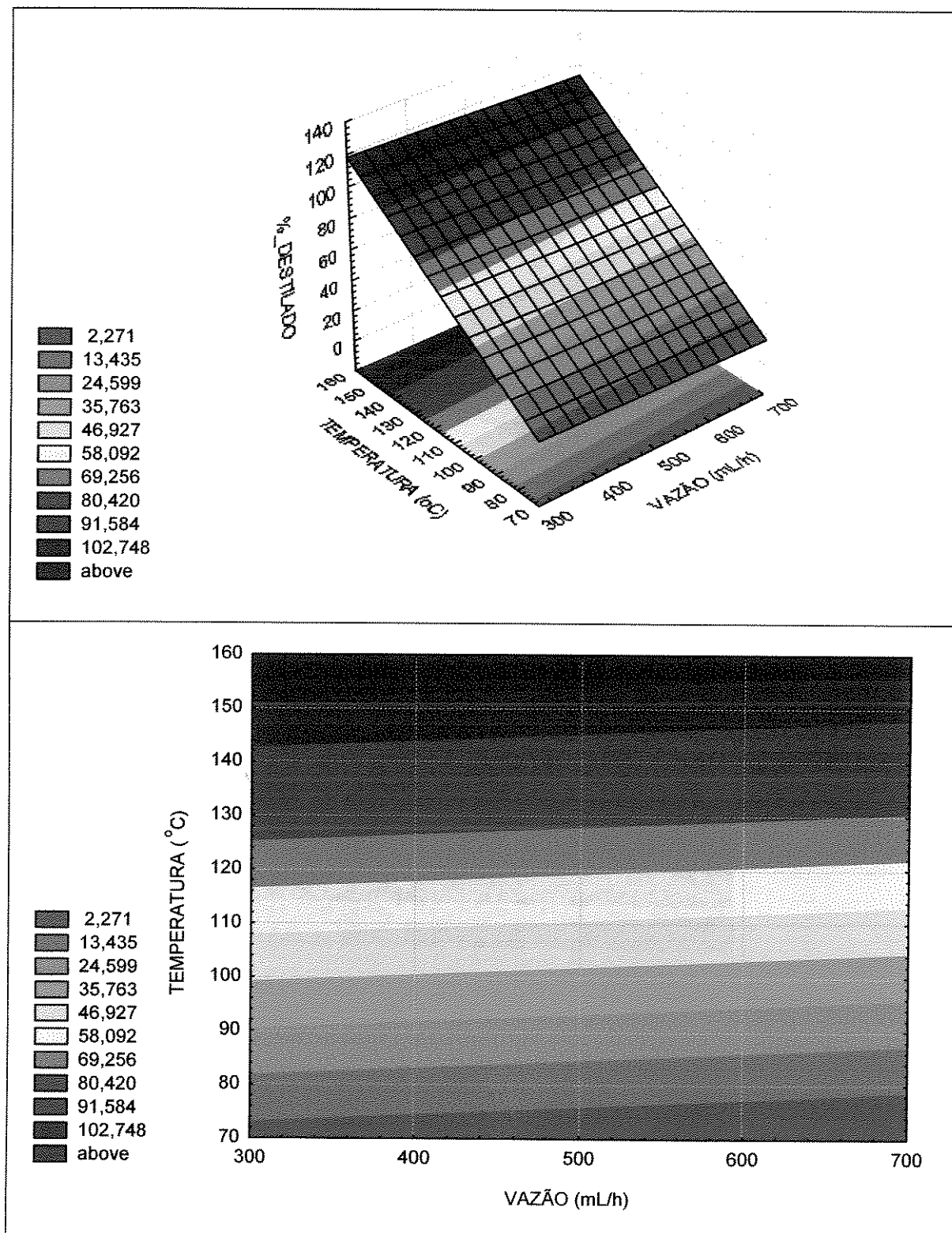


Figura 9: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante "A"

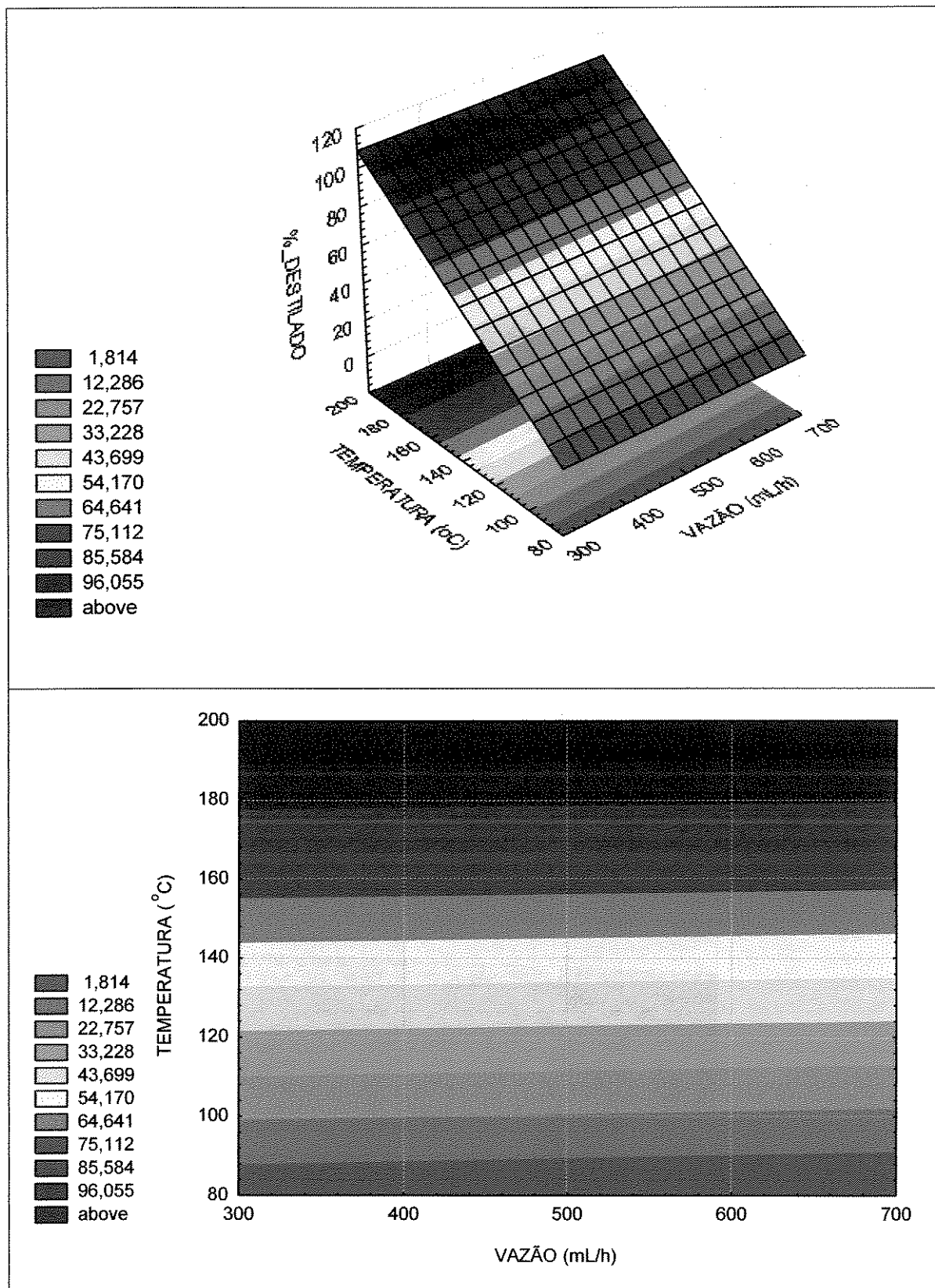


Figura 10: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante "B".

Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “B”

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	8863,58	2	4431,79	1227,64	4,32	284
Resíduo	14,45	4	3,61			
F	14,38	4				
E. Puro	0,07	2				
Total	8878,03	6				

F = falta de ajuste;

E = erro;

SQ = soma quadrática;

GL = graus de liberdade;

MQ = média quadrática;

Calc = calculada;

Tab = tabelada.

4.1.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “C”

Na Tabela 7 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 7: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
115 (-1)	350 (-1)	8,32
115 (-1)	650 (+1)	5,11
175 (0)	500 (0)	72,58
175 (0)	500 (0)	72,52
175 (0)	500 (0)	72,48
235 (+1)	350 (-1)	96,63
235 (+1)	650 (+1)	95,91

Tabela 8: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	60,42	0,04	0,000000
VAZÃO*	-2,16	0,10	0,002068
TEMPERATURA*	88,81	0,10	0,000001

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 2,16 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 88,81 % na porcentagem de destilado, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 9, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”. O valor da falta de ajuste calculada é 5 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, logo é válido, também neste caso, o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”, conforme a equação 13.

Tabela 9: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “C”

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	7893,92	2	3946,96	20,79	4,32	5
Resíduo	759,32	4	189,83			
F	759,30	4				
E. Puro	0,02	2				
Total	8653,24	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.

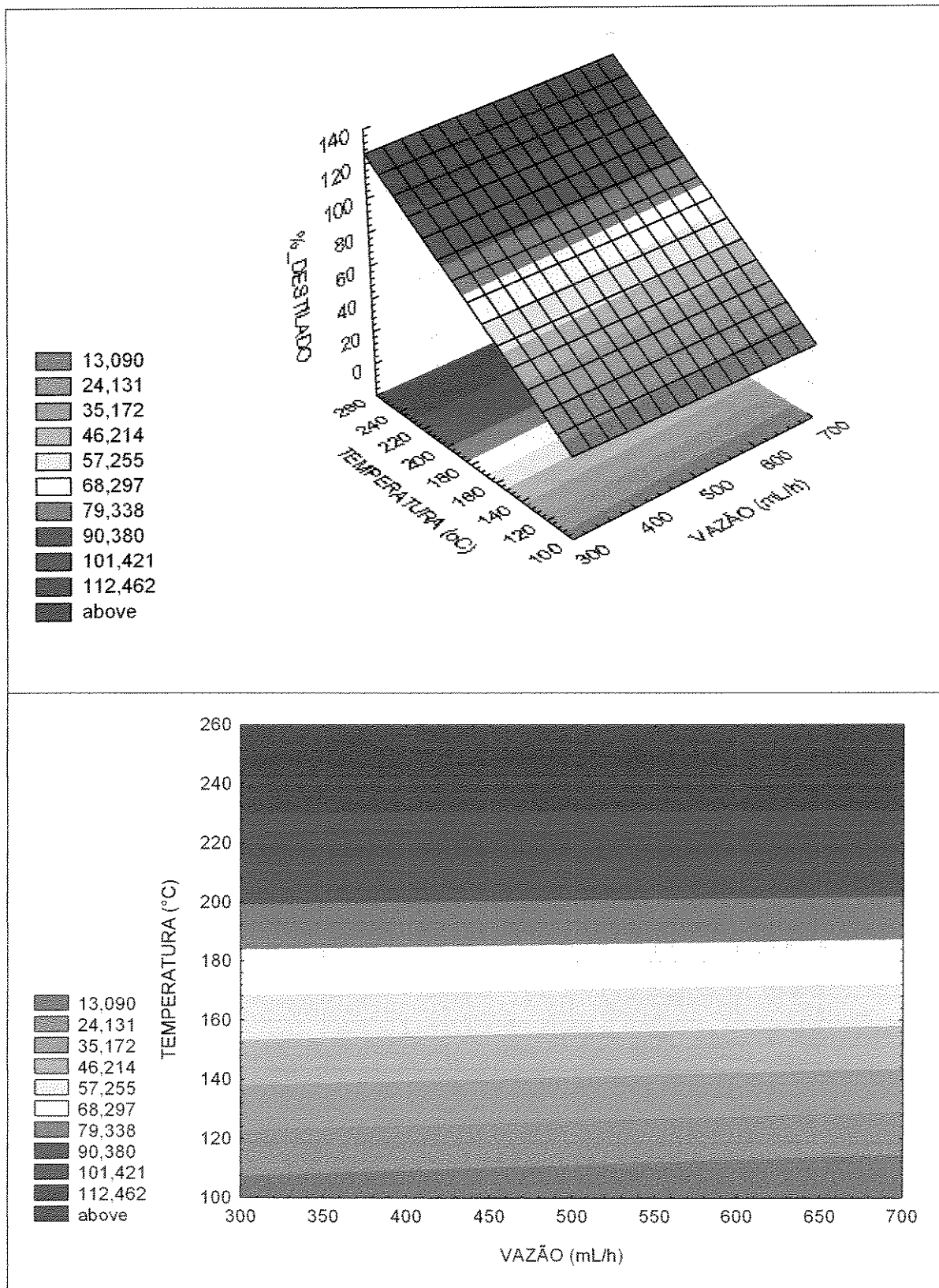


Figura 11: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante "C".

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\%massa) = -57,16 - 0,02 \times Q + 0,69 \times T \quad (13)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 7.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 11, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 90,4 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 200°C.

4.1.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “D”

Na Tabela 10 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 10: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
125 (-1)	350 (-1)	9,37
125 (-1)	650 (+1)	6,38
205 (0)	500 (0)	67,91
205 (0)	500 (0)	67,95
205 (0)	500 (0)	67,96
285 (+1)	350 (-1)	95,81
285 (+1)	650 (+1)	94,24

Tabela 11: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	58,55	0,07	0,000001
VAZÃO*	-1,87	0,19	0,009667
TEMPERATURA*	86,69	0,19	0,000005

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 1,87 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 86,69 % na porcentagem de destilado, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 12, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”. O valor da falta de ajuste calculada é 7 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, o que valida o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”, conforme a equação 14.

Tabela 12: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “D”

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	7519,89	2	3759,95	31,32	4,32	7
Resíduo	480,17	4	120,04			
F	480,10	4				
E. Puro	0,07	2				
Total	8000,06	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.

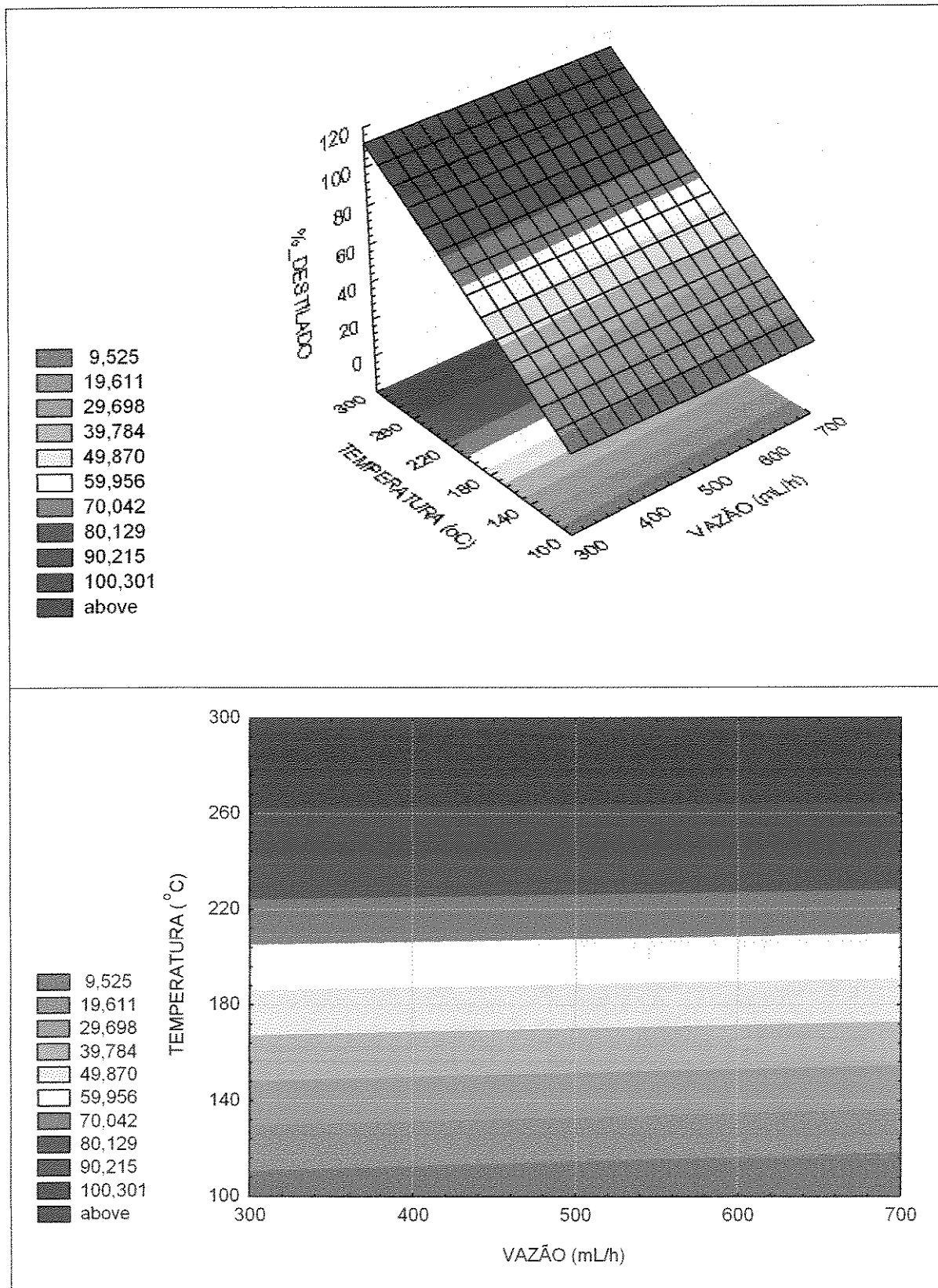


Figura 12: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante "D".

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\%massa) = -44,67 - 0,02 \times Q + 0,52 \times T \quad (14)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 10.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 12, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 90,2 %, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 240°C.

4.1.5. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO ÓLEO LUBRIFICANTE “E”

Na Tabela 13 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 13: Dados do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
180 (-1)	350 (-1)	7,20
180 (-1)	650 (+1)	3,73
260 (0)	500 (0)	45,67
260 (0)	500 (0)	45,41
260 (0)	500 (0)	45,29
340 (+1)	350 (-1)	87,65
340 (+1)	650 (+1)	84,50

Tabela 14: Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	46,12	0,19	0,000017
VAZÃO*	-2,86	0,51	0,029949
TEMPERATURA*	81,22	0,51	0,000039

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 2,86 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 81,22 % na porcentagem de destilado, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 15, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo óleo lubrificante “E”. O valor da falta de ajuste calculada é 5461 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”, conforme a equação 15.

Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante “E”

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	6605,37	2	3302,68	23590,61	4,32	5461
Resíduo	0,54	4	0,14			
F	0,03	4				
E. Puro	0,51	2				
Total	6605,91	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.

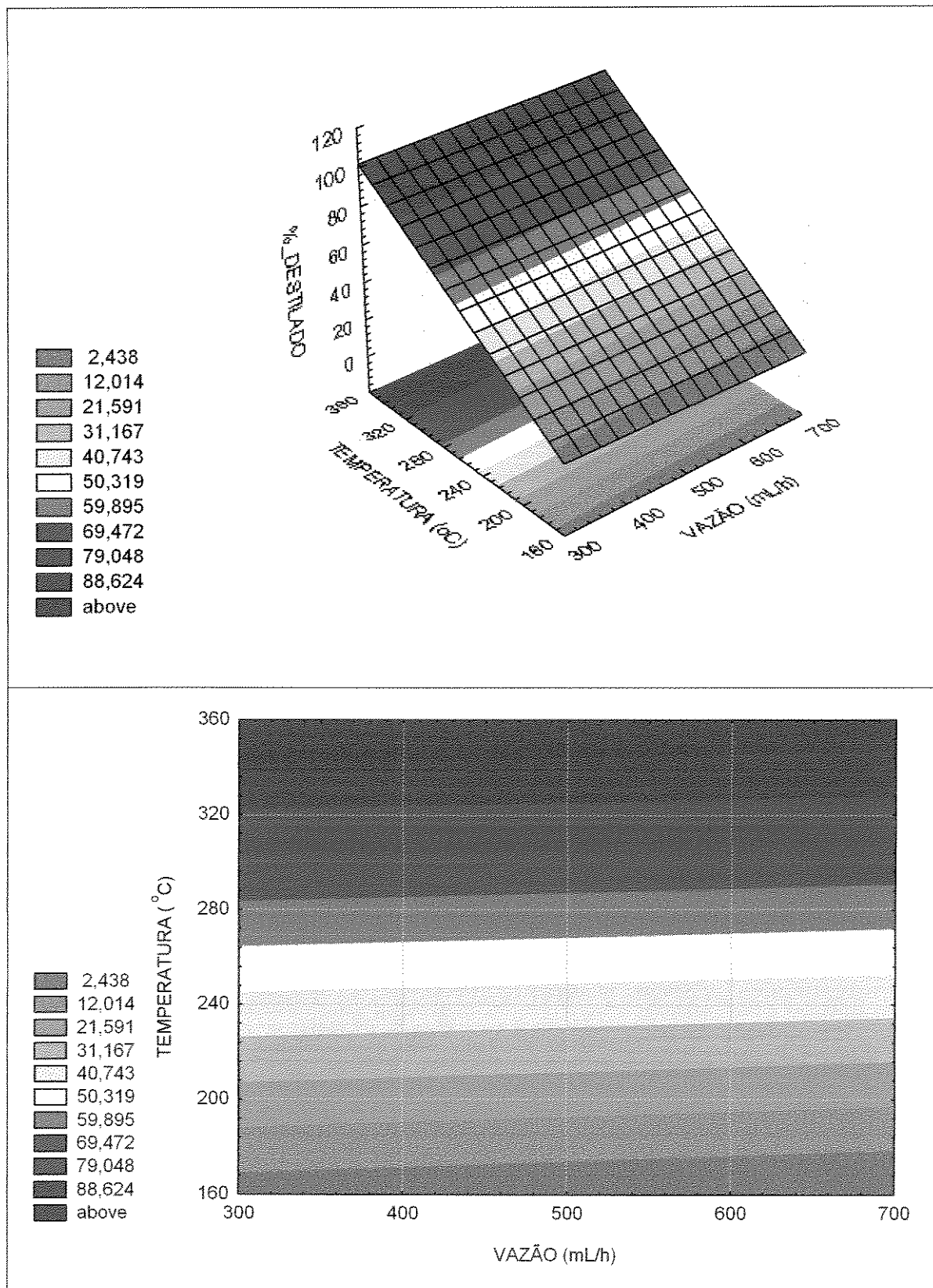


Figura 13: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante "E".

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = -77,25 - 0,02 \times Q + 0,49 \times T \quad (15)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 13.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 13, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 88,6 %, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 320°C.

Os resultados obtidos por meio de destilação molecular de filme descendente para os 5 tipos de lubrificantes mostram que a temperatura de destilação tem maior influência no processo do que a vazão de alimentação. Isso pode ser observado quando se avalia o comportamento da variável de resposta (porcentagem de destilado) em função das variáveis do processo (temperatura do destilador e vazão de alimentação) utilizadas no planejamento experimental. A mesma influência foi observada nos planejamentos fatoriais completos dos resíduos 420°C+ e de vácuo que serão apresentados a seguir.

4.2. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE RESÍDUOS 420°C + (PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS)

Novamente, antes de apresentar os resultados obtidos por meio de planejamento fatorial completo para os 4 tipos de petróleo (tanto resíduos 420°C+ quanto resíduos de vácuo) é importante ressaltar que os níveis do planejamento utilizados foram obtidos por meio de experimentos de destilação molecular sendo ajustados para cada um dos petróleos. Em cada planejamento estudado, foram realizados 7 experimentos (sendo 3 no ponto central) para avaliar o comportamento da porcentagem de destilado (variável de resposta) em função das variáveis do processo (temperatura do destilador e vazão de alimentação).

É válido salientar novamente que os modelos estatísticos obtidos em todos os planejamentos fatoriais completos apresentados neste capítulo são iniciais e dão apenas um indicativo de como se comportaria a variável de resposta (porcentagem de destilado) nas faixas de trabalho utilizadas. Para obter um modelo mais completo, seria necessário fazer um planejamento com configuração “estrela” contendo mais 4 pontos experimentais.

Os resultados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV (que serão mostrados no Capítulo 5) e no planejamento experimental (que são mostrados no presente capítulo) dos resíduos de vácuo mostram que quanto maior a temperatura de destilação, maior será a porcentagem de destilado, o que é de grande interesse, uma vez que, se pode ter uma maior quantidade de destilado sem degradar termicamente o material durante o processo e, ainda, mostram que no ponto final de destilação (340°C, devido à limitação do destilador molecular), chega-se a obter, aproximadamente, 40% de destilado. Este valor representa que, para um petróleo nacional genérico, no qual uma faixa em torno de 30% é resíduo de vácuo (540/565°C+), se esta tendo um ganho de 12% no processamento deste óleo cru.

4.2.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO ALFA 420°C+

Na Tabela 16 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 16: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
85 (-1)	350 (-1)	5,71
85 (-1)	650 (+1)	3,18
212,5 (0)	500 (0)	42,11
212,5 (0)	500 (0)	42,93
212,5 (0)	500 (0)	42,46
340 (+1)	350 (-1)	76,72
340 (+1)	650 (+1)	75,37

Tabela 17: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	41,21	0,16	0,00001
VAZÃO*	-1,94	0,41	0,04216
TEMPERATURA*	71,60	0,41	0,00003

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 1,94 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura ocorre um aumento de 71,60 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão. Quando se aumenta a vazão e a temperatura do nível inferior para o nível superior ao mesmo tempo, nota-se um efeito, praticamente, insignificante frente às variáveis principais. Isto ocorre para todos os casos aqui estudados, como poderá ser observado nos respectivos resultados.

Na Tabela 18, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 262 vezes maior que a falta de ajuste tabelada. Estatisticamente, a falta de ajuste calculada pela a falta de ajuste tabelada deve ser pelo menos 3 vezes maior, logo é válido o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+, conforme a equação 16.

Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	5130,67	2	2565,34	1130,10	4,32	262
Resíduo	9,06	4	2,27			
F	8,72	4				
E. Puro	0,34	2				
Total	5139,73	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.

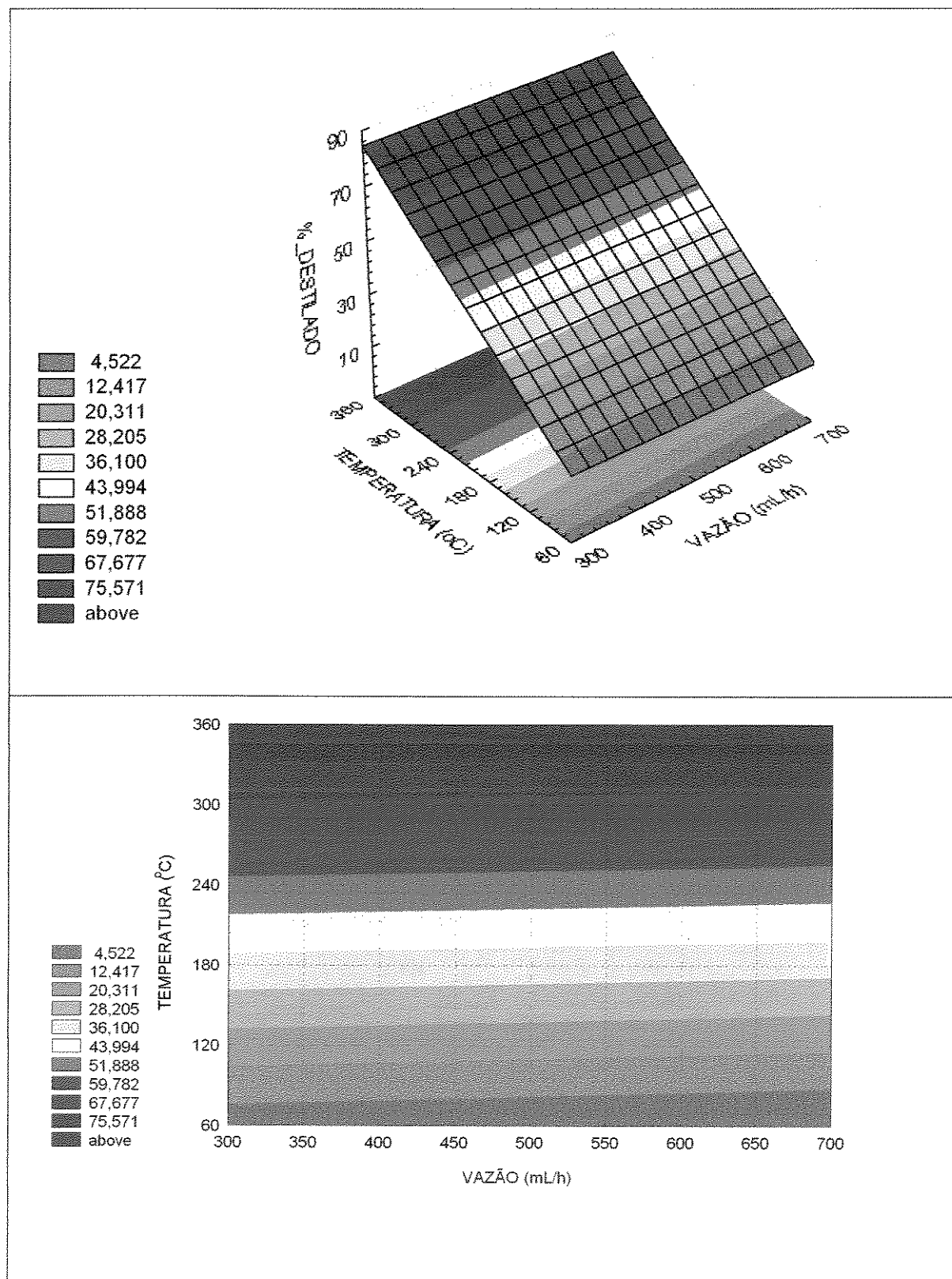


Figura 14: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 420°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = -13,58 - 0,01 \times Q + 0,27 \times T \quad (16)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 16.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 14, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão, que pouco influencia o processo. Para obter um percentual de destilado acima de 75 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 300°C.

4.2.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO GAMA 420°C+

Na Tabela 19 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 19: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
80 (-1)	350 (-1)	25,28
80 (-1)	650 (+1)	21,90
210 (0)	500 (0)	36,11
210 (0)	500 (0)	36,30
210 (0)	500 (0)	36,36
340 (+1)	350 (-1)	64,77
340 (+1)	650 (+1)	61,88

Tabela 20: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	40,37	0,49	0,000001
VAZÃO*	-3,14	0,13	0,001729
TEMPERATURA*	39,74	0,13	0,000011

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 3,14 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 39,74 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 21, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 8 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C +, conforme a equação 17.

Tabela 21: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	1588,76	2	794,38	35,73	4,32	8
Resíduo	88,92	4	22,23			
F	88,89	4				
E. Puro	0,03	2				
Total	1677,68	6				

F = falta de ajuste;

E = erro;

SQ = soma quadrática;

GL = graus de liberdade;

MQ = média quadrática;

Calc = calculada;

Tab = tabelada.

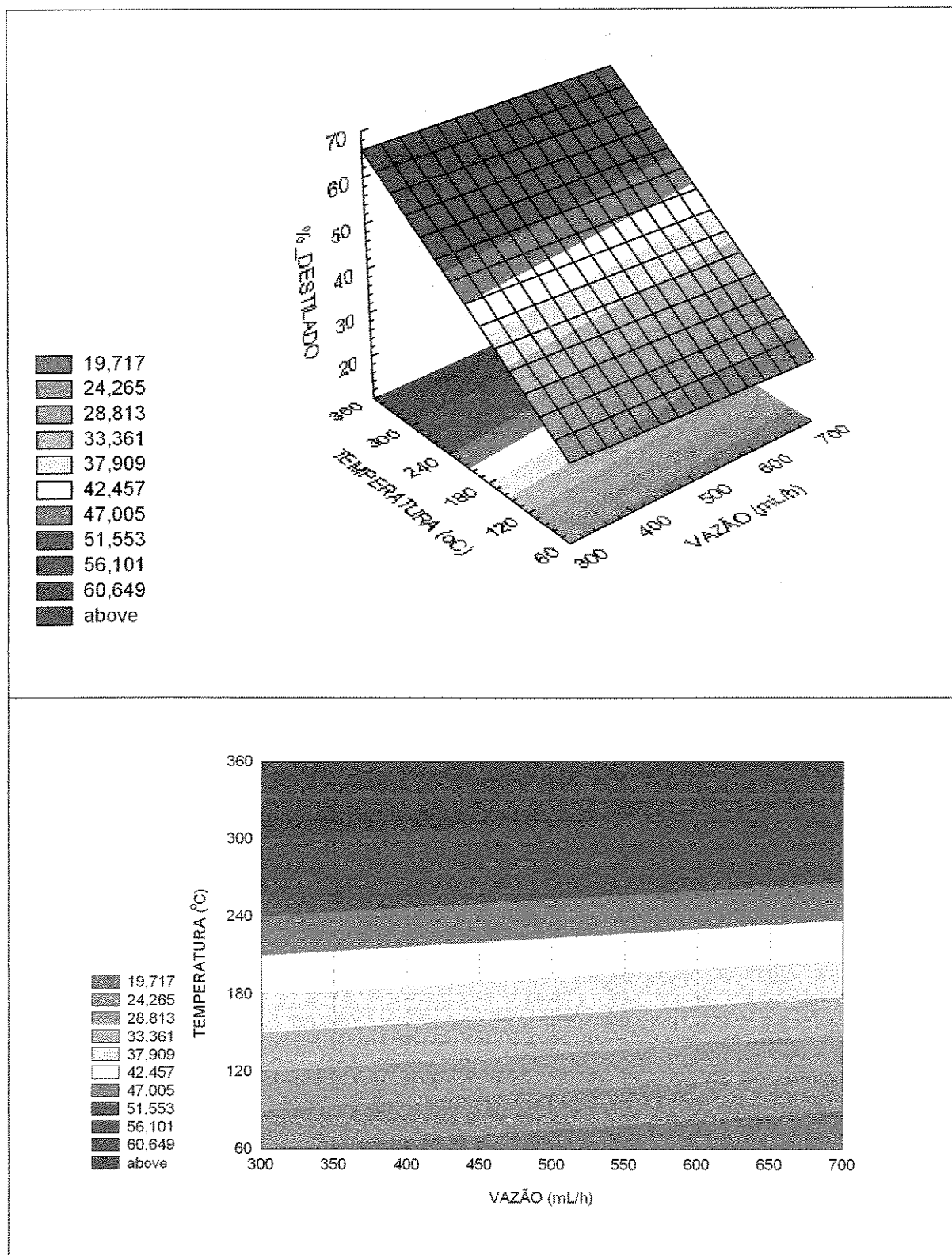


Figura 15: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = 14,16 - 0,01 \times Q + 0,15 \times T \quad (17)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 19.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 15, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 60 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 300°C.

4.2.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DELTA 420°C+

Na Tabela 22 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 22: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
80 (-1)	350 (-1)	25,10
80 (-1)	650 (+1)	15,20
210 (0)	500 (0)	36,80
210 (0)	500 (0)	36,88
210 (0)	500 (0)	36,97
340 (+1)	350 (-1)	63,78
340 (+1)	650 (+1)	61,39

Tabela 23: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C+

	Efeito	Erro Puro	Teste p
Média*	39,45	0,03	0,000001
VAZÃO*	-6,14	0,09	0,000192
TEMPERATURA*	42,44	0,09	0,000004

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 6,14 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 42,44 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 24, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 25 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C +, conforme a equação 18.

Tabela 24: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	1852,60	2	926,30	107,46	4,32	25
Resíduo	34,48	4	8,62			
F	34,47	4				
E. Puro	0,01	2				
Total	1887,08	6				

F = falta de ajuste;

E = erro;

SQ = soma quadrática;

GL = graus de liberdade;

MQ = média quadrática;

Calc = calculada;

Tab = tabelada.

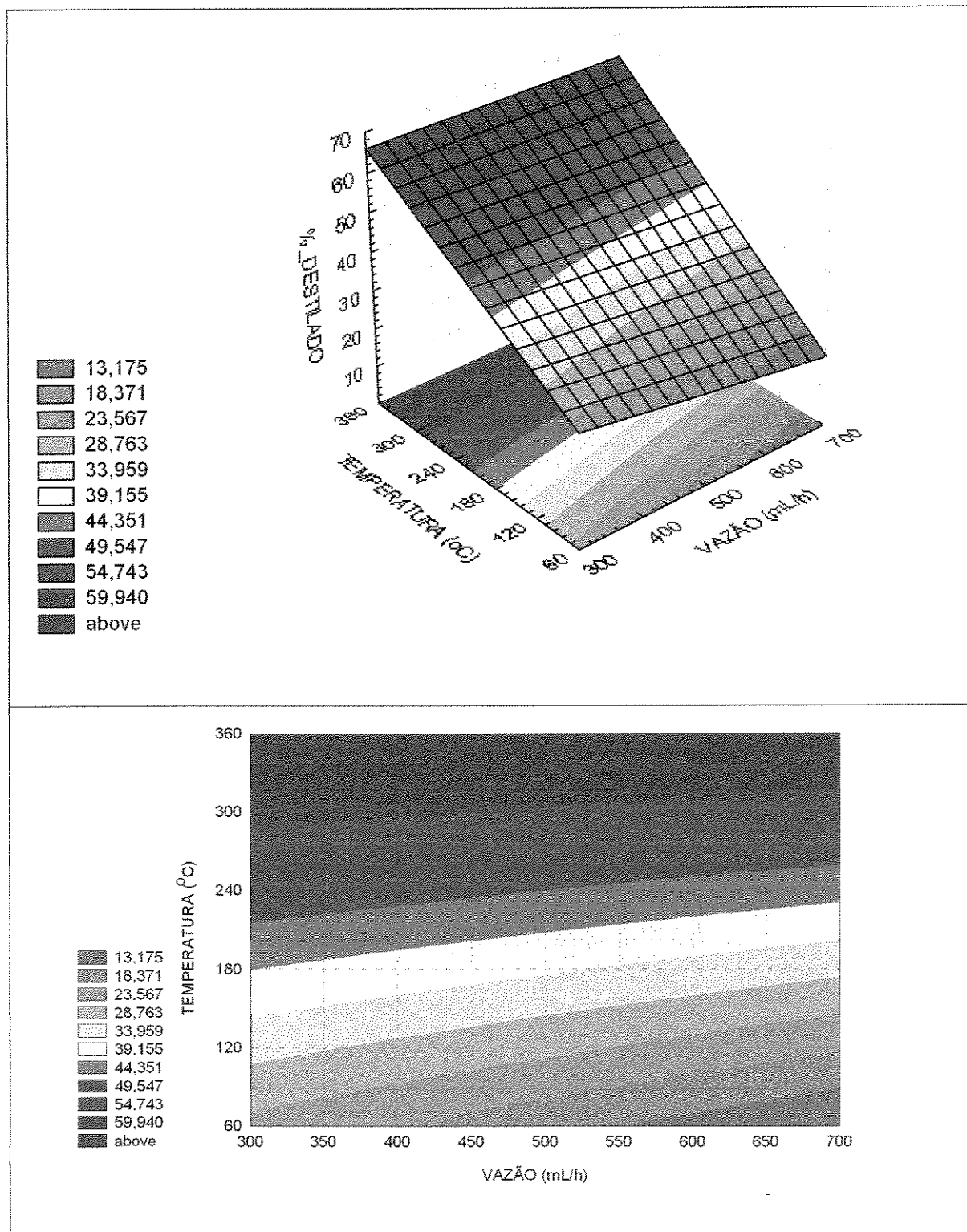


Figura 16: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 420°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = 25,52 - 0,04 \times Q + 0,12 \times T \quad (18)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 22.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 16, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 60 %, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 290°C.

4.2.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO OMEGA 420°C+

Na Tabela 25 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 420°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 25: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
80 (-1)	350 (-1)	14,77
80 (-1)	650 (+1)	6,68
210 (0)	500 (0)	38,19
210 (0)	500 (0)	38,29
210 (0)	500 (0)	38,32
340 (+1)	350 (-1)	68,19
340 (+1)	650 (+1)	66,57

Tabela 26: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C+

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	38,72	0,03	0,0000001
VAZÃO*	-4,86	0,07	0,000197
TEMPERATURA*	56,66	0,07	0,000001

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 4,86 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 56,66 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 27, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 1391 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C+, conforme a equação 19.

Tabela 27: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	3243,82	2	1621,91	6007,07	4,32	1391
Resíduo	1,07	4	0,27			
F	1,06	4				
E. Puro	0,01	2				
Total	3244,89	6				

F = falta de ajuste;

E = erro;

SQ = soma quadrática;

GL = graus de liberdade;

MQ = média quadrática;

Calc = calculada;

Tab = tabelada.

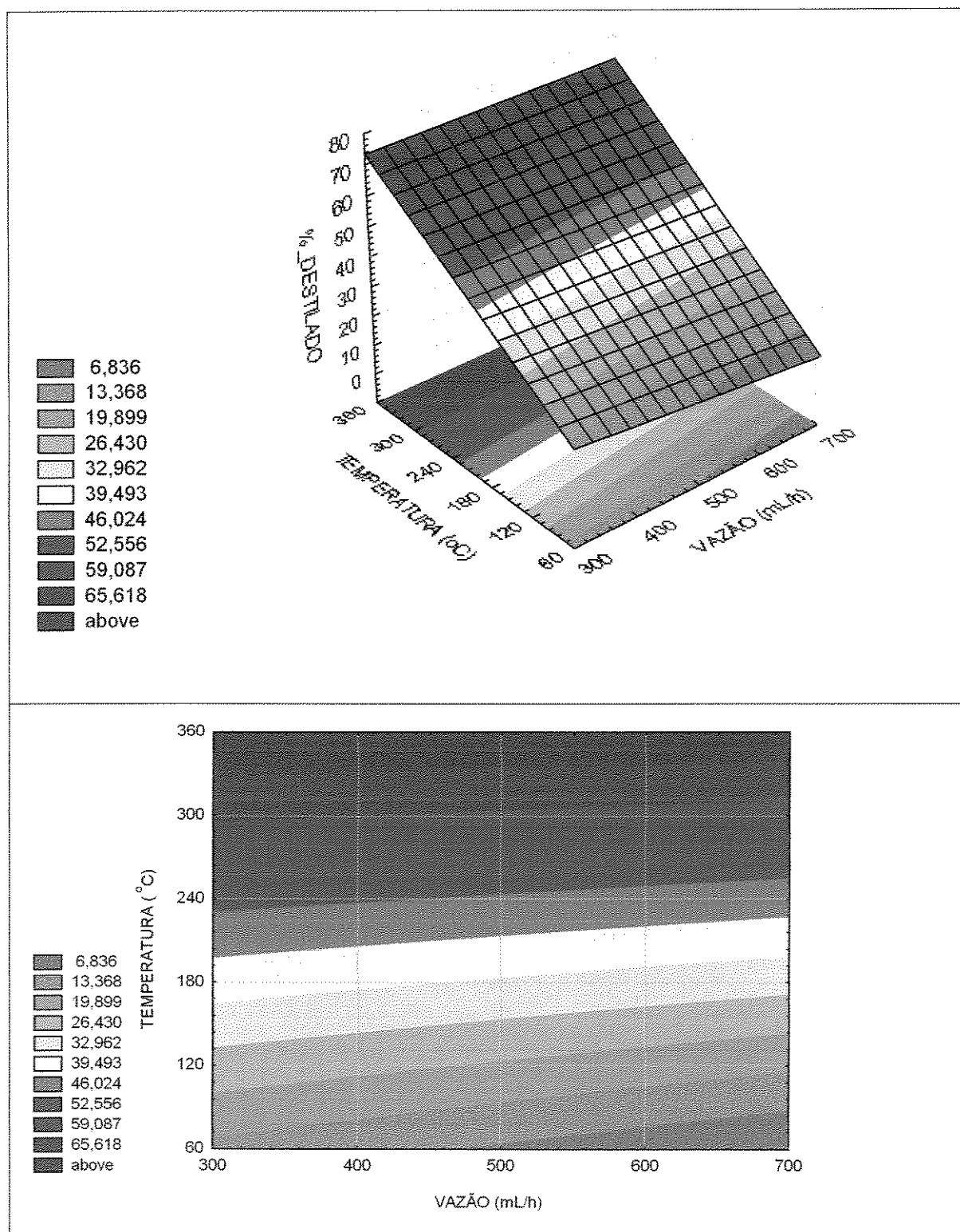


Figura 17: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 420°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = 9,76 - 0,03 \times Q + 0,17 \times T \quad (19)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho da Tabela 25.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 17, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 65 %, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 300°C.

4.3. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS DE RESÍDUOS DE VÁCUO (PLANEJAMENTOS FATORIAIS COMPLETOS)

De acordo com o procedimento descrito no item 4.2 foram realizados os planejamentos experimentais de resíduos de vácuo mostrados a seguir.

4.3.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO ALFA 565°C+

Na Tabela 28 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Alfa 565°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 28: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
235 (-1)	350 (-1)	3,94
235 (-1)	650 (+1)	1,75
287,5 (0)	500 (0)	18,84
287,5 (0)	500 (0)	19,22
287,5 (0)	500 (0)	19,03
340 (+1)	350 (-1)	40,11
340 (+1)	650 (+1)	39,54

Tabela 29: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C+

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	20,35	0,07	0,00001
VAZÃO*	-1,38	0,19	0,01843
TEMPERATURA*	36,98	0,19	0,00003

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 1,38 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 36,98 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 30, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 69 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C+, conforme a equação 20.

Tabela 30: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	1370,08	2	685,04	299,14	4,32	69
Resíduo	9,18	4	2,29			
F	9,11	4				
E. Puro	0,07	2				
Total	1379,26	6				

F = falta de ajuste;

E = erro;

SQ = soma quadrática;

GL = graus de liberdade;

MQ = média quadrática;

Calc = calculada;

Tab = tabelada.

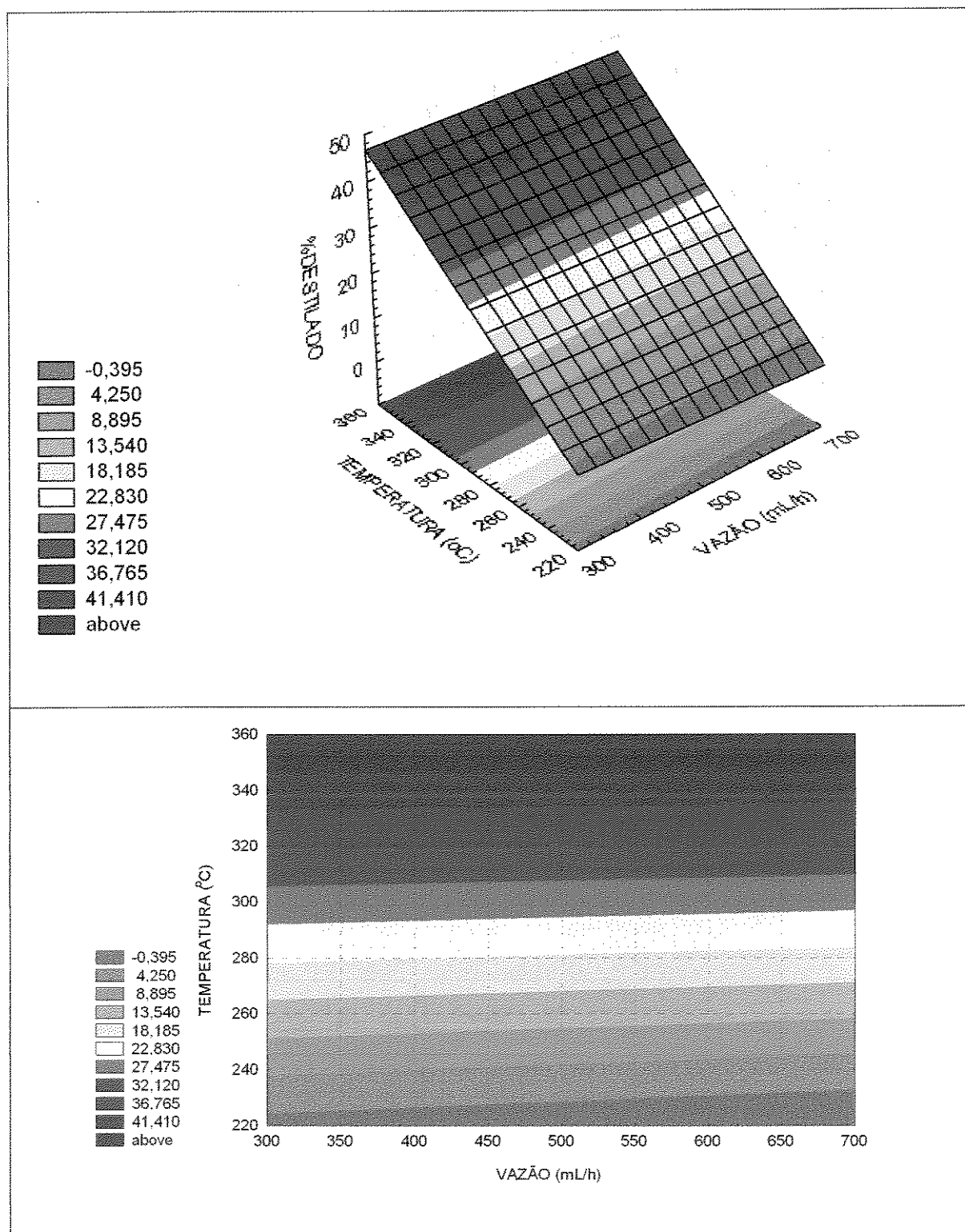


Figura 18: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Alfa 565°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = -71,21 - 0,01 \times Q + 0,33 \times T \quad (20)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 28.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 18, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 40 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 330°C.

4.3.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO GAMA 545°C+

Na Tabela 31 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Gama 545°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 31: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
220 (-1)	350 (-1)	3,02
220 (-1)	650 (+1)	1,67
280 (0)	500 (0)	14,12
280 (0)	500 (0)	13,99
280 (0)	500 (0)	13,50
340 (+1)	350 (-1)	35,08
340 (+1)	650 (+1)	34,14

Tabela 32: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C+

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	16,50	0,12	0,00006
VAZÃO*	-1,15	0,33	0,07275
TEMPERATURA*	32,27	0,33	0,00010

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 1,15 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 32,27 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 33, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 13 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C+, conforme a equação 21.

Tabela 33: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	1042,39	2	521,19	56,96	4,32	13
Resíduo	36,60	4	9,15			
F	36,39	4				
E. Puro	0,21	2				
Total	1078,99	6				

F = falta de ajuste;

E = erro;

SQ = soma quadrática;

GL = graus de liberdade;

MQ = média quadrática;

Calc = calculada;

Tab = tabelada.

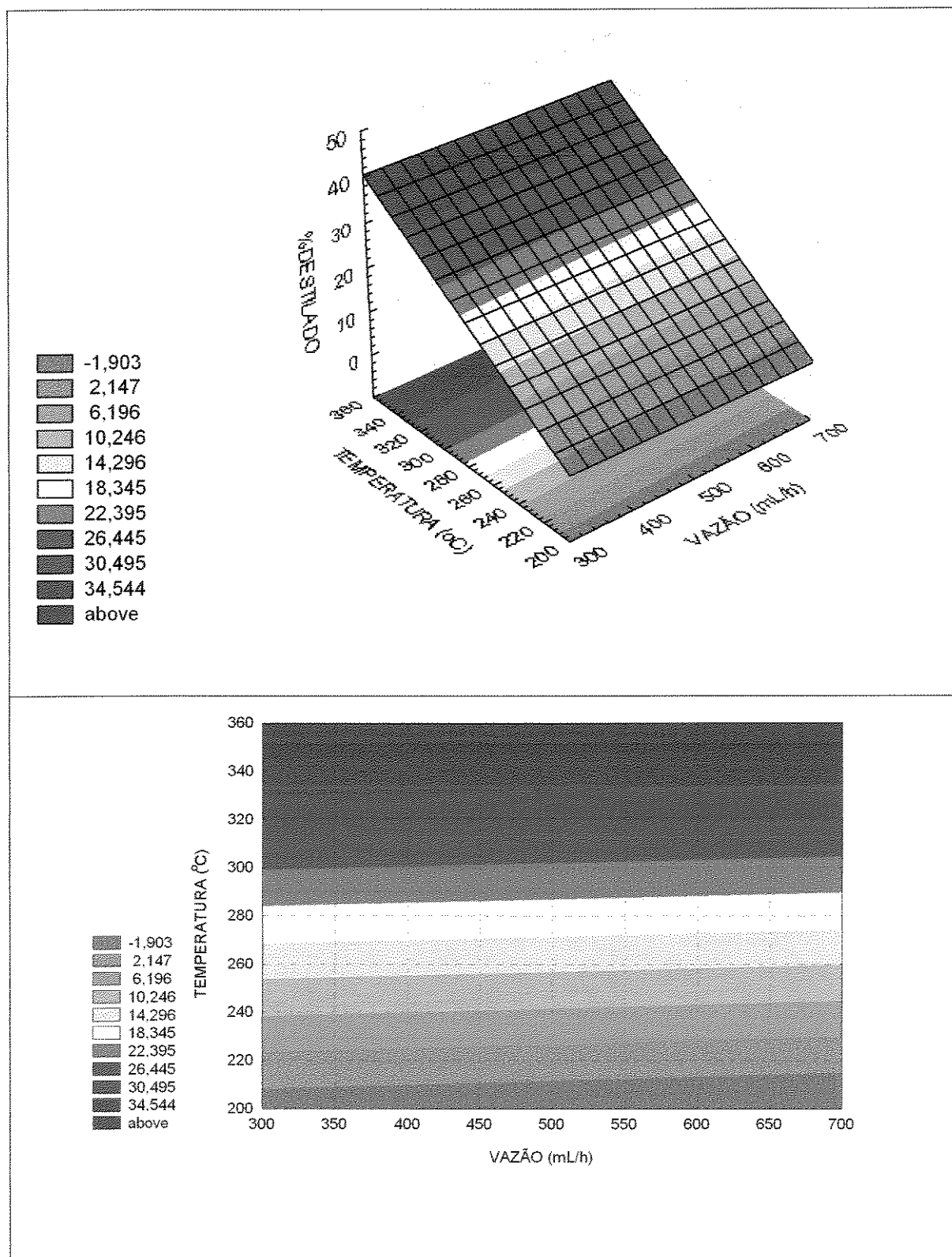


Figura 19: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Gama 545°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = -50,28 - 0,01 \times Q + 0,26 \times T \quad (21)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 31.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 19, observa-se que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 35 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 330°C.

4.3.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO DELTA 540°C+

Na Tabela 34 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Delta 540°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 34: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
235 (-1)	350 (-1)	2,76
235 (-1)	650 (+1)	2,38
287,5 (0)	500 (0)	16,22
287,5 (0)	500 (0)	16,18
287,5 (0)	500 (0)	17,11
340 (+1)	350 (-1)	35,78
340 (+1)	650 (+1)	31,16

Tabela 35: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C+

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	17,37	0,19	0,00013
VAZÃO*	-2,50	0,53	0,04149
TEMPERATURA*	30,90	0,53	0,00029

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para superior ocorre uma diminuição de 2,50 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada.

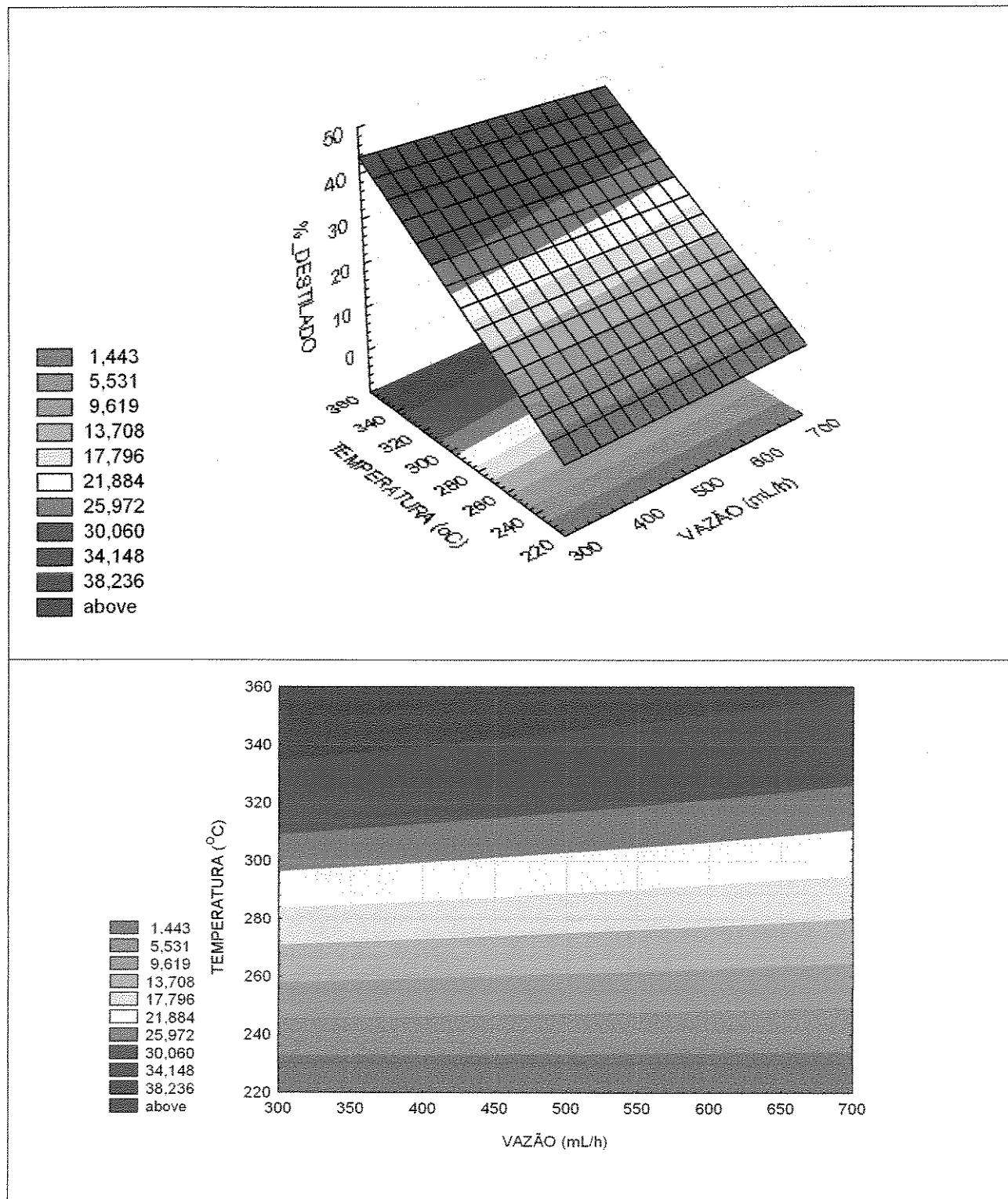
No caso da temperatura ocorre um aumento de 30,90 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 36, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540° C+. O valor da falta de ajuste calculada é 100 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C+, conforme a equação 22.

Tabela 36: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Delta 540°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	965,55	2	482,77	431,04	4,32	100
Resíduo	4,50	4	1,12			
F	3,94	4				
E. Puro	0,55	2				
Total	970,05	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.



Modelo estatístico inicial

$$\% D (\%massa) = -85,42 + 0,01 \times Q + 0,36 \times T \quad (22)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 34.

Analisando a superfície de resposta na Figura 20 se observa que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão. Para obter um percentual de destilado acima de 40 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 330°C.

4.3.4. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO DO RESÍDUO DE VÁCUO OMEGA 560°C+

Na Tabela 37 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo do resíduo Omega 560°C+, obtidos por meio dos 7 experimentos em diferentes níveis.

Tabela 37: Dados do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C+

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% Destilado (%massa)
225 (-1)	350 (-1)	4,62
225 (-1)	650 (+1)	2,69
282,5 (0)	500 (0)	19,29
282,5 (0)	500 (0)	19,53
282,5 (0)	500 (0)	19,72
340 (+1)	350 (-1)	40,21
340 (+1)	650 (+1)	36,51

Tabela 38: Efeitos do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C+

	Efeito	Erro Puro	teste p
Média*	20,37	0,08	0,00002
VAZÃO*	-2,82	0,22	0,00581
TEMPERATURA*	34,71	0,22	0,00004

*significante para um nível de confiança de 90%

Quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para superior ocorre uma diminuição de 2,82 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada.

No caso da temperatura ocorre um aumento de 34,71% na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Na Tabela 39 encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C+. O valor da falta de ajuste calculada é 143 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, validando o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560° C +, conforme a equação 23.

Tabela 39: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C+

	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab	Fcalc/Ftab
Regressão	1213,15	2	606,57	618,95	4,32	143
Resíduo	3,92	4	0,98			
F	3,83	4				
E. Puro	0,09	2				
Total	1217,07	6				

F = falta de ajuste; E = erro; SQ = soma quadrática; GL = graus de liberdade; MQ = média quadrática; Calc = calculada; Tab = tabelada.

;

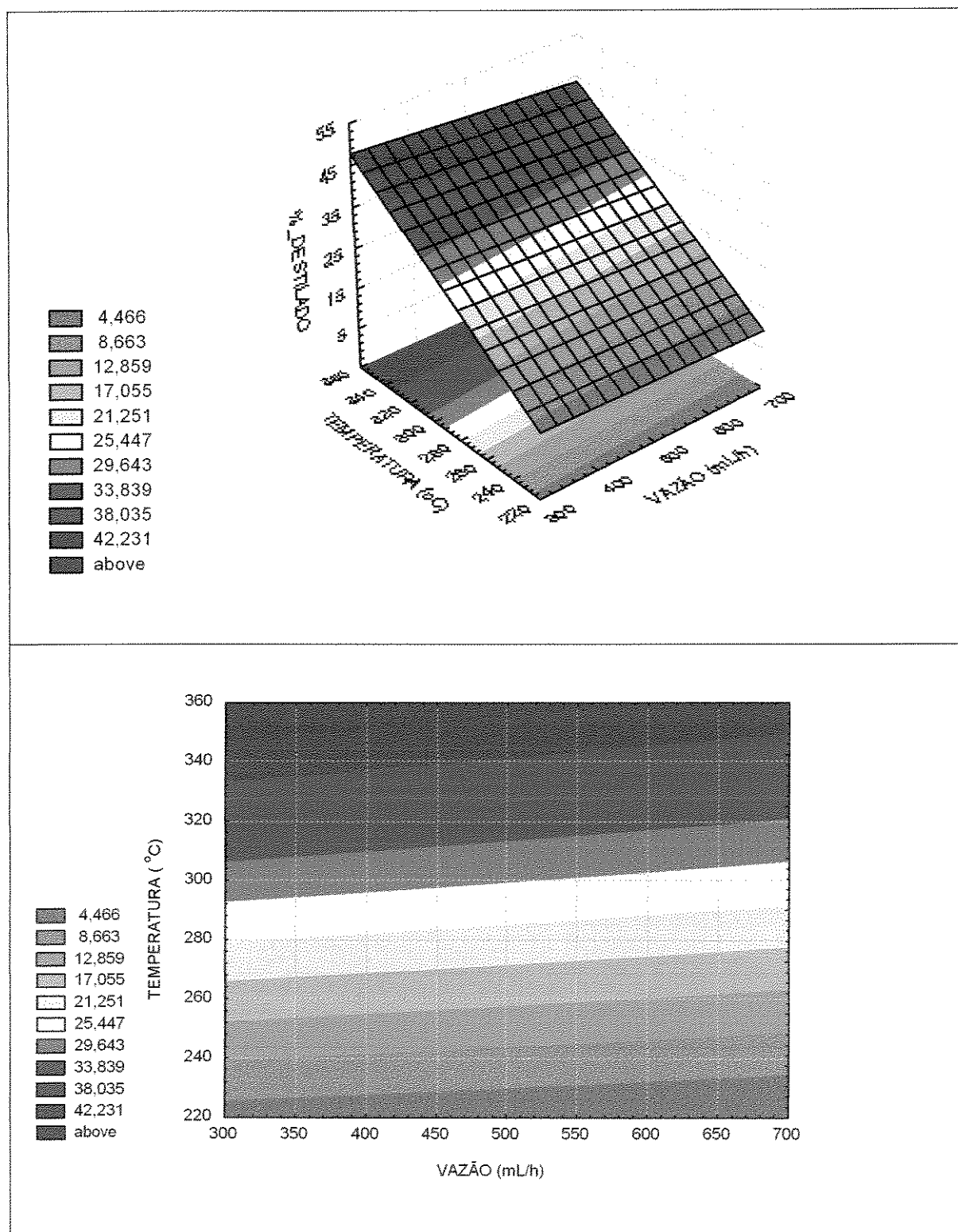


Figura 21: Superfície de resposta e diagrama de contorno do planejamento fatorial completo do resíduo de vácuo Omega 560°C+

Modelo estatístico inicial

$$\% D (\% massa) = -67,44 - 0,01 \times Q + 0,33 \times T \quad (23)$$

onde: % D (% massa) = porcentagem de destilado em massa;

Q = vazão de alimentação utilizada;

T = temperatura do destilador molecular

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 37.

Analizando a superfície de resposta na Figura 21 se observa que há um aumento do percentual de destilado com o aumento da temperatura, independente do valor de vazão que pouco influencia do processo. Para obter um percentual de destilado acima de 40 % é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 330°C.

Concluindo, é válido ressaltar que esses estudos são extremamente importantes não só para a realização dos experimentos envolvidos nessa tese (Capítulo 5), mas também para otimização de futuros experimentos de destilação molecular com petróleo e seus derivados e, ainda, para avaliar se diferentes tipos de petróleo e lubrificantes sofrem a mesma influência no processo.

**CAPÍTULO 5: CURVAS DE DESTILAÇÃO
OBTIDAS PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO
MOLECULAR**

O estudo para extensão e avaliação da curva PEV foi realizado para avaliar qual seria o comportamento da variável de resposta (% destilado) em função da temperatura de operação do destilador molecular (temperatura do evaporador) e, também, para avaliar a faixa estudada no planejamento fatorial completo.

As vazões e as temperaturas de operação (temperaturas do evaporador, condensador e alimentação) utilizadas nos experimentos de destilação molecular foram determinadas, para cada uma das amostras no destilador molecular de filme descendente.

A vazão escolhida para ser utilizada foi de 500 mL/h para otimização de tempo dos experimentos, já que nos planejamentos experimentais realizados a vazão não exerce grande influência na porcentagem de destilado. A pressão de operação foi 0,001mmHg e as temperaturas de evaporador, condensador e alimentação variaram de acordo com os testes para ajustes experimentais.

5.1. ESTUDO PARA EXTENSÃO E AVALIAÇÃO DA CURVA PEV PARA RESÍDUOS $T = 420^{\circ}\text{C}+$ (MAIS LEVE) (OBTIDOS POT STILL)

A partir dos dados de temperatura e volume de porcentagem de destilado foi determinada a curva de destilação para as amostras de resíduos $420^{\circ}\text{C}+$ provenientes do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES/PETROBRAS), como pode ser observado nas Figuras 22 a 25.

Uma conversão aproximada entre os valores de temperatura do destilador molecular e de temperatura atmosférica equivalente pode ser realizada utilizando a correlação ASTM D1160 (equação 24 – Capítulo 7) e esses valores convertidos estão na Tabela 40.

As Tabelas 41, 42, 43 e 44 apresentam os dados experimentais que deram origem às Figuras 22 a 25, que foram obtidos nessa tese por meio do processo de destilação molecular de filme descendente.

Tabela 40: Conversão aproximada de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando correlação da ASTM D1160 (equação 24)

$T_{\text{Destilador Molecular}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{atmosférica equivalente}} (^{\circ}\text{C})$
80	377
81	378
85	385
90	392
100	408
105	414
110	421
115	428
120	435
125	443
130	450
140	463
150	478
160	491
170	505
175	512
180	519
190	532
200	545
205	552
210	558
215	565
220	571
225	578
230	584
235	591
240	597
250	610

Continuação da Tabela 40

T_{Destilador Molecular} (°C)	T_{atmosférica equivalente} (°C)
255	604
260	622
265	628
270	635
280	647
282,5	650
285	653
290	659
295	665
300	671
310	683
315	689
320	695
325	701
330	707
340	718

5.1.1. Resíduo Alfa 420°C +

Tabela 41: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Alfa 420°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
85	28,79	71,21
175	39,17	60,83
295	67,02	32,98
325	73,19	26,81
340	74,85	25,15

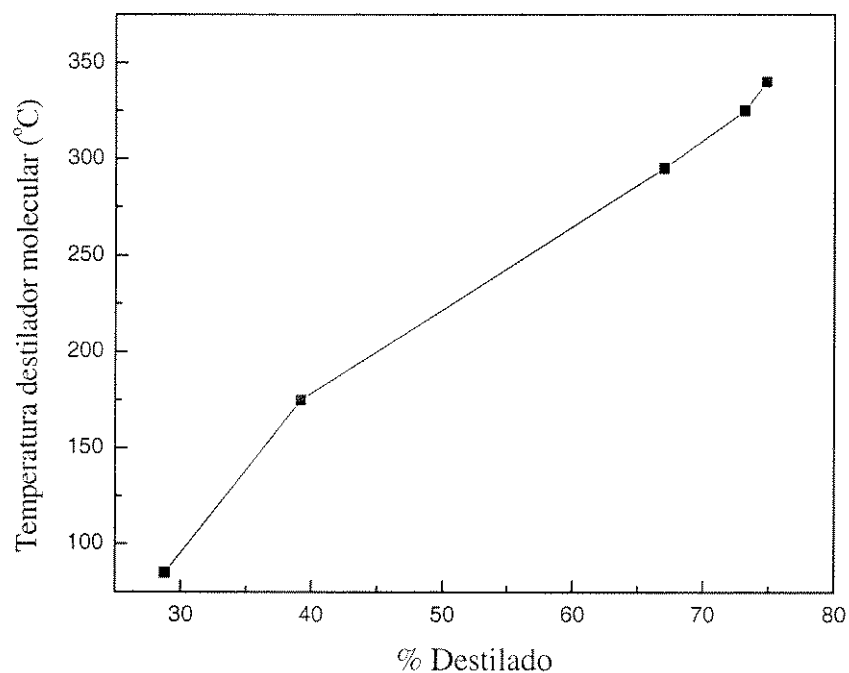


Figura 22: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 41).

5.1.2. Resíduo Gama 420°C +

Tabela 42: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Gama 420°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
80	27,16	72,84
140	30,15	69,85
200	34,94	65,06
260	47,14	52,86
340	63,30	36,70

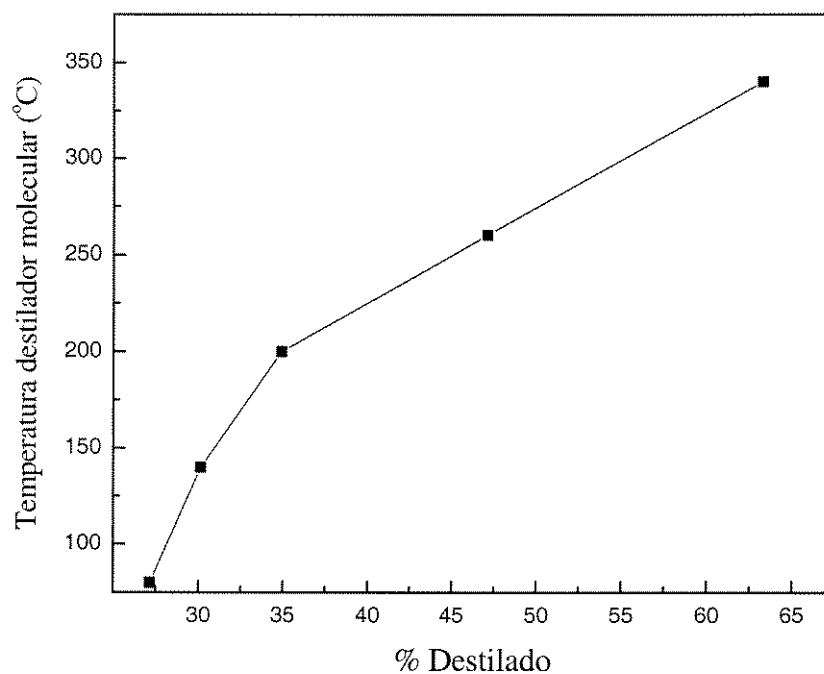


Figura 23: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 42).

5.1.3. Resíduo Delta 420°C +

Tabela 43: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Delta 420°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
80	20,08	79,92
140	27,76	72,24
200	35,06	64,94
260	48,14	51,86
340	62,21	37,79

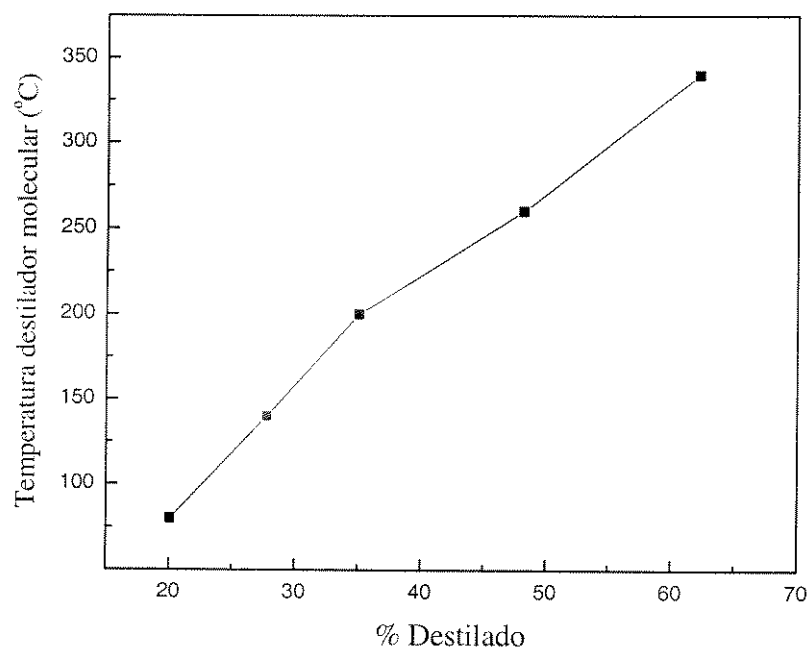


Figura 24: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 43).

5.1.4. Resíduo Omega 420°C +

Tabela 44: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Omega 420°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
80	9,07	90,93
140	24,68	75,32
210	38,27	61,73
260	50,99	49,01
340	67,88	32,12

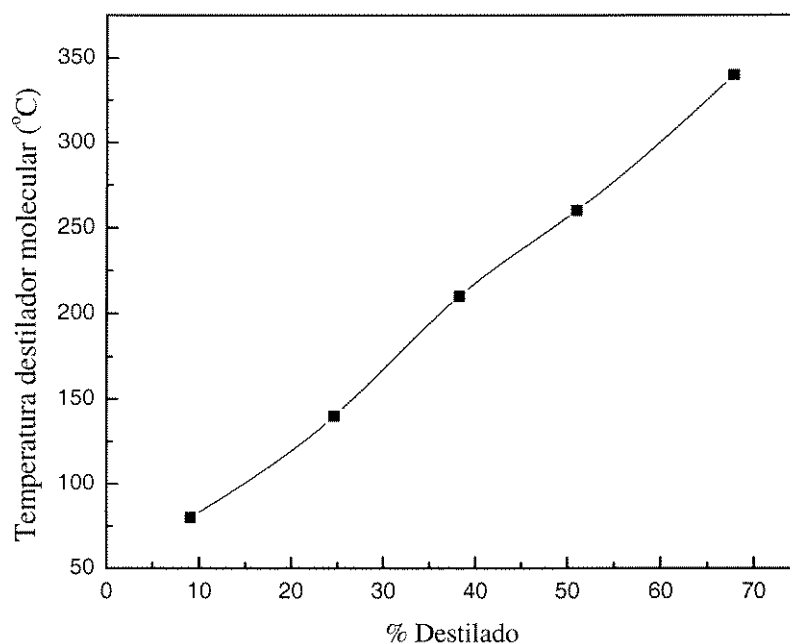


Figura 25: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 44).

Dentre os resíduos 420°C+ estudados pode ser observado que entre os experimentos realizados a temperatura de, aproximadamente, 80°C, o resíduo Gama apresenta uma menor porcentagem de destilado e na temperatura de 340°C, o resíduo Alfa apresenta a maior porcentagem de destilado, mostrando que o tipo de petróleo também influencia nos resultados.

5.2. ESTUDO PARA EXTENSÃO E AVALIAÇÃO DA CURVA PEV PARA RESÍDUOS DE VÁCUO T = 540/565°C+ (OBTIDOS POT STILL)

Aqui, novamente, o estudo para extensão e avaliação da curva PEV para resíduos de vácuo (T = 540/565°C+) foi realizado. As Figuras 26, 27, 28 e 29 representam os resultados obtidos e mostrados nas Tabelas 45, 46, 47 e 48, respectivamente, no estudo experimental, utilizando o destilador molecular de filme descendente, para os resíduos de vácuo Alfa 565°C+, Gama 545°C+, Delta 540°C + e Omega 560°C+ nessa mesma ordem.

5.2.1. Resíduo de vácuo Alfa 565°C +

Tabela 45: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de vácuo Alfa 565°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
235	1,57	98,43
265	8,76	91,24
295	22,23	77,77
325	37,39	62,61
340	41,02	58,98

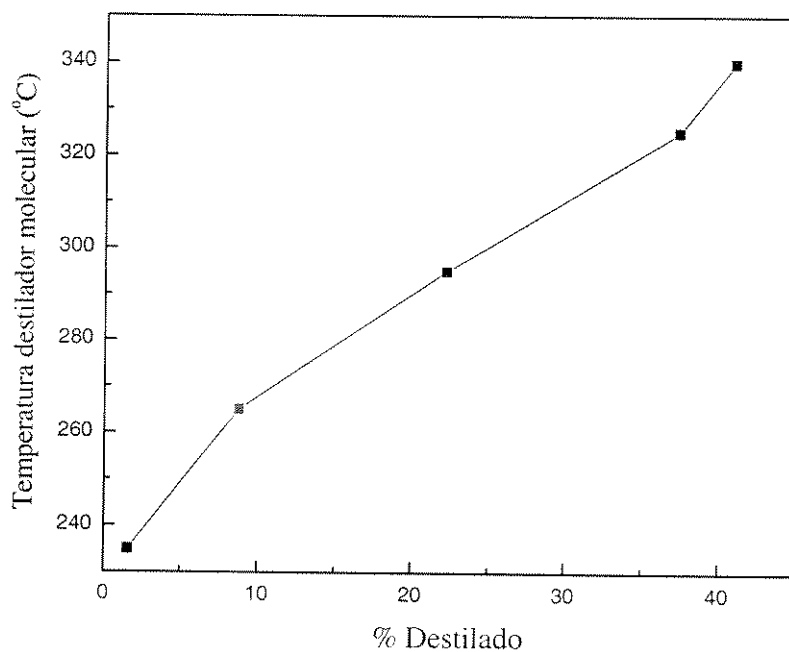


Figura 26: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 45).

5.2.2. Resíduo de vácuo Gama 545°C +

Tabela 46: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de vácuo Gama 545°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
220	2,31	97,69
250	5,79	94,21
280	13,06	86,94
310	23,72	76,28
340	34,68	65,32

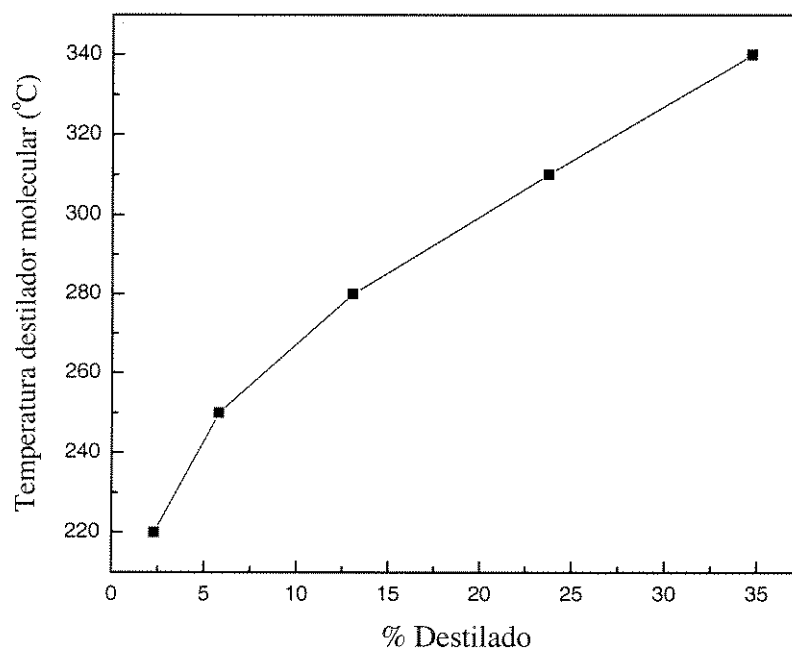


Figura 27: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 46).

5.2.3. Resíduo de vácuo Delta 540°C +

Tabela 47: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de vácuo Delta 540°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
235	3,15	96,85
265	10,46	89,54
295	18,95	81,05
325	28,26	71,74
340	33,56	66,44

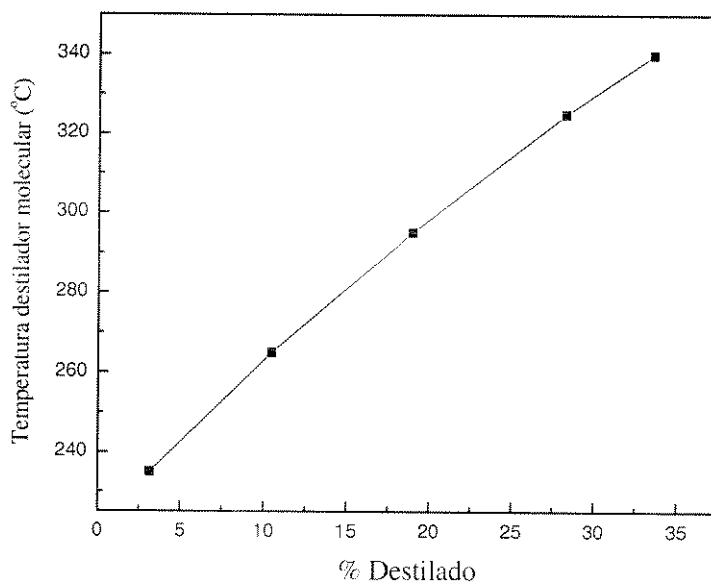


Figura 28: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 47).

5.2.4. Resíduo de vácuo Omega 560°C +

Tabela 48: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de vácuo Omega 560°C +, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
225	2,32	97,68
255	10,36	89,64
282,5	19,51	80,49
315	25,92	74,08
340	35,69	64,31

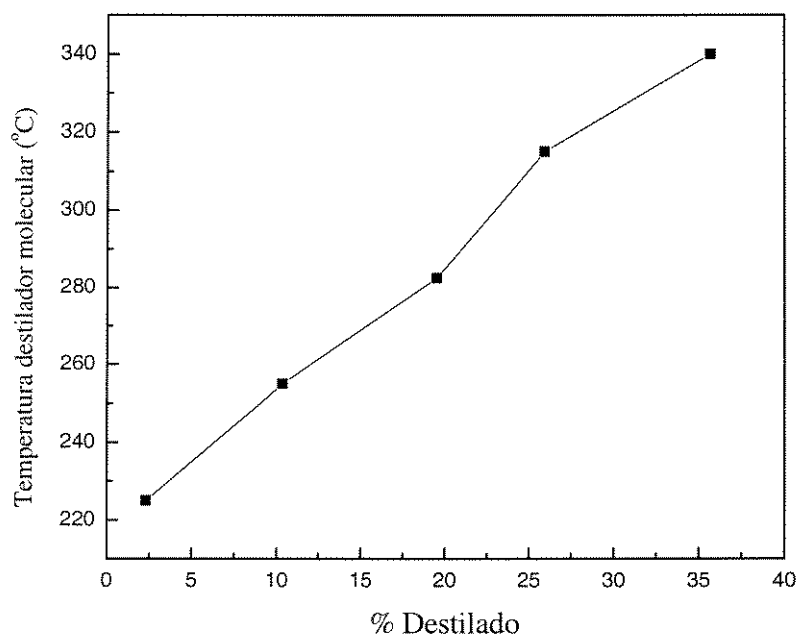


Figura 29: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 48).

Dentre os 4 resíduos de vácuo estudados pode ser observado que o petróleo Delta apresenta menor porcentagem de destilado obtida na temperatura final ($T = 340^{\circ}\text{C}$), o que indica que esse seria o resíduo de vácuo mais pesado dos estudados, visto que seria necessário uma temperatura maior que 340°C para aumentar a porcentagem de destilado.

Estes resultados mostram que quanto maior a temperatura de destilação, maior é a porcentagem de destilado obtida, o que é de grande interesse, uma vez que, pode-se obter uma maior quantidade de destilado sem degradação térmica do material durante o processo, pois as temperaturas utilizadas na destilação molecular são mais brandas devido ao alto vácuo usado (0,001mmHg).

Ainda, analisando estes resultados, pode ser observado que no ponto final de destilação (340°C) chega-se a obter, aproximadamente, 40% de destilado. Este valor representa, para um petróleo nacional genérico, no qual uma faixa em torno de 30% é resíduo de vácuo ($540/565^{\circ}\text{C}+$), um ganho de 10 a 20% no processamento desse óleo cru, o que demonstra que esse tipo de processamento seria de grande importância para o melhor aproveitamento do petróleo nacional.

Os dados de temperatura do destilador molecular e porcentagem de destilado determinados experimentalmente foram utilizados na extensão da curva PEV, para os 4 tipos de petróleo em estudo, após o desenvolvimento da nova correlação na presente tese (ver correlação FRAMOL - Capítulo 7). Essa correlação permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, que são as que se utilizam nas curvas PEV convencionais.

As porcentagens de destilado obtidas no destilador molecular são também recalculadas para poder dar continuidade às porcentagens de destilado provenientes do balanço de massa enviado pelo CENPES, ou seja, é feita uma proporção de quanto as porcentagens obtidas nessa tese representam frente à carga que nos foi enviada pelo CENPES, permitindo, assim, o cálculo do ganho em porcentagem de destilado por meio da extensão da PEV por destilação molecular sem degradação térmica.

Os resultados aqui apresentados servem como base para os estudos apresentados no Capítulo 7, que trata da correlação desenvolvida (FRAMOL) entre os dados obtidos por destilação molecular e os dados obtidos convencionalmente no processamento de petróleo e, também, da extensão das curvas de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV).

Devido as 4 resinas de vacuo estudadas pode ser observado que o ponto de ebulição apresenta menor porcentagem de destilado obtida na temperatura final ($T = 340^{\circ}\text{C}$), o que indica que esse resina é resíduo de resíduo mais pesado dos estudados, visto que seria necessário uma temperatura maior que 340°C para alcançar a porcentagem de destilado.

Estes resultados mostram que quanto maior a temperatura de destilação, maior é a porcentagem de destilado obtida, o que é de grande interesse, uma vez que, pode-se obter uma maior quantidade de destilado sem degradação técnica do material durante o processo. Pois as temperaturas utilizadas na destilação molecular são mais baixas devido ao alto vácuo usado (0,001 mmHg).

Além disso, analisando estes resultados pode ser observado que no ponto final de destilação (340°C) chega-se a obter aproximadamente 40% de destilado. Este valor representa para um petróleo nacional genérico, no qual uma faixa em torno de 30% é resíduo de vácuo ($340/350^{\circ}\text{C}$), um ganho de 10 a 20% no processamento desse óleo cru, o que demonstra que esse tipo de processamento seria de grande importância para o melhor aproveitamento do petróleo nacional.

Os dados de temperatura de destilação molecular e porcentagem de destilado apresentados experimentalmente foram utilizados na extensão da curva PTV, para os 4 tipos de resinas em estudo, após o desenvolvimento da nova correlação na presente tese (ver Correlação RAMOL - Capítulo 3). Esta correlação permite que os dados de temperatura de destilação molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, que são as que se utilizam nas curvas PTV convencionais.

As porcentagens de destilado obtidas no destilador molecular são também correlacionadas para poder dar continuidade às porcentagens de destilado provenientes do balanço de massa realizado pelo CENPES, ou seja, é feita uma proporção de quanto as porcentagens obtidas nessa tese representam frente à carga que nos foi enviada pelo CENPES, permitindo, assim, o cálculo do ganho em porcentagem de destilado por meio da extensão de PTV por destilação molecular sem degradação técnica.

Os resultados aqui apresentados servem como base para os estudos apresentados no Capítulo 7, que trata da correlação desenvolvida (RAMOL) entre os dados obtidos por destilação molecular e os dados obtidos convencionalmente no processamento de petróleo e, também, da extensão das curvas de ponto de ebulição (PTV).

CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados das caracterizações analíticas e físico-químicas realizadas nas amostras de destilado e resíduos obtidos por meio de destilação molecular, partindo tanto de resíduos 420°C+ quanto para resíduos 540/565°C+, para os 4 tipos de petróleos aqui estudados.

6.1. ANÁLISE ELEMENTAR E RAZÕES H/C DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

A partir das análises elementares realizadas, foi possível determinar a quantidade (em porcentagem) de hidrogênio (H), carbono (C) e nitrogênio (N) presentes nas amostras de correntes de destilado e resíduo obtidas por meio de destilação molecular. Com esses resultados, foi possível determinar as respectivas razões hidrogênio/carbono (H/C) para cada uma dessas amostras. Os resultados obtidos para as amostras de destilado obtidas por destilação molecular partindo dos 4 tipos de petróleo em estudo são mostrados nas Tabelas 49, 50, 51 e 52. Essas análises para as amostras de resíduos obtidas por destilação molecular foram realizadas somente para 2 dos 4 tipos de petróleo em estudo, devido à rotina de execução adotada pelo CENPES/PETROBRAS para cumprimento de metas e otimização de tempo. Os resultados obtidos para as amostras de resíduos (petróleos Delta e Omega) são mostrados nas Tabelas 53 e 54.

De acordo com os resultados, pode ser observado que as amostras de destilado são constituídas de cadeias de carbono complexas, uma vez que a razão H/C está entre 0,12 e 0,14, o que representa um alto grau de aromaticidade presente nessas amostras associado a uma alta porcentagem de carbono em relação à porcentagem de hidrogênio. O mesmo tipo de comportamento pode ser observado para as amostras de resíduo, já que a razão H/C está entre 0,12 e 0,13. Ao se comparar uma amostra de destilado e uma amostra de resíduo de um mesmo tipo de petróleo e obtida a uma mesma temperatura de destilação molecular como, por exemplo, as amostras partindo de um resíduo Omega 560°C+ (temperatura atmosférica equivalente) obtidas a 340°C (temperatura do destilador molecular), nota-se que a razão H/C para a amostra de resíduo (0,1193) é menor que a razão para a amostra de destilado (0,1332), o que confirma a eficiência do processo de separação aqui utilizado, visto que as frações mais leves (menor número de insaturações) estão presentes na corrente de destilado e as mais pesadas (maior número de insaturações) na corrente de resíduo.

Tabela 49: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Alfa 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% H	% C	%N	H/C
420	85	11,6	85,3	<0,3	0,1359
420	175	12,0	87,7	0,5	0,1368
420	295	11,9	85,6	<0,3	0,1390
420	325	11,5	84,9	<0,3	0,1354
420	340	11,6	85,2	<0,3	0,1361
565	235	10,9	86,7	0,8	0,1257
565	265	11,0	85,5	0,7	0,1286
565	295	11,1	85,1	0,8	0,1304
565	325	11,2	86,7	<0,3	0,1292
565	340	11,0	85,4	0,5	0,1288

Tabela 50: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% H	% C	%N	H/C
420	80	12,0	88,2	<0,3	0,1360
420	140	11,1	88,2	0,9	0,1258
420	200	11,9	87,7	0,4	0,1357
420	260	12,1	88,0	0,5	0,1375
420	340	11,8	87,1	0,5	0,1355
545	220	11,3	88,6	0,5	0,1275
545	250	11,2	87,5	0,8	0,1280
545	280	10,7	87,0	0,7	0,1229
545	310	11,0	89,1	<0,3	0,1235
545	340	11,3	86,5	0,6	0,1306

Tabela 51: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% H	% C	%N	H/C
420	140	11,7	87,1	0,4	0,1343
420	200	11,8	87,1	<0,3	0,1355
420	260	11,6	86,9	<0,3	0,1335
420	340	11,5	86,7	0,6	0,1326
540	235	11,2	86,7	0,7	0,1292
540	265	11,3	87,4	0,9	0,1293
540	295	11,4	88,3	0,6	0,1291
540	325	11,2	87,1	0,6	0,1286

Tabela 52: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% H	% C	%N	H/C
420	80	12,0	87,1	<0,3	0,1378
420	140	12,1	87,2	0,5	0,1388
420	210	12,3	87,0	0,4	0,1414
420	260	11,9	87,0	0,4	0,1368
420	340	11,8	87,0	<0,3	0,1356
560	225	11,8	86,8	0,4	0,1359
560	255	11,5	88,4	0,6	0,1301
560	282,5	11,4	87,0	0,5	0,1310
560	315	11,6	86,8	0,9	0,1336
560	340	11,6	87,1	<0,3	0,1332

Tabela 53: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% H	% C	%N	H/C
420	80	10,9	86,9	1,0	0,1254
420	140	11,0	87,5	1,2	0,1257
420	200	10,4	86,6	1,4	0,1201
420	260	10,4	87,3	1,4	0,1191
420	340	10,2	87,4	1,5	0,1167
540	235	10,6	87,6	2,1	0,1210
540	265	10,3	86,9	1,4	0,1185
540	295	10,3	87,2	1,3	0,1181
540	325	10,2	87,2	1,4	0,1169

Tabela 54: Porcentagens de H, C e N e razões H/C determinados nas amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% H	% C	%N	H/C
420	80	11,1	86,8	1,0	0,1279
420	140	10,9	86,4	0,9	0,1262
420	210	11,1	87,5	1,3	0,1269
420	260	10,8	87,1	1,2	0,1239
420	340	10,3	86,9	1,3	0,1185
560	225	10,8	86,9	1,1	0,1243
560	255	10,7	86,5	1,1	0,1237
560	282,5	10,8	86,7	1,4	0,1246
560	340	10,5	88,0	1,6	0,1193

A razão H/C é uma análise comumente empregada para diferentes frações de petróleo por permitir avaliar o grau de aromaticidade das mesmas, visando auxiliar na definição de suas futuras aplicações e, por isso, foi estudada nessa tese.

6.2. CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA TEMPERATURA/DESTILAÇÃO SIMULADA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (correntes de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

Nessa tese são apresentados, apenas para exemplificar a caracterização por cromatografia gasosa de alta temperatura/destilação simulada, alguns dos cromatogramas obtidos (Figuras 30 a 35) e somente para o tipo de petróleo Gama, para não tornar a discussão dos resultados repetitiva.

Com os dados obtidos pelos cromatogramas é possível correlacionar os tempos de retenção com pontos de ebulição e cadeias de carbono, sendo assim, pode ser visto na Tabela 55 os valores de pontos inicial (P.I.E) e final (P.F.E) de ebulição e as cadeias presentes nas amostras.

Tabela 55: Pontos de ebulição e cadeias de carbono presentes nas amostras de destilado e resíduo coletadas no destilador molecular e analisadas por cromatografia gasosa de alta temperatura/destilação simulada

Petróleo	Tipo de corrente	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Ponto inicial de ebulição (°C)	Ponto final de ebulição (°C)	Cadeias de carbono
Gama 420°C	Destilado	80	360	600	C ₂₀ – C ₅₆
Gama 420°C	Destilado	340	370	700	C ₂₀ – C ₉₀
Gama 545°C	Destilado	220	335	700	C ₁₈ – C ₉₀
Gama 545°C	Destilado	340	390	700	C ₂₄ – C ₉₀
Gama 545°C	Resíduo	220	519	720	C ₄₀ – C ₁₀₀
Gama 545°C	Resíduo	340	564	720	C ₄₈ – C ₁₀₀

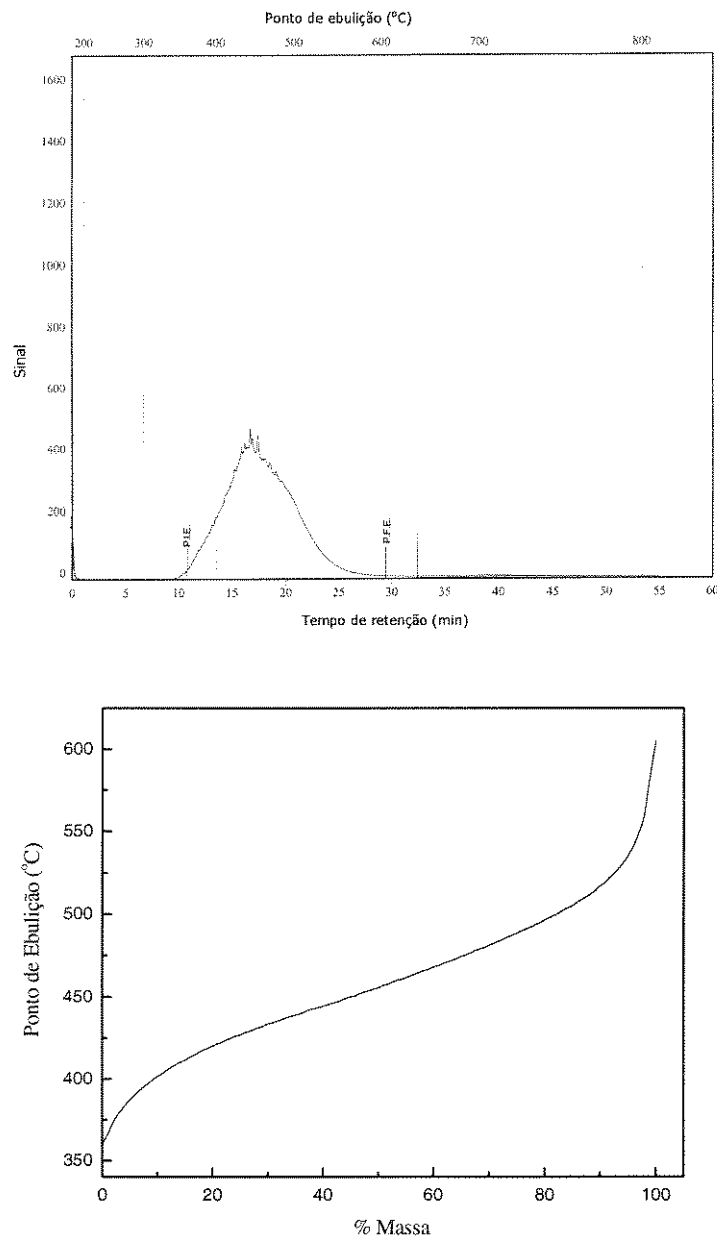


Figura 30: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada), obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 80^{\circ}\text{C}$), partindo do resíduo Gama $420^{\circ}\text{C}+$.

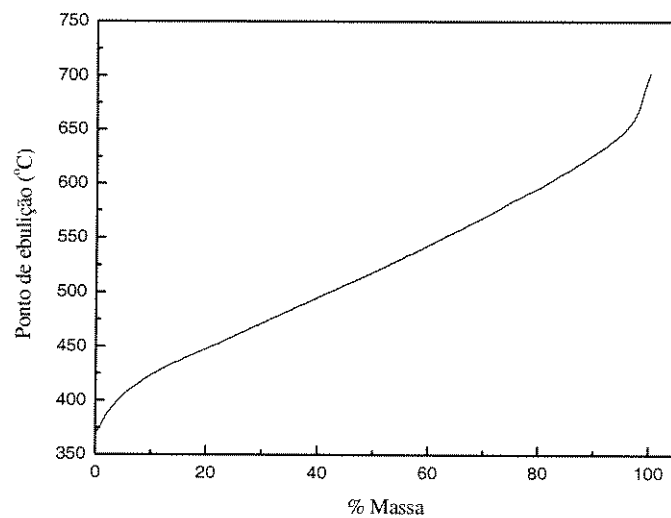
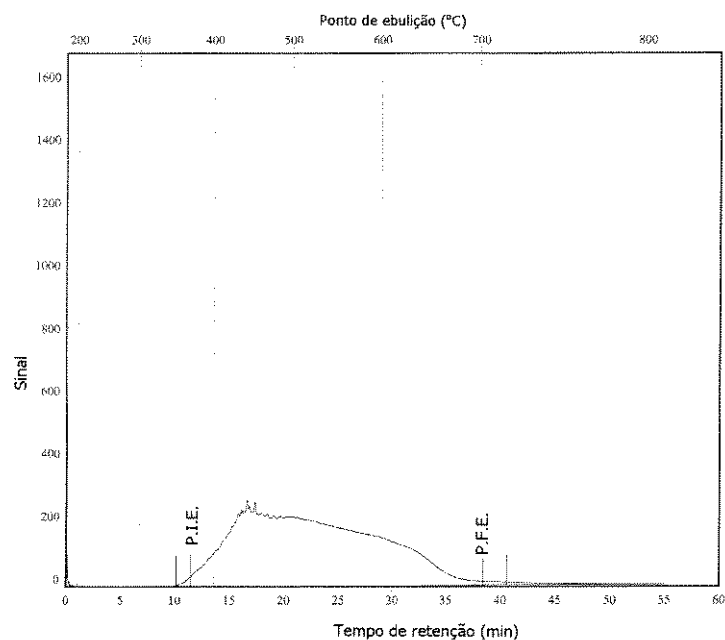


Figura 31: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada), obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 340^{\circ}\text{C}$), partindo do resíduo Gama $420^{\circ}\text{C}+$.

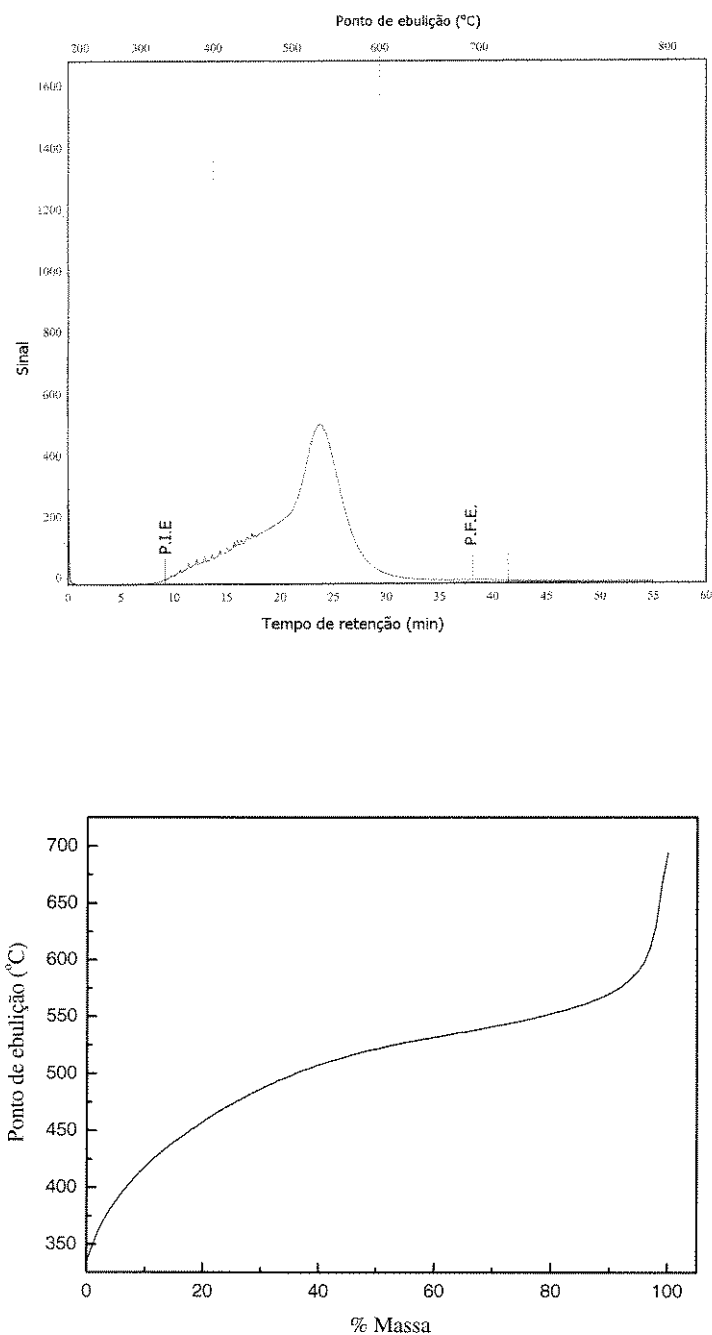


Figura 32: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada), obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 220^{\circ}\text{C}$), partindo do resíduo Gama $545^{\circ}\text{C}+$.

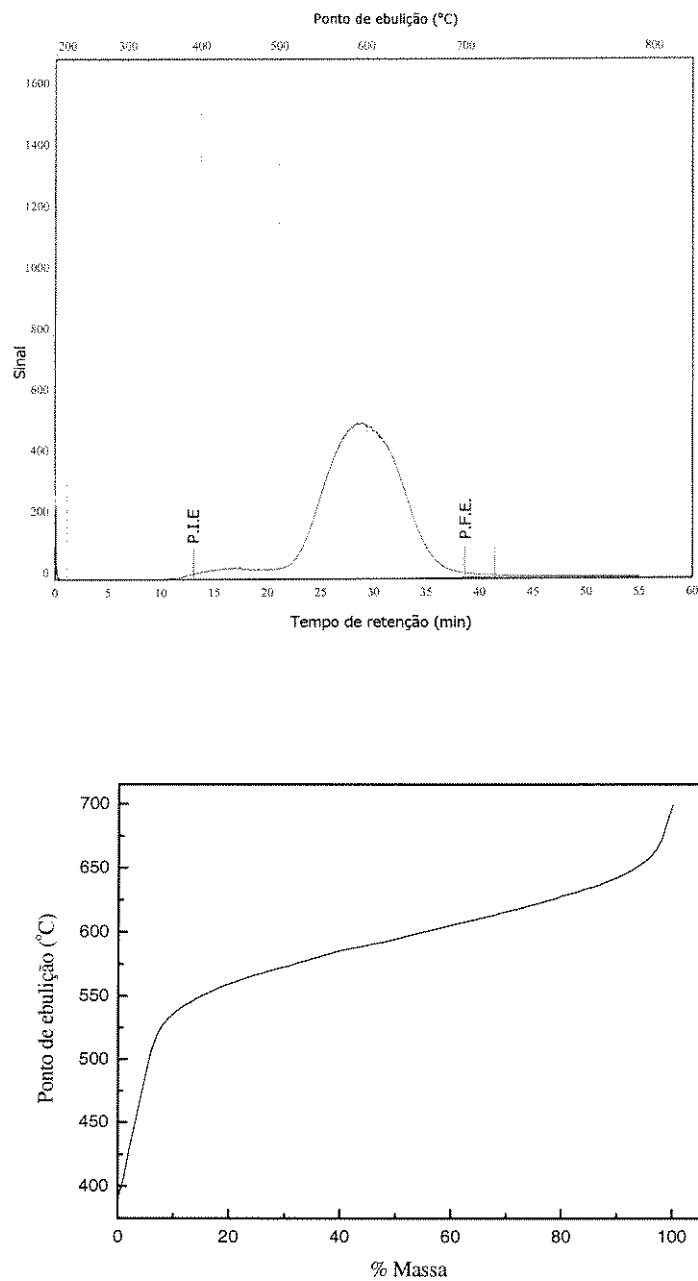


Figura 33: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada), obtidos a partir da corrente de destilado proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 340^{\circ}\text{C}$), partindo do resíduo Gama $545^{\circ}\text{C}+$.

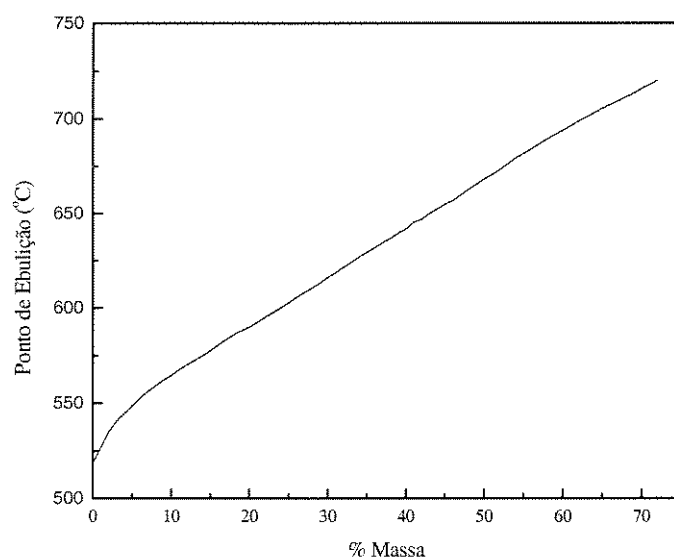
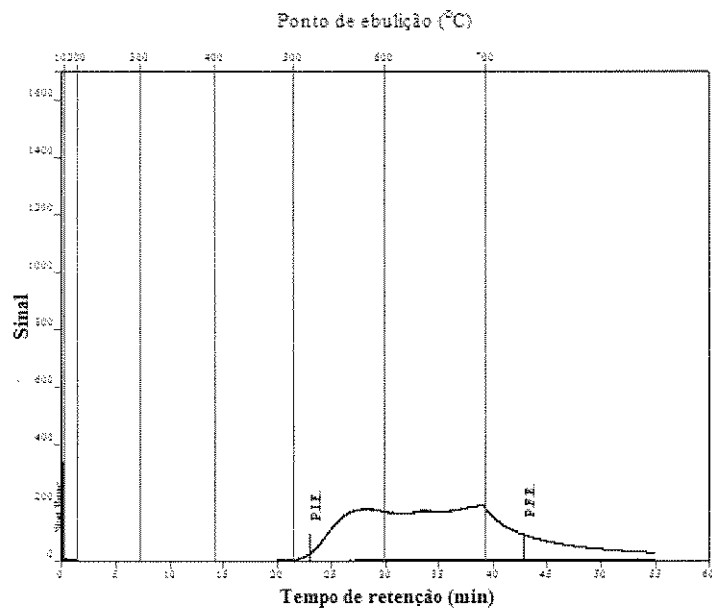


Figura 34: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada), obtidos a partir da corrente de resíduo proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 220^{\circ}\text{C}$), partindo do resíduo Gama $545^{\circ}\text{C}+$.

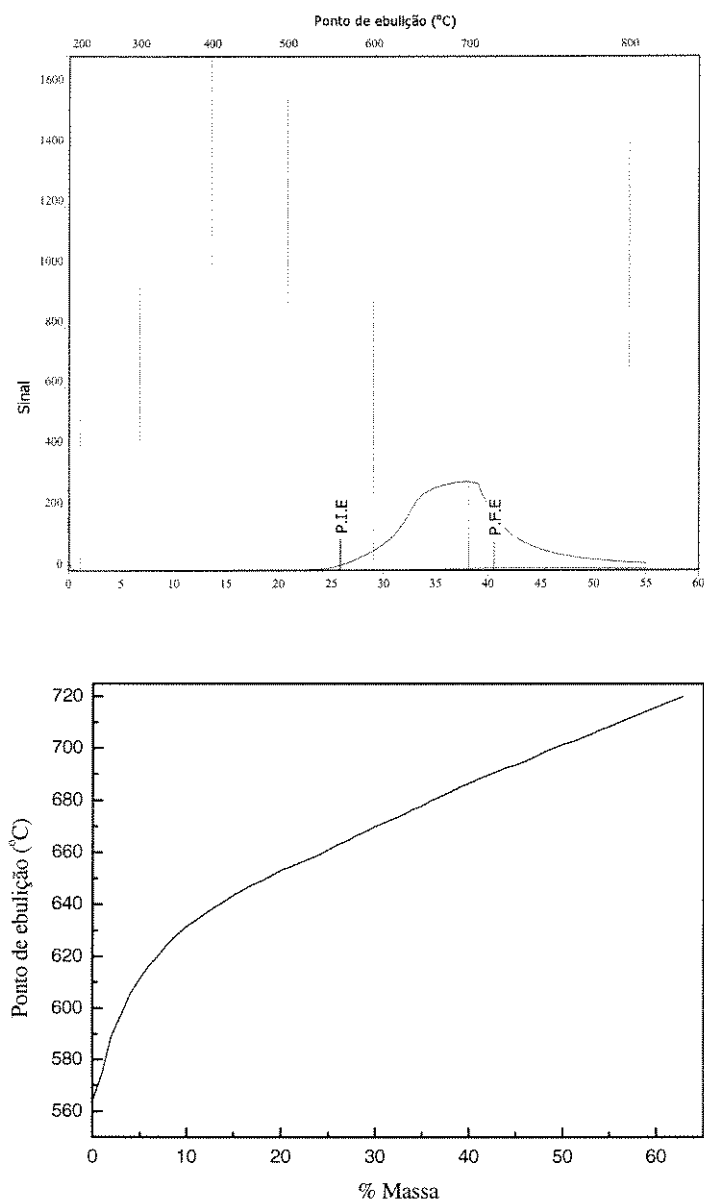


Figura 35: Cromatograma e gráfico de porcentagem mássica versus ponto de ebulição (destilação simulada), obtidos a partir da corrente de resíduo proveniente do destilador molecular ($T_{DM} = 340^{\circ}\text{C}$), partindo do resíduo Gama $545^{\circ}\text{C}+$.

Após analisar os cromatogramas, nota-se que as amostras de destilado obtidas a partir de resíduos 420°C+ devem ser otimizadas por “arrastar” produtos mais leves no início e mais pesados (que deveriam ir para a corrente de resíduo) no final. Já as amostras de destilado obtidas a partir de resíduos 540/565°C+, estão melhor definidas, mesmo “arrastando” produtos mais leves no início para amostras obtidas a menores temperaturas do destilador molecular, demonstrando uma separação mais eficiente.

Quando se comparam destilado e resíduo à mesma temperatura (340°C) para um mesmo tipo de petróleo, pode ser observado que o ponto final de ebulição é maior no resíduo e, também, o resíduo possui cadeias maiores do que o destilado, o que é esperado quando tem-se uma separação eficiente.

Esses cromatogramas foram, ainda, utilizados para determinação do ponto final de ebulição das amostras para uso no desenvolvimento da correlação FRAMOL (Capítulo 7).

6.3. PESO MOLECULAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (correntes de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS DE VÁCUO

Os pesos moleculares determinados por osmometria de pressão de vapor para as amostras de destilado e resíduo obtidas por meio de destilação molecular partindo dos 4 tipos de petróleo (resíduos 540/565°C+) estudados estão mostrados na Tabela 56.

Neste trabalho, não foi possível determinar os pesos moleculares das amostras (destilado e resíduo) obtidas por meio de crioscopia, para efeito de comparação, mas levando em conta que a osmometria de pressão de vapor é a técnica mais adequada para o tipo de amostras aqui analisadas, isso não afeta a avaliação do peso molecular nessa tese.

Para as amostras de destilado obtidas a partir de resíduos 540/565°C+, nota-se que o peso molecular aumenta com o aumento de temperatura, estando de acordo com o esperado, visto que com o aumento da temperatura de destilação obtém-se a separação de cadeias de carbono cada vez maiores que possuem pesos moleculares também cada vez maiores.

Para as amostras de resíduo obtidas a partir de resíduos 540/565°C+, o peso molecular aumenta com o aumento de temperatura, seguindo o mesmo comportamento observado para as análises das amostras de destilado, comprovando a presença de cadeias

maiores nos resíduos finais, o que era esperado, pois os resíduos finais, obtidos a maior temperatura de destilação molecular utilizada são os resíduos considerados mais pesados de acordo com o processo de separação empregado.

A determinação do peso molecular é de grande importância para o conhecimento do tipo de amostras que foram geradas nessa tese e, também, para que seja usado juntamente com os resultados de densidade e razão H/C para uma melhor avaliação das possíveis aplicações dessas frações geradas por destilação molecular em trabalhos futuros.

Tabela 56: Pesos moleculares obtidos para as amostras de destilado e resíduo coletadas, partindo de resíduos de vácuo no destilador molecular

Amostra	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Peso molecular (g/mol)
Alfa 565°C	235	Destilado	525
Alfa 565°C	340	Destilado	634
Alfa 565°C	235	Resíduo	878
Alfa 565°C	340	Resíduo	1033
Omega 560°C	225	Destilado	533
Omega 560°C	340	Destilado	570
Omega 560°C	225	Resíduo	1190
Omega 560°C	340	Resíduo	2001
Delta 540°C	235	Destilado	518
Delta 540°C	325	Destilado	604
Delta 540°C	235	Resíduo	1229
Delta 540°C	325	Resíduo	1322
Gama 545°C	220	Destilado	448
Gama 545°C	340	Destilado	840
Gama 545°C	220	Resíduo	897
Gama 545°C	340	Resíduo	1951

6.4. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (correntes de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420⁰C+ E DE VÁCUO

A densidade é uma das mais importantes propriedades que devem ser determinadas para as diferentes amostras de petróleo por ser um bom indicador da qualidade do óleo cru, ser facilmente e precisamente medida e por poder ser correlacionada com a aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade das amostras. Os resultados obtidos para as amostras de destilado (ISO 12185) obtidas por destilação molecular, partindo dos 4 tipos de petróleo em estudo, são mostrados nas Tabelas 57, 58, 59 e 60. Essas análises para as amostras de resíduos (ASTM D70) obtidas por destilação molecular foram realizadas somente para 2 dos 4 tipos de petróleo em estudo devido à rotina de execução adotada pelo CENPES/PETROBRAS para cumprimento de metas e otimização de tempo. Os resultados obtidos para as amostras de resíduos (petróleos Delta e Omega) são mostrados nas Tabelas 61 e 62.

Tabela 57: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Alfa 420⁰C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Densidade a 70°C (g/cm ³)
420	85	0,892
420	175	0,895
420	295	0,907
420	325	0,911
420	340	0,914
565	235	0,958
565	265	0,951
565	295	0,947
565	325	0,949
565	340	0,949

Tabela 58: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Densidade a 70°C (g/cm³)
420	80	0,921
420	140	0,921
420	200	0,923
420	260	0,926
420	340	0,931
545	220	0,944
545	250	0,948
545	280	0,948
545	310	0,947
545	340	0,946

Tabela 59: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Densidade a 70°C (g/cm³)
420	80	0,917
420	140	0,919
420	200	0,920
420	260	0,928
420	340	0,932
540	235	0,948
540	265	0,954
540	295	0,951
540	325	0,952

Tabela 60: Densidades determinadas nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Densidade a 70°C (g/cm³)
420	80	0,907
420	140	0,907
420	210	0,910
420	260	0,916
420	340	0,921
560	225	0,939
560	255	0,938
560	282,5	0,937
560	315	0,938
560	340	0,939

De acordo com os resultados obtidos para as amostras de destilado obtidas por destilação molecular nas Tabelas 57, 58, 59 e 60, pode ser observado que, tanto para as amostras de destilado coletadas partindo de resíduos 420°C+ quanto para resíduos 540/565°C+, as densidades não variam, variam pouco ou variam somente na última casa de precisão, não sendo isso suficiente para explicar o comportamento esperado, que seria a densidade aumentar significativamente com o aumento da temperatura do destilador molecular empregada para obtenção das amostras. Isso pode ter ocorrido devido ao equipamento utilizado nas medidas de densidade não ser tão preciso, mas não poderia ser omitido, pois mesmo assim é importante para um melhor conhecimento das frações geradas por destilação molecular e para análise conjunta com outras propriedades em futuros trabalhos, além de avaliar o uso de nova metodologia para determinação de densidade nos próximos trabalhos a serem realizados pelo grupo de pesquisa.

Deve ser ressaltado, no entanto, que isso não afeta os resultados, já que esses foram realizados em duplicidade, nem as outras propriedades.

Tabela 61: Densidades determinadas nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Densidade a 25°C ((g/cm³))
420	80	1,008
420	140	1,012
420	200	1,017
420	260	1,030
420	340	1,045
540	235	1,031
540	265	1,036
540	295	1,043
540	325	1,047

Tabela 62: Densidades determinadas nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Densidade a 25°C (g/cm³)
420	80	0,986
420	140	0,992
420	210	1,007
420	260	1,014
420	340	1,031
560	225	1,014
560	255	1,019
560	282,5	1,023
560	340	1,031

Para as amostras de resíduo obtidas, foi utilizada outra metodologia para a determinação de densidade (ASTM D70) devido à alta viscosidade das mesmas.

Os resultados obtidos para as amostras de resíduos (petróleos Delta e Omega) mostrados nas Tabelas 61 e 62 seguem o esperado, uma vez que tanto para as amostras de resíduo coletadas partindo de resíduos 420°C+ quanto para resíduos 540/565°C+, os valores de densidade determinados aumentam de acordo com o aumento da temperatura do destilador molecular por serem associados a amostras cada vez mais pesadas.

6.5. RESÍDUO DE CARBONO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

Antes de apresentar os resultados de caracterizações obtidos, é válido ressaltar que nas Tabelas onde esteja “nd” representa não determinado por restrição de quantidade de amostra disponível. Isso servirá para todas as Tabelas apresentadas a seguir.

A determinação de resíduo de carbono é usada para determinar a quantidade de produto restante após evaporação e pirólise da amostra, não sendo inteiramente composto por carbono, para avaliar quanto será formado de coque. Os resultados das análises de carbono mostram a quantidade de partículas de coque, asfaltenos e cinzas existentes nas amostras e que são de combustão difícil ou impossível.

Essas análises foram realizadas somente para algumas das amostras obtidas por destilação molecular por insuficiência de amostra e são aqui apresentadas para que sejam de conhecimento geral e para que seja entendida sua importância, caso seja de interesse analisar a formação de coque.

Tabela 63: Resíduo de carbono determinado nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduo Alfa 420°C+ no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Resíduo de Carbono (%)
420	325	3,5
420	340	4,8

Tabela 64: Resíduo de carbono determinado nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Resíduo de Carbono (%)
420	340	3,4
545	340	8,1

Tabela 65: Resíduo de carbono determinado nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduo Delta 420°C+ no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Resíduo de Carbono (%)
420	260	1,3
420	340	3,2

Tabela 66: Resíduo de carbono determinado nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Resíduo de Carbono (%)
420	210	0,4
420	260	0,9
420	340	3,4
560	315	6,8
560	340	6,8

Os resultados apresentados nas Tabelas 63 a 66 mostram que para os resíduos de partida 420°C+ não há uma variação significativa entre os valores de resíduo de carbono (%) presente nas amostras de destilado obtidas a temperatura do destilador molecular de 340°C (destilado final) para os 4 tipos de petróleo estudados.

Nas Tabelas 64 e 66 quando se comparam os valores de resíduo de carbono (%) presentes nas amostras de destilado obtidas à temperatura do destilador molecular de 340°C, partindo de resíduos 420°C+ e de vácuo (545°C+ e 560°C+ para Gama e Omega, respectivamente) nota-se um aumento de, aproximadamente, 3 a 5 %, o que indica que estas amostras gerariam uma quantidade de coque maior.

Nas Tabelas 67 e 68 pode ser observado que tanto para as amostras de resíduos partindo de resíduos 420°C+ e de vácuo (540°C+ e 560°C+ para Delta e Omega, respectivamente) o resíduo de carbono aumenta com o aumento da temperatura do destilador molecular, sendo isso coerente uma vez que com o aumento da temperatura do destilador molecular são produzidas amostras (cortes) com moléculas com maior quantidade de anéis aromáticos e heteroátomos.

Tabela 67: Resíduo de carbono determinados nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Resíduo de Carbono (%)
420	80	17,1
420	140	17,5
420	200	19,4
420	260	22,9
420	340	28,6
540	235	24,3
540	265	25,8
540	295	27,8
540	325	nd

Tabela 68: Resíduo de carbono determinados nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Resíduo de Carbono (%)
420	80	11,7
420	140	14,7
420	340	26,5
560	225	20
560	255	20
560	282,5	22,6
560	340	25,8

6.6. ANÁLISES PELO MÉTODO SARA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

Os resultados das Tabelas 69 a 72 mostram as porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) medidas pelo método SARA para as amostras de destilado obtidas por destilação molecular que proporcionam um conhecimento mais detalhado das quantidades de diferentes tipos de moléculas presentes.

Pode ser observado ainda que, com o aumento da temperatura de destilação molecular empregada ocorre uma diminuição da porcentagem de saturados e um consequente aumento da porcentagem de aromáticos, o que demonstra a eficiência da separação, visto que, conforme se aumenta a temperatura do destilador molecular empregada, os cortes (amostras obtidas) são constituídos por uma maior quantidade de compostos aromáticos do que saturados, tornando-se mais pesadas (compostas por moléculas mais complexas).

Tabela 69: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Alfa 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Saturados (% S)	Aromáticos (% A)	Resinas (% R)	Asfaltenos (% A)
420	85	39	55	4,5	< 1
420	175	38	57	4,2	< 1
420	295	31	62	6,6	< 1
420	325	29	65	5,3	< 1
420	340	28	64	7,5	< 1

Tabela 70: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Saturados (% S)	Aromáticos (% A)	Resinas (% R)	Asfaltenos (% A)
420	80	41	52	7	< 1
420	140	43	47	9,5	< 1
420	200	41	52	6,3	< 1
420	260	38	48	13	< 1
420	340	33	49	17	1,2
545	220	31	57	10	1,8
545	280	25	58	16	1,2
545	310	22	58	18	1,4
545	340	22	55	21	1,4

Tabela 71: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (oC)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Saturados (% S)	Aromáticos (% A)	Resinas (% R)	Asfaltenos (% A)
420	80	42	52	5,4	< 1
420	260	35	50	13	1,7
420	340	29	56	14	1,1
540	235	19	58	20	3
540	265	17	60	20	2,8
540	295	16	55	26	2,5
540	325	16	63	20	2

Tabela 72: Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (oC)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Saturados (% S)	Aromáticos (% A)	Resinas (% R)	Asfaltenos (% A)
420	80	49	43	7,5	< 1
420	260	45	48	6,3	< 1
420	340	39	49	11	1,4
560	225	39	49	11	< 1
560	255	27	53	18	1,7
560	282,5	27	53	19	1,6
560	340	24	57	19	1,2

6.7. ANÁLISES DE METAIS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

As análises de metais foram realizadas somente para algumas das amostras obtidas por destilação molecular por insuficiência de amostra e os resultados obtidos (Tabelas 73 a 76) são aqui apresentados para que sejam de conhecimento geral e para que seja entendida sua importância, caso haja necessidade de avaliar um possível envenenamento de catalisadores.

Tabela 73: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Alfa 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	V (mg/kg)
420	325	Destilado	0,65	0,99/0,47	5,40
420	340	Destilado	0,82	1,00/0,45	6,60

Tabela 74: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	V (mg/kg)
420	340	Destilado	3,00	1,20/0,40	9,10
545	340	Destilado	8,80	0,67	3,00

Tabela 75: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	V (mg/kg)
420	260	Destilado	1,20	0,68	1,60
420	340	Destilado	9,70	1,30	1,60

Tabela 76: Metais (Níquel (Ni), Ferro (Fe) e Vanádio (V)) determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Ni (mg/kg)	Fe (mg/kg)	V (mg/kg)
420	210	Destilado	0,35	1,10	<0,50
420	260	Destilado	0,77	0,67	1,10
420	340	Destilado	6,10	0,54	8,70
560	282,5	Destilado	6,80	0,72	8,80
560	340	Destilado	17,00	0,18	23,00
560	225	Resíduo	34,00	21,00	44,00
560	282,5	Resíduo	39,00	25,00	50,00

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 76, nota-se que há uma maior quantidade de metais nos resíduos em relação aos destilados, devido ao fato das amostras de resíduos serem mais complexas.

6.8. TEOR DE ASFALTENOS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420⁰C+ E DE VÁCUO

Os resultados das Tabelas 77 a 80 mostram que as amostras de destilado possuem teor de asfaltenos entre, aproximadamente, 0,5 a 1 % tanto para as obtidas partindo de resíduos 420⁰C quanto para as obtidas partindo de resíduos de vácuo.

Já para as amostras de resíduos obtidas pode ser observado que tanto para as amostras partindo de resíduos 420⁰C+ e de vácuo (540⁰C+ e 560⁰C+ para Delta e Omega, respectivamente) o teor de asfaltenos aumenta com o aumento da temperatura do destilador molecular, sendo isso coerente uma vez que com o aumento da temperatura do destilador molecular são produzidas amostras (cortes) com moléculas com maior quantidade de anéis aromáticos, que formam asfaltenos.

Geralmente, a presença de metais é maior nos petróleos que apresentam maior teor de asfaltenos e de enxofre, estando de acordo com os resultados apresentados nessa tese.

Tabela 77: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Alfa 420⁰C+ no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de asfaltenos (%)
420	325	Destilado	<0,5
420	340	Destilado	0,78

Tabela 78: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de asfaltenos (%)
420	340	Destilado	0,6
545	340	Destilado	<0,5

Tabela 79: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de asfaltenos (%)
420	340	Destilado	<0,5
420	140	Resíduo	8,6
420	200	Resíduo	8,7
420	260	Resíduo	12,2
420	340	Resíduo	17,1
540	235	Resíduo	11,4
540	265	Resíduo	12,2
540	295	Resíduo	15,9

Tabela 80: Teor de asfaltenos determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de asfaltenos (%)
420	210	Destilado	<0,5
420	260	Destilado	<0,5
420	340	Destilado	<0,5
560	340	Destilado	<0,5
420	140	Resíduo	4,23
420	340	Resíduo	13,2
560	225	Resíduo	7,3
560	255	Resíduo	7,9
560	282,5	Resíduo	9,1
560	340	Resíduo	11,9

6.9. TEOR DE ENXOFRE DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de destilado e resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

Os resultados mostrados nas Tabelas 83 e 84 indicam que há um aumento do teor de enxofre com o aumento da temperatura do destilador molecular, ou seja, para um mesmo petróleo, quanto mais pesada for a fração, maior é o seu teor de enxofre. Eventualmente, as frações médias podem apresentar maior teor de enxofre do que as pesadas, devido à decomposição de compostos sulfurados de maior ponto de ebulição durante o processo de destilação. A determinação do teor de enxofre é importante devido aos compostos sulfurados envenenarem catalisadores, serem tóxicos e produzirem, por combustão, poluentes ambientais.

Tabela 81: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Alfa 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de enxofre (%)
420	325	Destilado	2,7
420	340	Destilado	2,7

Tabela 82: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado coletadas, partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de enxofre (%)
420	340	Destilado	0,49
545	340	Destilado	0,43

Tabela 83: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de enxofre (%)
420	260	Destilado	0,72
420	340	Destilado	0,77
420	80	Resíduo	1,05
420	140	Resíduo	1,06
420	200	Resíduo	1,08
420	260	Resíduo	1,09
420	340	Resíduo	1,12
540	235	Resíduo	1,03
540	265	Resíduo	1,06
540	295	Resíduo	1,06

Tabela 84: Teor de enxofre determinados nas amostras de destilado e resíduo coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Tipo de corrente	Teor de enxofre (%)
420	210	Destilado	0,41
420	260	Destilado	0,54
420	340	Destilado	0,58
560	282,5	Destilado	0,60
560	340	Destilado	0,61
420	80	Resíduo	0,78
420	140	Resíduo	0,84
420	210	Resíduo	0,87
420	340	Resíduo	0,93
560	282,5	Resíduo	0,87
560	315	Resíduo	0,88
560	340	Resíduo	0,89

6.10. PENETRAÇÃO, VISCOSIDADE E PONTO DE AMOLECIMENTO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (corrente de resíduo) A PARTIR DE RESÍDUOS 420°C+ E DE VÁCUO

Os resultados das análises de penetração, viscosidade e ponto de amolecimento vão ser discutidos conjuntamente devido a essas análises serem utilizadas para avaliação do potencial de aplicação como asfalto. Antes de dar início à discussão dos resultados, é importante elucidar que a penetração foi realizada a várias temperaturas, sendo esse um procedimento comum. Normalmente, essa análise é feita a 25°C, mas se o resíduo for muito duro, não é possível fazer a 25°C, então a análise passa a ser realizada a 35°C, pois nessa temperatura a agulha consegue penetrar no material. A 5°C ocorre o contrário, o resíduo tem uma maior fluidez a 25°C e assim, a penetração seria maior que 200 dmm e encostar-

se-ia ao fundo da cuba utilizada, logo deve ser utilizada uma temperatura menor, para aumentar a consistência da amostra (nesse caso 5°C). É importante mencionar, também, que o ponto de amolecimento é uma medida da consistência da amostra, isto é, se o resíduo for mais consistente (maior viscosidade), menor é a penetração e maior é o ponto de amolecimento. Se for mais fluido, maior é a penetração e menor é o ponto de amolecimento.

Ao analisar os resultados das Tabelas 85 a 88, foi observado que a penetração diminui e a viscosidade aumenta com o aumento da temperatura do destilador molecular, isto é, quanto mais pesada é a fração gerada, maior é a viscosidade, tornando-a mais dura e, conseqüentemente, com uma penetração menor. O ponto de amolecimento, por sua vez, aumenta com o aumento da temperatura do destilador molecular, o que representa que quanto mais dura (maior viscosidade) é a fração, maior é a temperatura necessária para que a mesma amoleça (maior ponto de amolecimento e maior consistência). O aumento do ponto de amolecimento também indica o aumento da aromaticidade das frações.

Tabela 85: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Alfa 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Penetração (dmm)	Viscosidade a 135°C (cP)	Ponto de amolecimento (°C)
420	85	124**	119	23,3
420	175	47**	nd	28,6
420	295	9	2130	71,3
420	325	4	10035	82,8
420	340	4*	15280	89,2
565	235	81	332	45,2
565	265	51	544	49,6
565	295	48*	1089	61,4
565	325	13*	6984	80,1
565	340	5*	6969	82,1

*a 35°C

** a 5°C

Tabela 86: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Gama 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Penetração (dmm)	Viscosidade a 135°C (cP)	Ponto de amolecimento (°C)
420	80	69	315	45,6
420	140	52	389	50
420	200	29	553	53,2
420	260	8	1599	67,2
420	340	5*	13172	91,1
545	220	11	1041	62,8
545	250	9	1434	63,5
545	280	20*	4589	71,4
545	310	8*	4471	79
545	340	4*	10775	85,4

*a 35°C

Partindo desses resultados, será possível classificar as amostras como cimento asfáltico de petróleo (CAP). As especificações oficiais brasileiras de CAP, classificados tanto por viscosidade quanto por penetração, estão no Regulamento Técnico do Departamento Nacional de Combustíveis - DNC N°05 DE 11/03/93 - REGULAMENTO TÉCNICO DNC N°01/92 - REV 02. No Brasil, especificam-se quatro tipos de CAP, classificados por penetração: CAP 30/45, CAP 50/60, CAP 85/100 E CAP 150/200 e com base na viscosidade a 60°C (que pode ser estimada pelo gráfico de Heukelon (Shell) a partir das viscosidades a 135°C determinadas nessa tese), engloba os três tipos seguintes: CAP 7, CAP 20 e CAP 40. Esse estudo não faz parte do objetivo dessa tese e, por isso, não será apresentado, mas vem sendo realizado para a produção de artigos para publicações em revistas indexadas.

Tabela 87: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Delta 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Penetração (dmm)	Viscosidade a 135°C (cP)	Ponto de amolecimento (°C)
420	80	82	270	46,4
420	140	41	430	52,0
420	200	14	944	60,6
420	260	11*	4135	77,3
420	340	0*	46500	101,6
540	235	19*	2262	70,4
540	265	16*	3485	70,3
540	295	5*	8654	85,4
540	325	2*	28455	99,0

*a 35°C

Tabela 88: Penetração determinada nas amostras de resíduo coletadas, partindo de resíduos Omega 420°C+ e de vácuo no destilador molecular

Temperatura atmosférica equivalente do resíduo de partida (°C)	Temperatura do Destilador Molecular (°C)	Penetração (dmm)	Viscosidade a 135°C (cP)	Ponto de amolecimento (°C)
420	80	57**	63	31,7
420	140	12**	160	41,2
420	210	49	388	50
420	260	31*	1373	64,9
420	340	2	15583	90,6
560	225	26	277	60,1
560	255	41*	1053	62,5
560	282,5	25*	1991	70,5
560	340	5*	8297	87,6

*a 35°C

** a 5°C

As caracterizações aqui apresentadas são de grande importância, uma vez que conhecendo mais detalhadamente essas correntes (destilado e resíduo) torna-se possível avaliar possíveis aplicações e, também, prevenir problemas de contaminações de produtos, envenenamento de catalisadores e incrustações nas tubulações utilizadas no processamento. Ainda, com as análises de ponto de amolecimento, penetração e viscosidade determinada para as correntes de resíduos, torna-se possível especificá-los como cimentos asfálticos de petróleo (CAP), avaliando, assim, como essas frações poderiam ser utilizadas. Além disso, pode-se dizer que uma das vantagens de se empregar a técnica de destilação molecular para resíduos pesados é a possibilidade de produzir asfalto mais duro para empregar em misturas de alto módulo, partindo dos resíduos gerados por meio dessa técnica.

CAPÍTULO 7: CORRELAÇÃO FRAMOL E CURVAS PEV ESTENDIDAS

Para finalizar a discussão dos resultados, foi elaborado esse capítulo que mostra a extensão das curvas PEV, a metodologia para o desenvolvimento da correlação FRAMOL proposta e, ainda, a avaliação das correlações disponíveis na literatura para o cálculo da curva PEV.

7.1. ESTUDO PARA EXTENSÃO DAS CURVAS PEV

Neste estudo, as curvas PEV foram estendidas partindo dos resultados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos por meio de destilação molecular, sendo que os valores de temperatura foram convertidos em valores de temperatura atmosférica equivalente (TAE) utilizando a correlação da ASTM D1160.

A correlação da ASTM D1160 é válida para sistemas onde ocorrem equilíbrios de fases, entretanto, no processo de destilação molecular não há essencialmente equilíbrio de fases (processo de não-equilíbrio) além de operar a pressões mil vezes menores. Mesmo assim, considera-se nas equações da ASTM D1160 (equações 24 e 25), a pressão de 0,001 mmHg para a realização de uma abordagem preliminar e inovativa da extensão das curvas PEV.

$$TAE = \frac{748,1A}{\frac{1}{VT} + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (24)$$

$$A = \{5,9991972 - (0,9774472 \times \log P)\} / \{2663,129 - (95,76 \times \log P)\} \quad (25)$$

onde:

TAE = temperatura atmosférica equivalente (°C);

VT = temperatura de vapor observada (K);

P = pressão do sistema, em mmHg, observada.

Partindo do uso dessa metodologia, foi possível estender as curvas PEV dos resíduos 420°C+ e dos resíduos de vácuo 540/565°C+ estudados nessa tese, servindo como uma primeira análise de quanto seria o ganho provável em porcentagem de destilado acumulada no processamento dos mesmos, caso a destilação molecular fosse utilizada. Essas curvas PEV estendidas utilizando a correlação da ASTM D1160 são apresentadas nas Figuras 36 a 39.

7.1.1. CURVAS PEV ESTENDIDAS ALFA

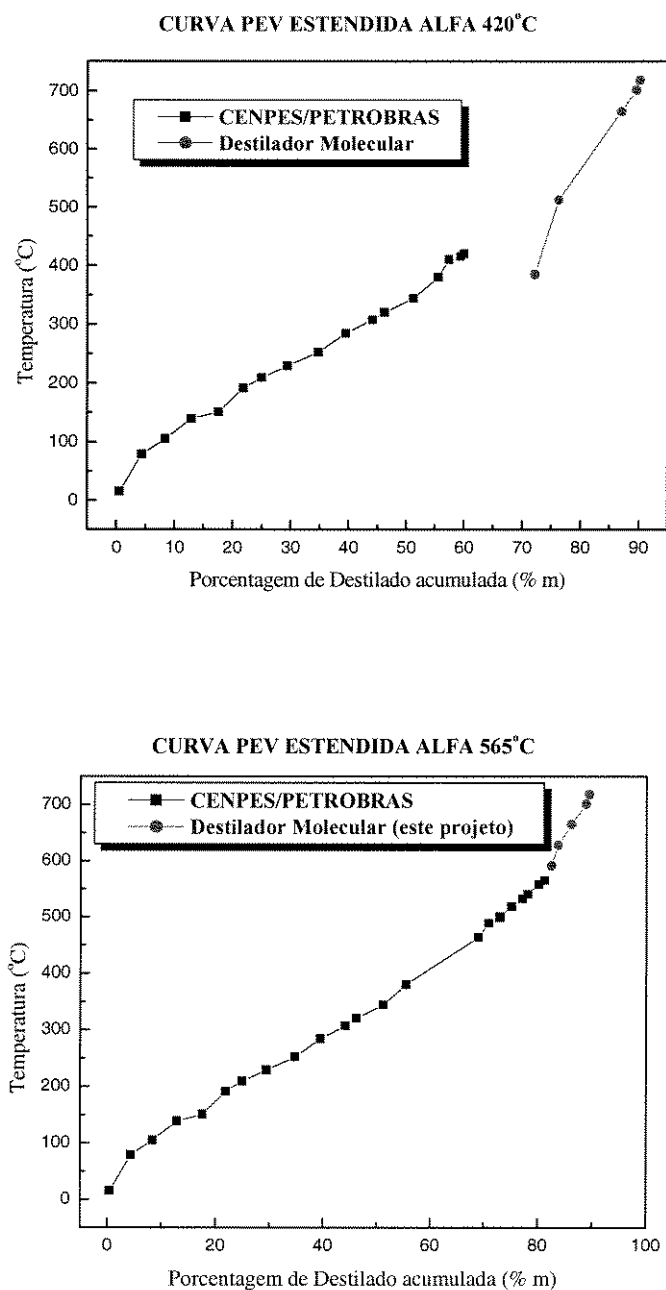


Figura 36: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Alfa

7.1.2. CURVAS PEV ESTENDIDAS GAMA

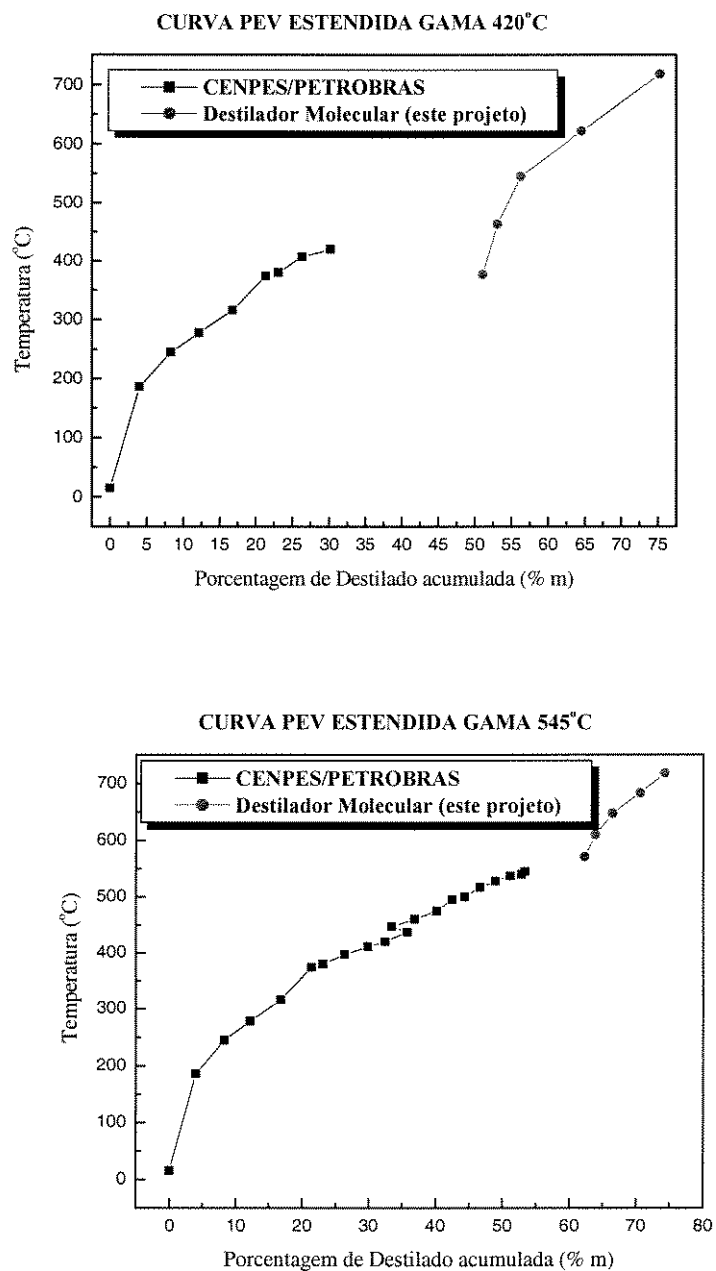


Figura 37: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Gama

7.1.3. CURVAS PEV ESTENDIDAS DELTA

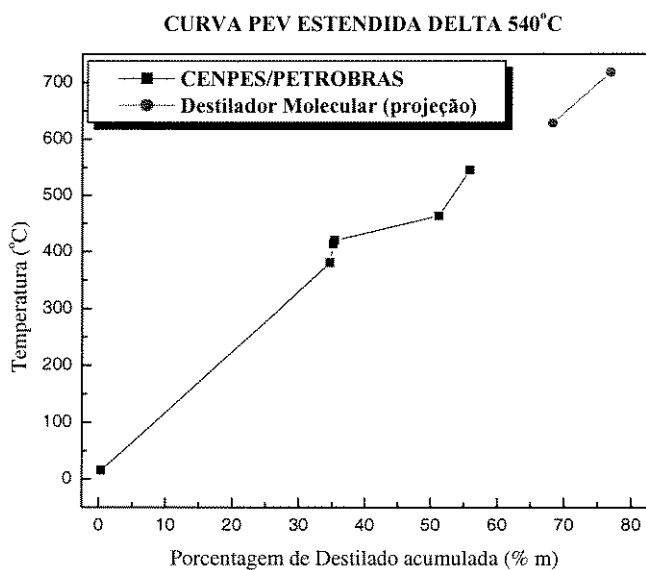
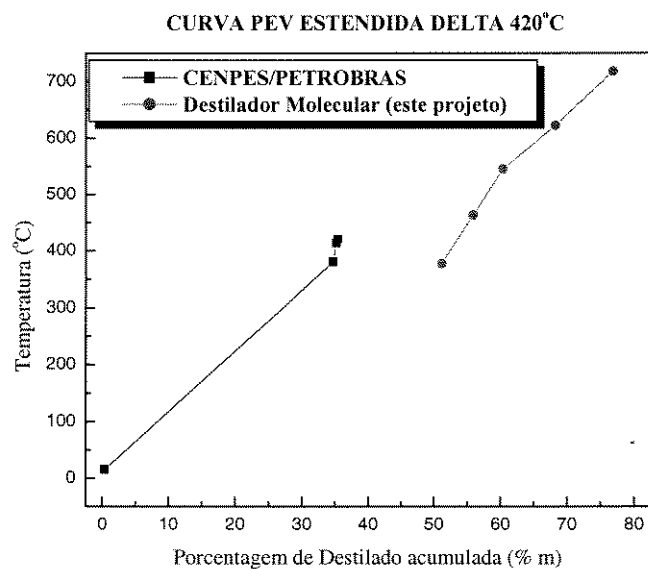


Figura 38: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Delta

7.1.4. CURVAS PEV ESTENDIDAS OMEGA

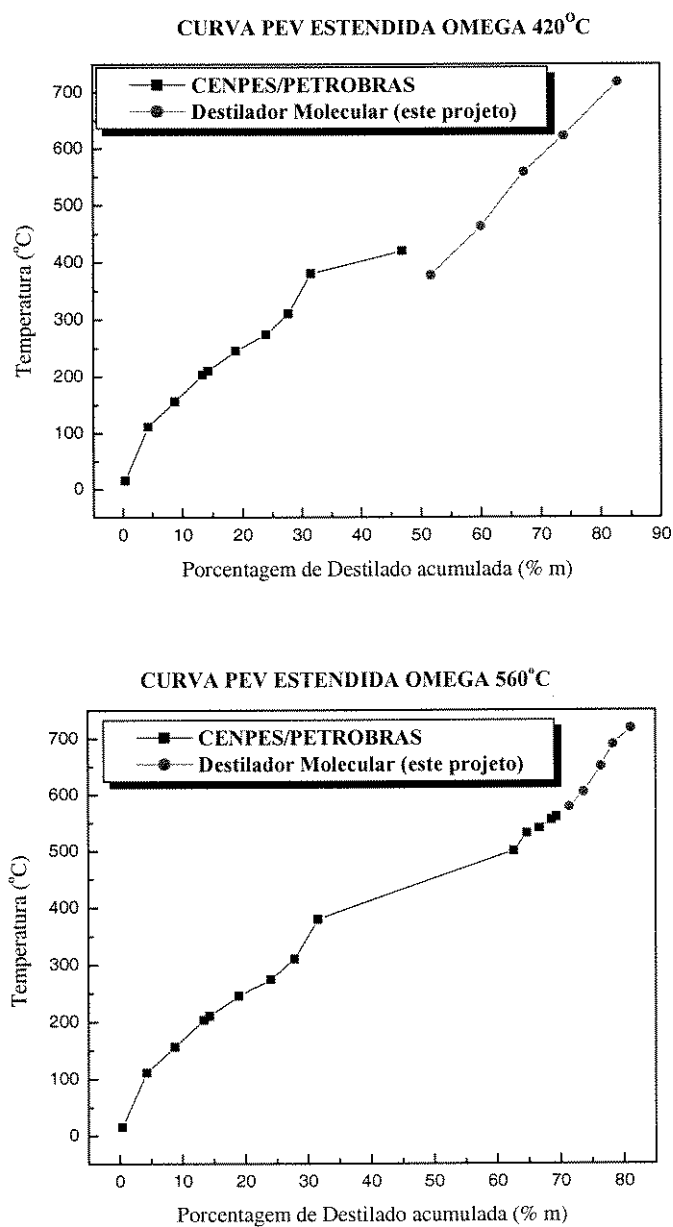


Figura 39: Curvas PEV estendidas por meio da destilação molecular utilizando a correlação da ASTM D1160 para resíduos Omega

Ao se analisar as curvas PEV estendidas apresentadas nas Figuras 36 a 39, foi possível constatar que a destilação molecular é um bom método de avaliação e extensão da curva PEV para diferentes tipos de petróleo devido à continuidade obtida nessas curvas (entre a curva PEV convencional e a curva PEV estendida nessa tese) e que o desenvolvimento de uma nova correlação se faz necessária para obter um melhor ajuste para a extensão dessas curvas.

Nota-se, também, que há um ganho em porcentagem de destilado de 30-45% para resíduos 420°C+ e 8-20% para resíduos 540/565°C+ (vide Tabela 89) . Isso representa uma contribuição de extrema importância para o processamento de petróleo futuramente, pois indica que além da extensão da curva PEV por meio da destilação molecular (que permite conhecer melhor o petróleo) teremos um melhor aproveitamento do petróleo cru, gerando cerca de 10-20% de gasóleo que poderá ter valor agregado, além de reduzir a quantidade de resíduos não-processáveis em 30-40%.

Tabela 89: Ganhos em porcentagem de destilado obtidos da extensão da curva PEV por meio da destilação molecular

Tipo de petróleo	Temperatura do resíduo (°C)	Ganho (% destilado acumulada)
Alfa	420	30
Alfa	565	10
Gama	420	45
Gama	545	21
Delta	420	42
Delta	540	8
Omega	420	36
Omega	560	12

7.2. DESENVOLVIMENTO DA NOVA CORRELAÇÃO PARA EXTENSÃO DA CURVA PEV

A partir dos dados de processos e dos dados de cada uma das correntes obtidas (destilado e resíduo) por meio do destilador molecular de filme descendente e de suas propriedades, é possível estabelecer, agora, correlações de rápida aplicação para determinação não somente da extensão das curvas PEVs, mas também para permitir desenvolver uma correlação geral envolvendo os pontos de ebulição verdadeiros obtidos por métodos padronizados (ASTM) e, também, os dados dos pontos de ebulição verdadeiros (PEVs) obtidos por destilação molecular.

7.2.1. METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida para a obtenção dos pontos de ebulição verdadeiros gerados por meio da destilação molecular envolve o uso de técnicas de treinamento de dados e, também, da técnica de destilação simulada que convertem os dados de temperatura da destilação molecular em dados de pontos de ebulição verdadeiros, permitindo a obtenção de expressões matemáticas.

É necessário definir uma expressão que seja robusta e que permita determinar pontos de ebulição verdadeiros para qualquer tipo de petróleo, de forma semelhante ao que ocorre com as normas padronizadas (ASTM), ou seja, uma única correlação deve permitir determinar os pontos de ebulição verdadeiros a partir dos dados de processo. A partir dos pontos de ebulição verdadeiros calculados pela expressão desenvolvida é possível obter a curva PEV do petróleo incluindo-se também o trecho da curva PEV acima de 540/565°C, o qual será determinado agora por meio da destilação molecular.

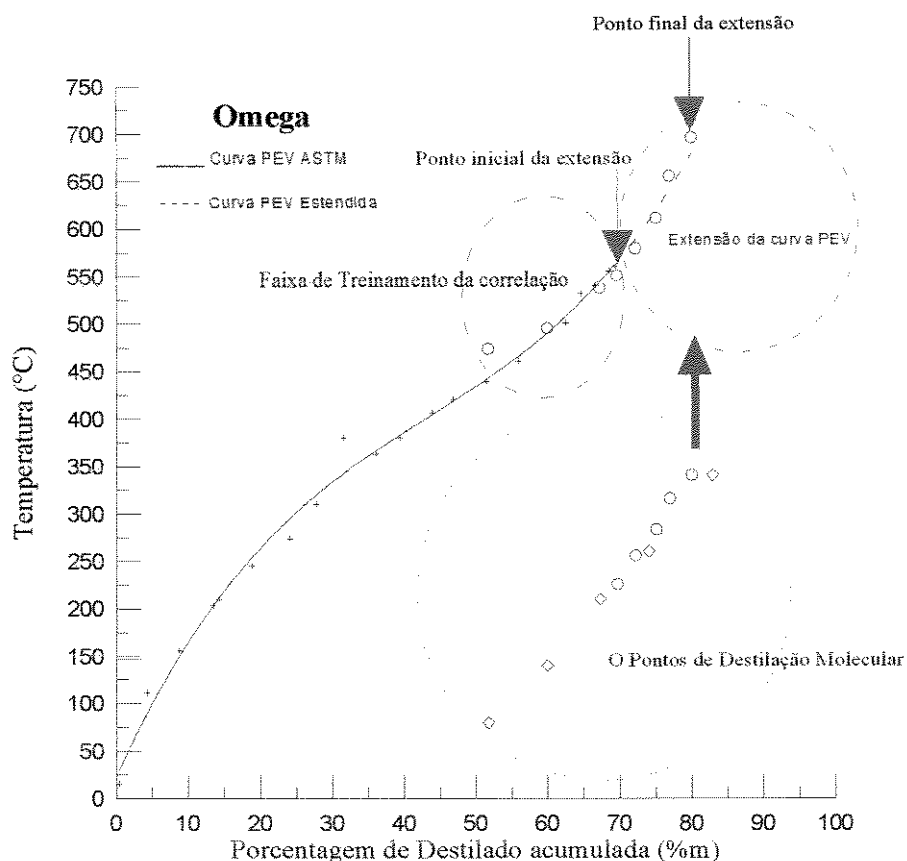


Figura 40: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese para petróleo Omega e sua extensão (esquema de metodologia aplicada).

A Figura 40 mostra o procedimento para o desenvolvimento da expressão matemática para o cálculo da extensão da curva PEV. Os dados obtidos por meio de destilação molecular, representados na Figura 40 como “O Pontos da Destilação Molecular” serão correlacionados de tal forma que eles passem a integrar a curva PEV obtida via ASTM (procedimento convencional), representado na Figura 40 como “Extensão da Curva PEV”. Esta correlação foi desenvolvida segundo o procedimento a seguir.

7.2.2. DESENVOLVIMENTO DA EXPRESSÃO MATEMÁTICA

A destilação molecular foi aplicada, primeiramente, para resíduos 420°C+ de petróleo. A partir da curva PEV deste petróleo, que atinge valores de até 540/565°C (método convencional via ASTM), pode-se saber exatamente qual é a temperatura

atmosférica equivalente (TAE) correspondente a cada uma das temperaturas operacionais (temperatura do evaporador) utilizadas na destilação molecular em função das porcentagens de destilado acumuladas calculadas (gerando 5 cortes), desde que a temperatura operacional esteja no trecho entre 420 e 540/565°C+, conforme pode ser visto na Figura 40 “faixa de treinamento da correlação”.

Em seguida, repetiu-se o procedimento de cortes por destilação molecular, agora, para resíduos de vácuo 540/565°C+. Para determinar exatamente em qual temperatura inicia-se o processo de separação dos componentes mais voláteis um cuidado especial foi tomado (na Figura 40 - ponto inicial da extensão), cuja temperatura obtida na destilação molecular representa exatamente o ponto de ebulição verdadeiro do corte considerado, e de mesmo valor do corte, de 540/565°C+. Outras temperaturas operacionais de destilação molecular foram usadas até se atingir o valor de 340°C.

Este último ponto (na Figura 40 - ponto final da extensão) é muito importante para o desenvolvimento da correlação, cujo valor de TAE pode ser facilmente determinado. A fração destilada gerada a 340°C pode ser caracterizada, de forma simples, por meio de cromatografia gasosa de alta temperatura/destilação simulada (CGAT/DS). Os dados de DS gerados a partir desta última fração fornecem, de forma direta, a TAE da mesma nesse ponto (340°C).

A TAE correspondente a esta temperatura é obtida no cromatograma de massa acumulada, cujo valor da TAE é encontrado no valor correspondente ao valor acumulado mássico de aproximadamente 96 a 98%. Segundo a metodologia de operação da destilação molecular, as massas de destilado obtidas, por exemplo, a 340°C, representam todas as massas acumuladas entre as temperaturas do valor do corte (540/565°C+) e o valor da temperatura máxima da destilação molecular (340°C). Sendo assim, a TAE desta última fração é encontrada no ponto final do cromatograma, onde é considerado um acúmulo mássico próximo a 97%, representado na Figura 41 como o ponto FBP (de “Final Boiling Point”).

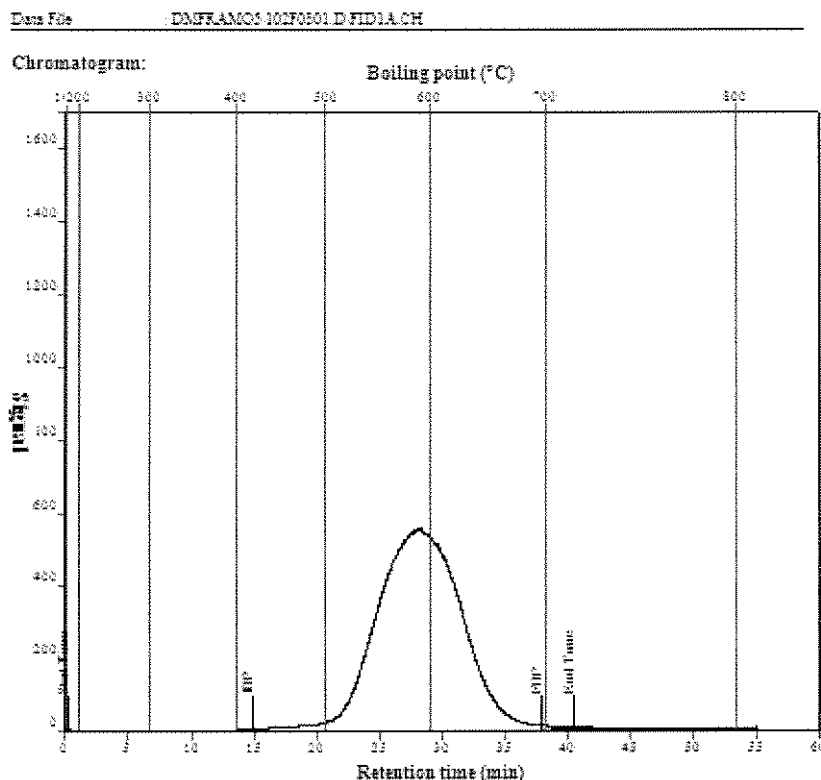


Figura 41: Cromatograma da corrente de destilado do resíduo Delta obtida por destilação molecular a temperatura operacional de 340°C

Desta forma, foi possível determinar e conhecer várias TAEs das frações obtidas pela destilação molecular, entre elas, pontos entre 420 e 540/565°C (resíduos 420°C+ - dados para treinamento da correlação), 540/565°C+ e a TAE na condição de temperatura máxima a 340°C. Assim, foram levantados dados de 5 tipos de petróleos, sendo válido ressaltar que nessa parte da tese foi estudado mais um tipo de petróleo, chamado Beta, para obtenção de maior quantidade de dados, visando desenvolver uma metodologia mais abrangente.

Com os dados de TAE obtidos partindo desses 5 tipos de petróleo foi levantada uma correlação matemática que permitisse determinar os PEVs de qualquer petróleo na faixa de 540°C a até, aproximadamente, 700°C, como está mostrado mais adiante. Assim, com esta correlação, é possível determinar as TAEs, e com elas, as curvas PEV, não somente do segmento em estudo 540/565°C, mas também permitir uma correção da curva PEV obtidas pelos métodos padronizados, nas proximidades de 540/565°C e, estender a curva PEV até, aproximadamente, 700 °C.

No final foi desenvolvida uma correlação robusta, aplicável a qualquer um dos petróleos estudados com propriedades importantes, como continuidade entre a curva PEV de metodologias convencionais e a extensão pela metodologia aqui apresentada. Ainda, considerando-se a extrapolação da curva PEV até o limite máximo de destilado (100%), apresenta adequada coerência entre os graus APIs dos diversos petróleos estudados. Contudo, certamente, sua precisão poderá ser melhorada quando for possível considerar um universo maior de petróleo.

A seguir, estão apresentados os resultados relativos aos dados obtidos por destilação molecular utilizando-se os petróleos Alfa, Omega, Beta, Gama e Delta. Ainda, várias propostas de correlação dos dados da destilação molecular para dados TAEs foram consideradas.

A Figura 42 mostra as curvas PEVs dos petróleos estudados nesta tese. Deve ser observado que a forma da curva PEV é típica para cada petróleo.

A Figura 43 mostra os dados de processo (temperatura) e as frações de destilado obtidas por destilação molecular, utilizando-se cortes de 420°C+. Deve ser notado que a partir da temperatura operacional de 220°C do destilador molecular, as curvas adquirem comportamento próximo a linear.

A Figura 44 mostra ambos os conjuntos de pontos de destilação molecular, tanto de resíduos 420°C+ quanto de resíduos de vácuo 540/565°C+. Deve ser notado que com o aumento dos valores de fração destilada, as curvas tendem a se separar, principalmente para os petróleos mais pesados. Este fato deve ser atribuído ao alto grau de concentração atingido nestes segmentos, obtido em altas temperaturas. Todas estas informações, conforme descrito anteriormente, possibilitaram o desenvolvimento de correlações adequadas para a determinação das curvas PEV.

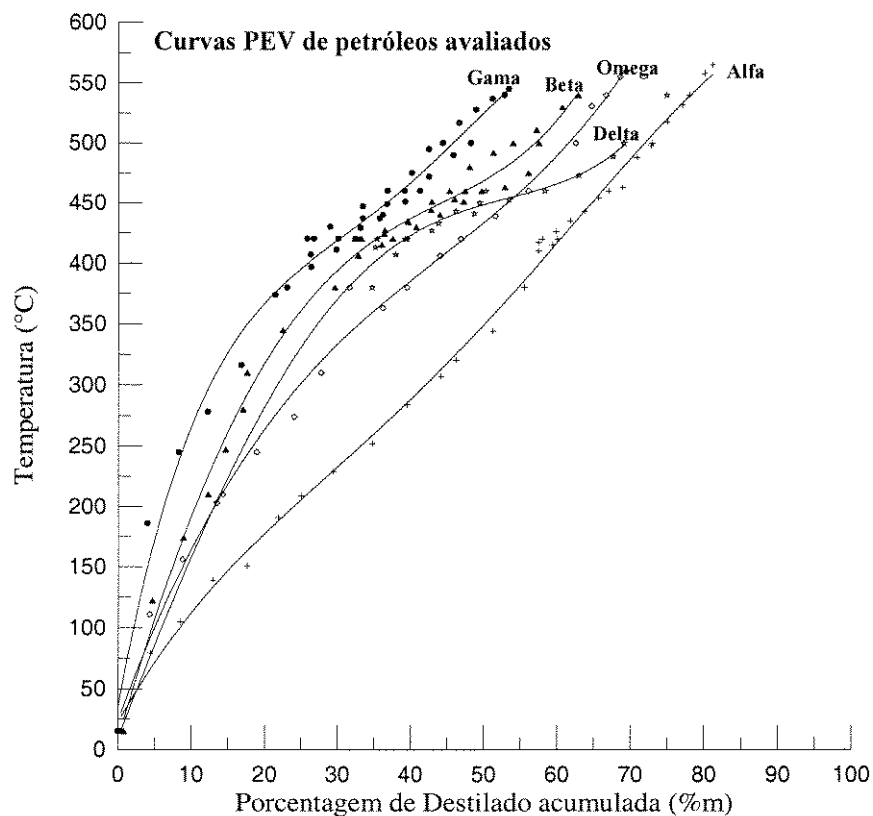


Figura 42: Curvas PEV dos petróleos em estudo.

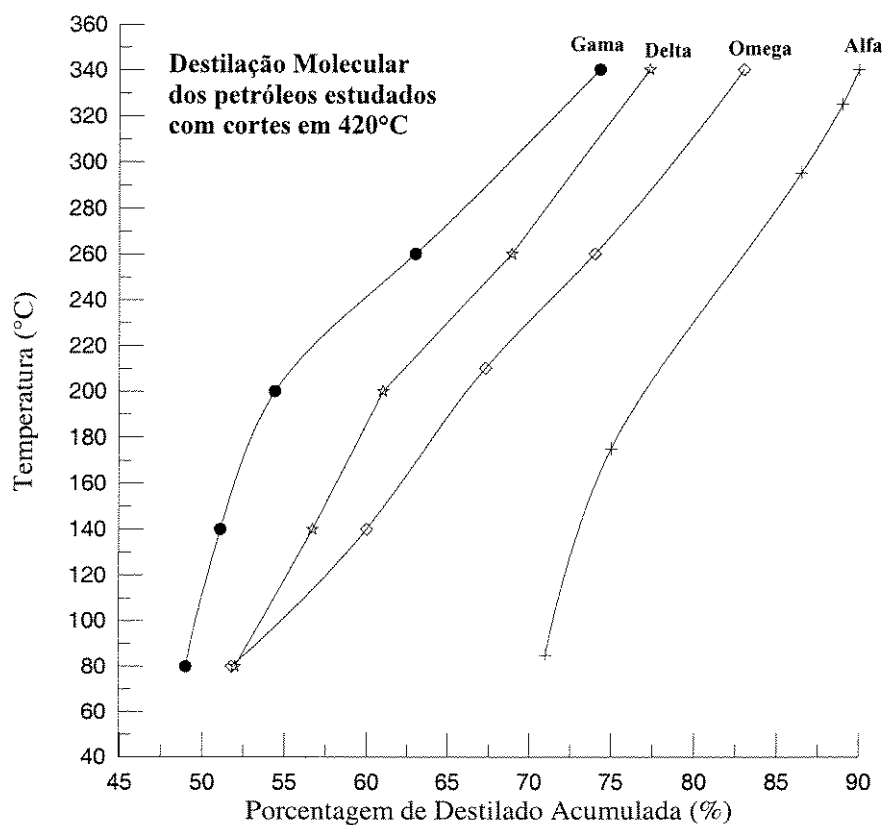


Figura 43: Curvas obtidas a partir dos pontos obtidos da destilação molecular com cortes a 420°C+.

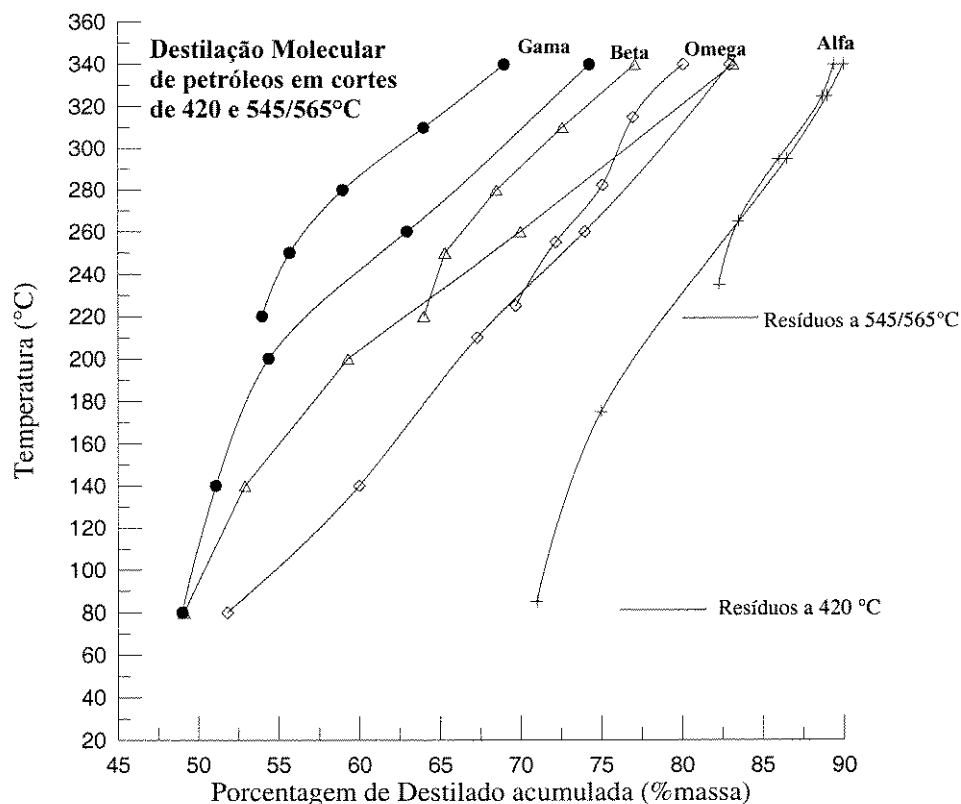


Figura 44: Curvas obtidas a partir dos pontos obtidos da destilação molecular com cortes a 420°C+ e 540/565°C+.

7.2.3. EXPRESSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA PEV

A Figura 45 mostra as curvas correlacionando as temperaturas operacionais da destilação molecular e as temperaturas atmosféricas equivalentes (TAEs), cujos valores foram obtidos segundo a metodologia descrita. Pode-se notar que, a partir da temperatura operacional do destilador molecular de 200°C (equivalente a TAE de 550°C), as curvas vão se tornando bem convergentes, mostrando que o uso de correlação única para a determinação das curvas PEV é viável, e desejável, já que ela não é influenciada significativamente pelo tipo de petróleo, semelhante aos métodos da ASTM.

Assim, a partir dos dados da Figura 45, o melhor ajuste foi avaliado e, finalmente, se chegou à seguinte expressão para o cálculo da extensão da curva PEV, chamada de correlação FRAMOL (equação 26):

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \times T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \times T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \times T_{DM}^3 \quad (26)$$

onde: PEV = Ponto de Ebulição Verdadeiro ($^{\circ}\text{C}$);

T_{DM} = Temperatura de operação do destilador molecular ($^{\circ}\text{C}$).

Esta correlação foi desenvolvida em trabalho conjunto com a equipe do projeto FRAMOL (Sbaite *et al.*, 2005).

Esta equação, como será mostrada mais adiante, apresenta resultados muito bons, com continuidade das curvas PEV obtidas pelos métodos ASTM para qualquer um dos petróleos avaliados e, também, com resultados que tendem a valores assintóticos, conforme previsto por Boduszynski (1987), sendo ainda consistente em relação ao grau API dos petróleos avaliados e apresenta robustez. Logo, considerando-se os petróleos estudados, o erro associado a esta expressão é menor do que $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

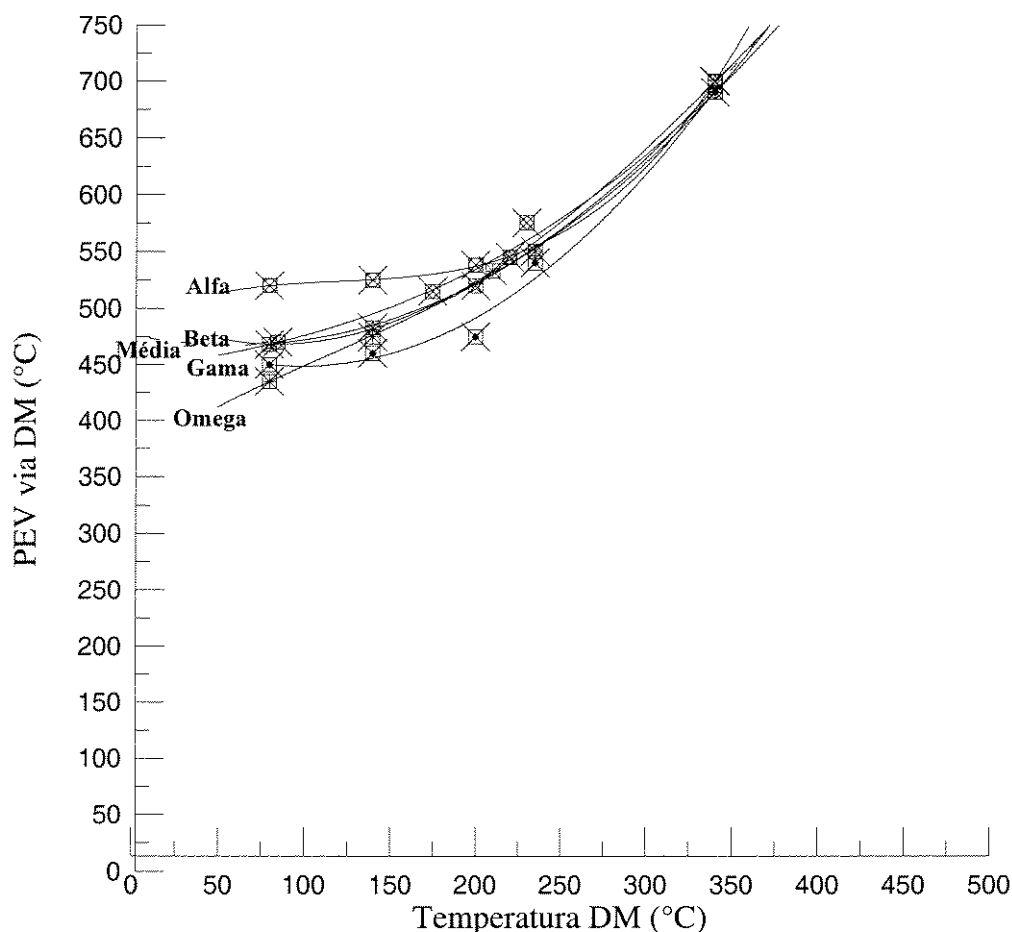


Figura 45: Curvas correlacionando as temperaturas de destilação molecular e os pontos de ebulição verdadeiros

7.2.4. APLICAÇÃO DA CORRELAÇÃO DESENVOLVIDA (FRAMOL) PARA EXTENSÃO DAS CURVAS PEV

A seguir, estão apresentadas as curvas PEV, incluindo as extensões, obtidas por meio da metodologia proposta, com a correlação desenvolvida (FRAMOL).

A Figura 46 mostra as curvas PEV determinadas pela ASTM e pela metodologia desenvolvida no presente trabalho para o petróleo Alfa. A extensão da curva PEV atingiu valores próximos a 700°C (exatamente 696°C). Nota-se que a extensão apresenta continuidade e apresenta substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas ASTM, com ligeira discrepância na sua extremidade, próximo a 540/565°C. Entretanto, avaliando-se as curvas projetadas para valores de corte tendendo a 100% (Figura 47), é possível verificar que a tendência da curva deste trabalho vai para uma assintótica, enquanto que a extrapolação da curva PEV obtida via ASTM tende a se estabilizar, ou seja, comportamento não comum, até porque a extensão não é prevista no ajuste da correlação com os dados da ASTM. Logo, a extensão proporcionou bons ajustes incluindo os valores de PEV acima de 700°C. Naturalmente, que a expressão desenvolvida foi feita para um universo de apenas 5 petróleos. Com um universo maior de dados, a correlação FRAMOL poderá ser ajustada para uma maior precisão, incluindo a extensão para valores de PEV acima de 700 °C.

A Figura 48 mostra as curvas PEV para o petróleo Omega obtidas por meio dos estudos aqui propostos e, também, via ASTM. O PEV máximo atingido também foi de 696°C, já que o destilador molecular operou na mesma temperatura máxima. Neste caso, a coincidência entre ambas as curvas mencionadas foi total, inclusive quando os cortes tendem a 100% (Figura 49), indicando que não somente a correlação proposta, mas também a correlação obtida da ASTM por extrapolação foram muito boas, com ambas tendendo para uma assintótica, como era esperado.

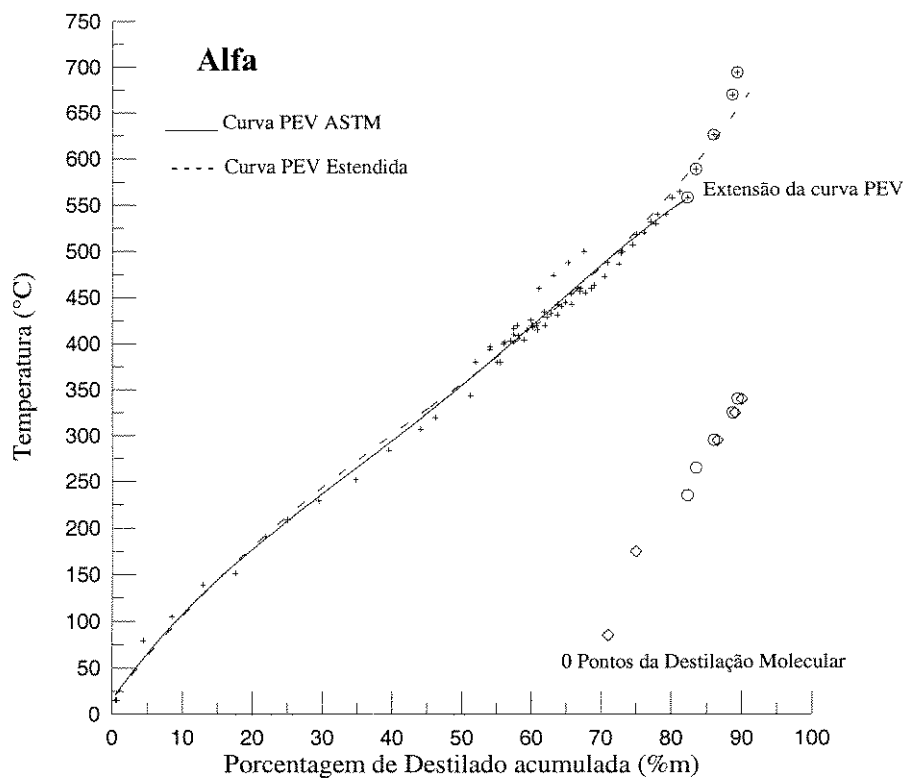


Figura 46: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Alfa.

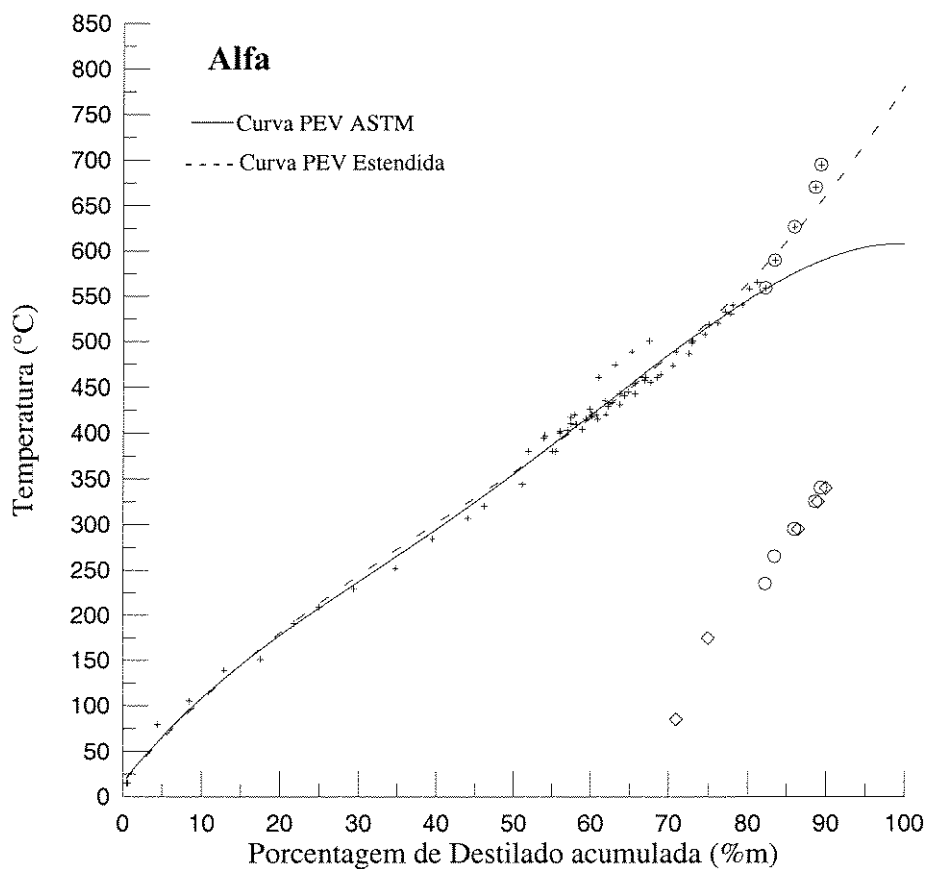


Figura 47: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Alfa.

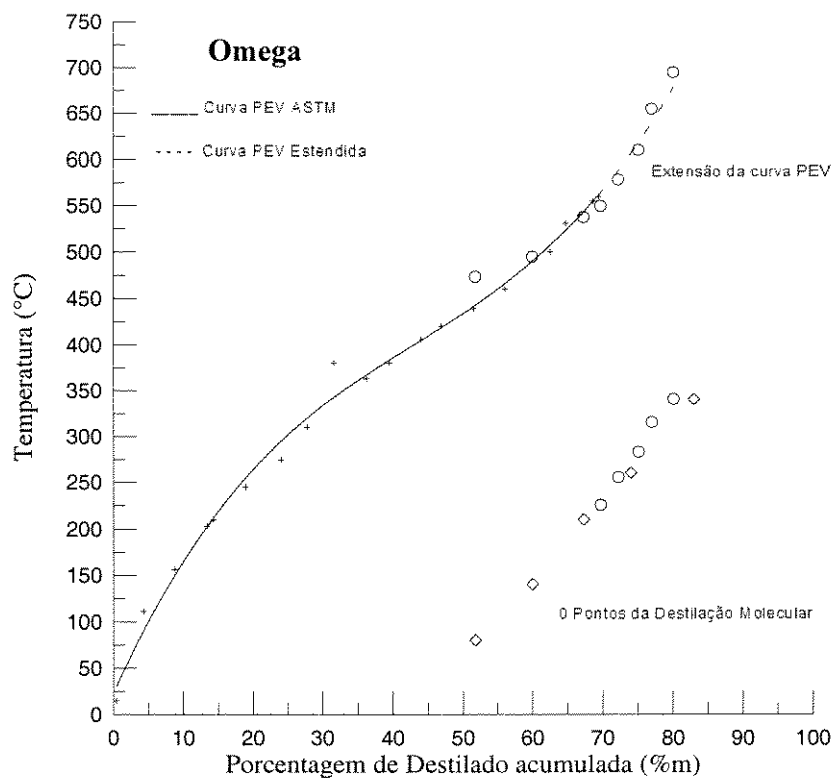


Figura 48: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Omega.

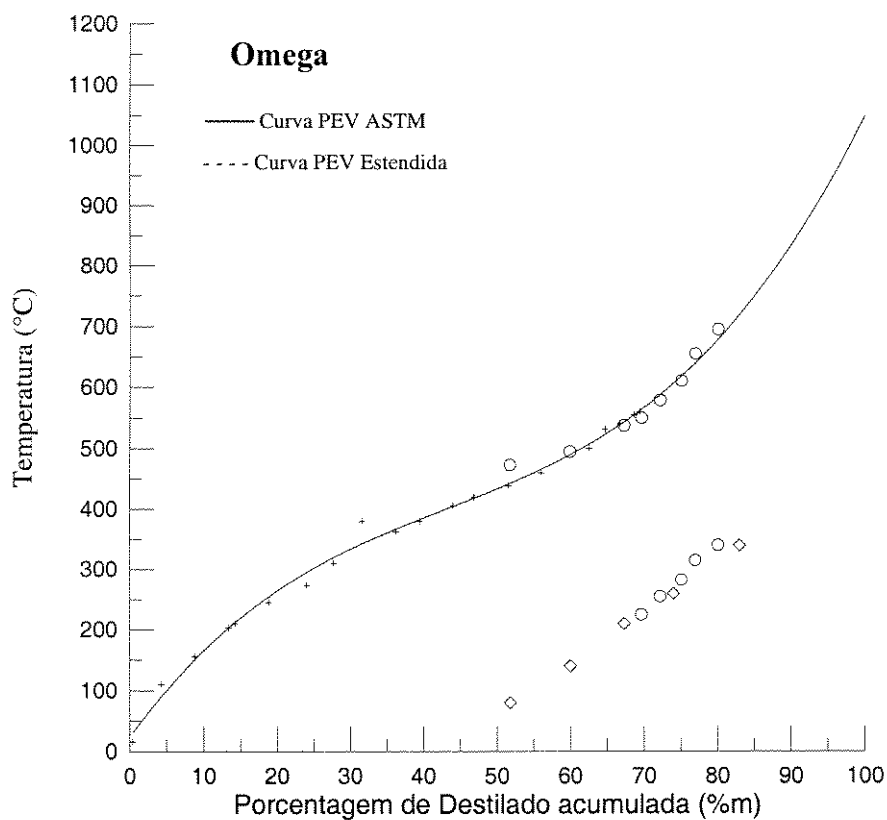


Figura 49: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Omega.

A Figura 50 mostra as curvas PEV para o petróleo Gama, obtidos por ASTM e, também, pelo modelo proposto nesta tese. Novamente, se verifica a coincidência das curvas, além da continuidade da função após o corte a 550°C, mostrando que a expressão desenvolvida apresenta bons ajustes para este tipo de petróleo também. Já a Figura 51 mostra que a correlação obtida pelos pontos da ASTM não apresenta continuidade semelhante aos dos resultados do modelo aqui proposto.

A Figura 52, da mesma forma, apresenta os mesmos resultados para o petróleo Beta, com continuidade, bom ajustes e a presença de uma assintótica. Já na Figura 53 é possível verificar que a curva extrapolada para valores de corte próximos a 100% atingiu níveis inferiores comparados ao Gama, e que está de acordo pelo fato de que o Gama é mais pesado que o Beta, conforme é possível verificar na Figura 56, onde se mostra a influência do grau API do petróleo nas curvas PEV.

A Figura 54 também mostrou de forma similar aos outros casos estudados que os dados da curva PEV do Delta obtidos por meio da destilação molecular apresentou sua extensão com continuidade, boa superposição à curva PEV via ASTM e assintótica adequada (Figura 55), apresentando o corte a 100% maior que o Beta e menor que o Gama, conforme já se esperava.

Desta forma, pode ser verificado que o procedimento desenvolvido utilizando a destilação molecular e uma expressão robusta para transformar dados experimentais em curva PEV foi muito adequado, mostrando qualidades importantes como: continuidade, superposição e assintótica das curvas, bem como a coerência nos resultados com os diversos petróleos trabalhados (graus APIs), conforme Figura 56. A precisão desta metodologia e correlação certamente dependerá da avaliação de um universo bem maior de petróleos e com dados abundantes nos trechos em estudo, sendo que esta abordagem faz parte das propostas de trabalhos futuros a serem realizados.

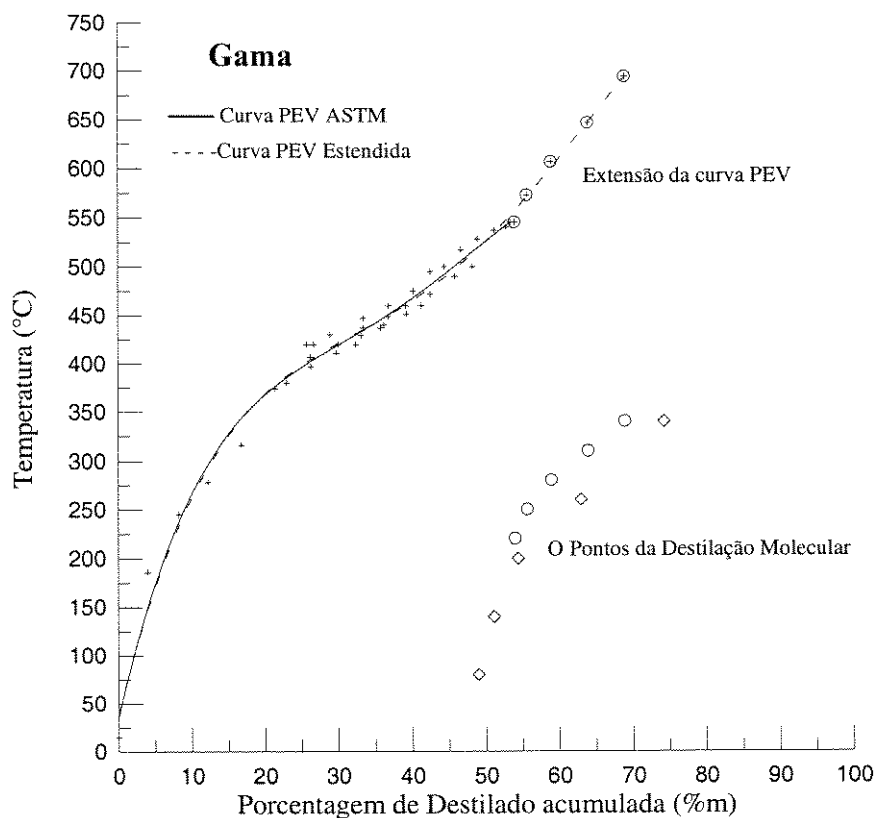


Figura 50: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Gama.

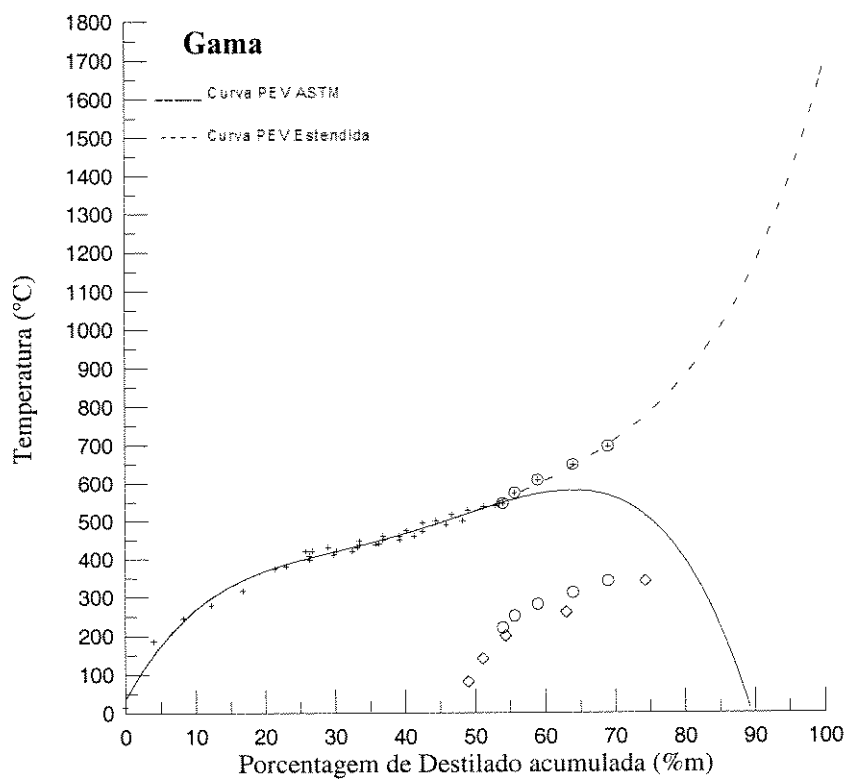


Figura 51: Curvas PEV ASTM e determinada na tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Gama.

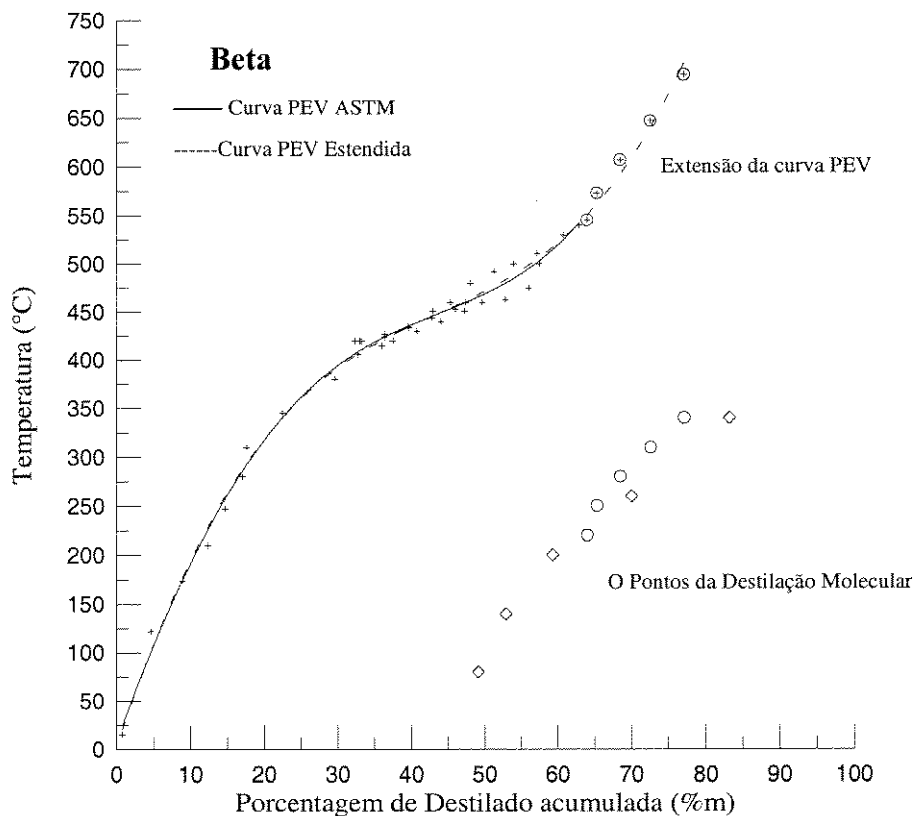


Figura 52: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Beta.

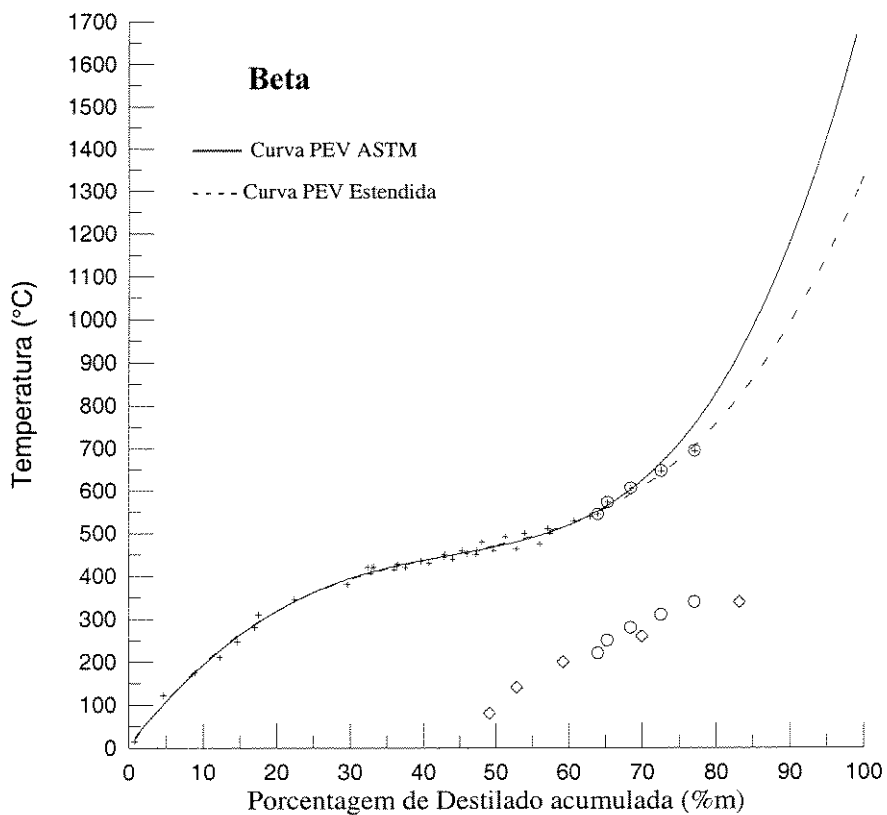


Figura 53: Curvas PEV ASTM e determinada na tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Beta.

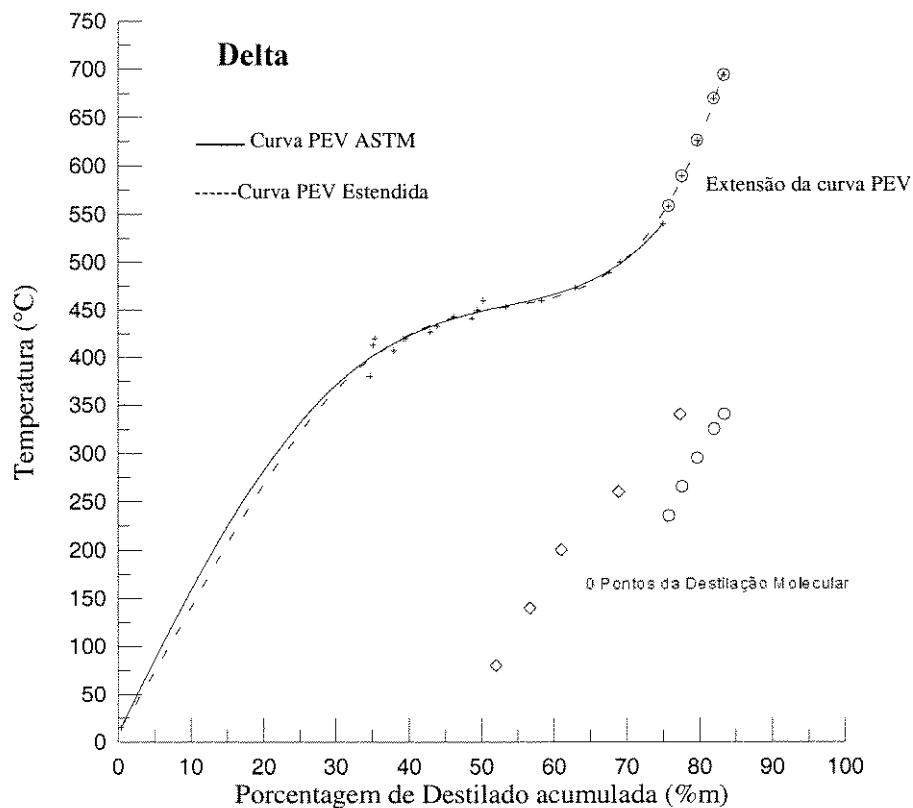


Figura 54: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão do petróleo Delta.

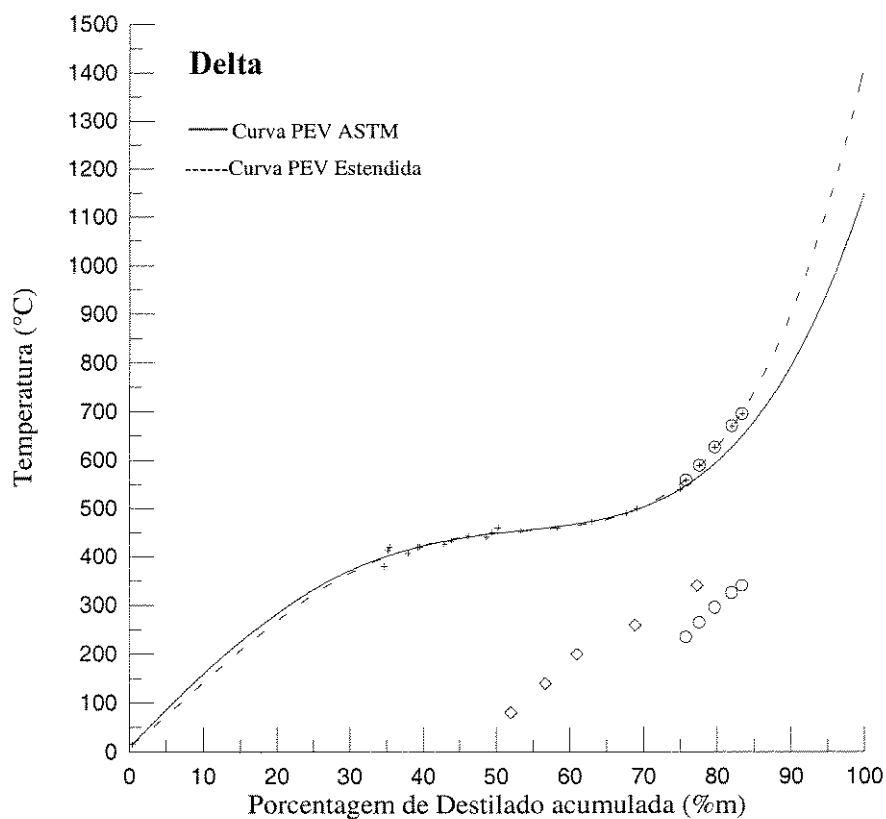


Figura 55: Curvas PEV ASTM e determinada nesta tese, e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Delta.

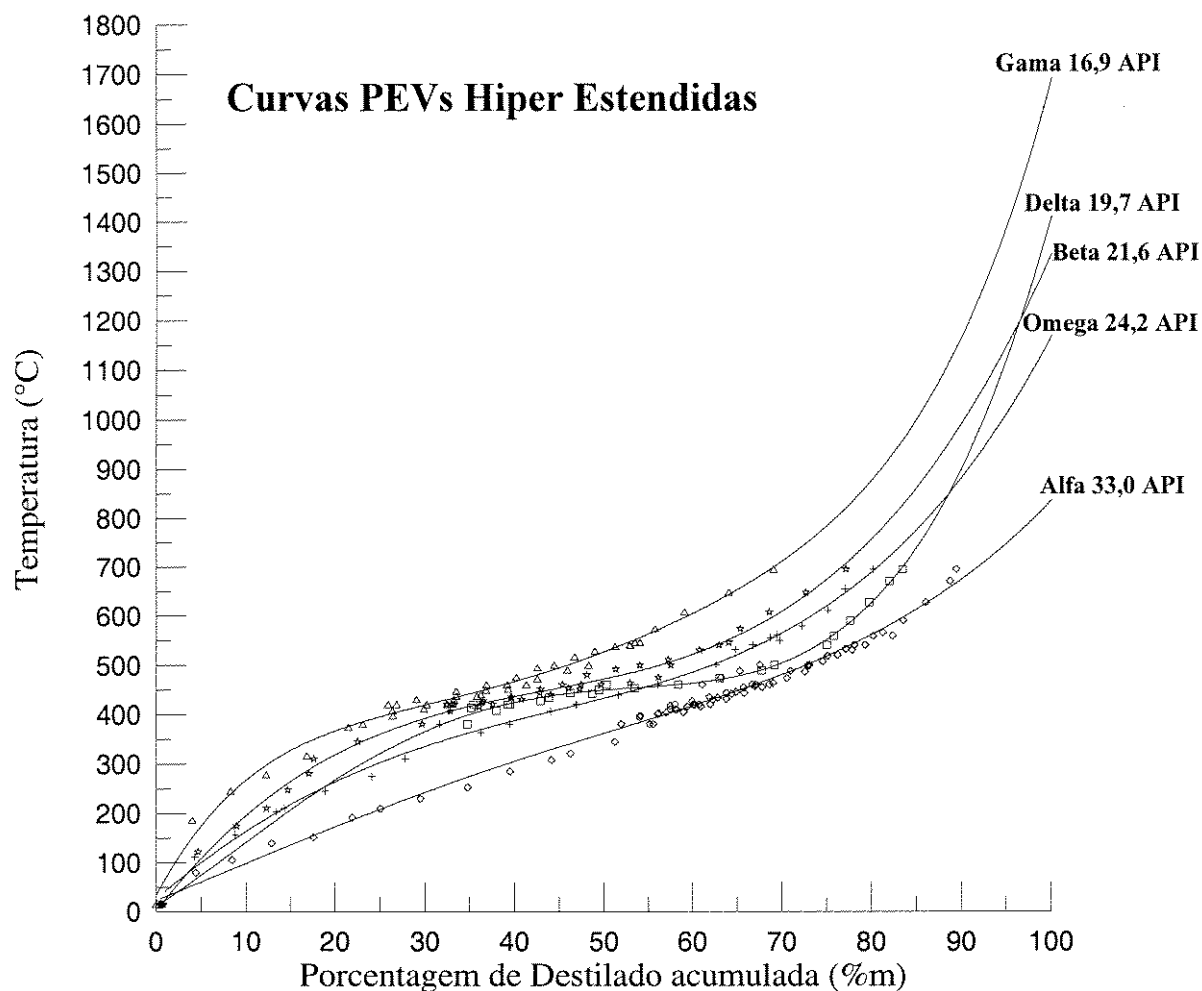


Figura 56: Curvas PEVs determinadas até próximos 100% de destilação para todos os petróleos estudados nessa tese.

7.3. AVALIAÇÃO DAS CORRELAÇÕES DISPONÍVEIS NA LITERATURA PARA CÁLCULO DA CURVA PEV

Com o objetivo de comparar os resultados aqui apresentados, outras correlações foram analisadas, entre elas: a delta UIC, ASTM D1160 aplicada à destilação molecular e as equações de Boduszynski.

7.3.1. CÁLCULO DA CURVA PEV UTILIZANDO A EXPRESSÃO ALTERNATIVA DELTA UIC

A aproximação dada pela UIC-GmbH sugere que os pontos obtidos por destilação molecular sejam simplesmente incrementados por um valor fixo de temperatura, um valor de ΔT . Este valor de ΔT é determinado entre a diferença de temperatura da primeira fração destilada no destilador molecular e o corte considerado. O valor de ΔT depende fundamentalmente da precisão dos últimos pontos da PEV padronizada, a 540/565°C, e também dos primeiros pontos obtidos por destilação molecular. Ainda, para cada tipo de petróleo, haverá um valor específico de ΔT , o que não confere robustez a este método e ainda não há nenhum embasamento técnico quanto a esta metodologia. A Figura 57 mostra a extensão da curva PEV pelo método delta UIC. É possível verificar, então, na Figura 57, que há continuidade (por ser a condição de ajuste) e em $T_{DM} = 340^\circ\text{C}$, o PEV é de apenas 670°C (TAE) (quase 30 graus abaixo do real).

7.3.2. CÁLCULO DA CURVA PEV UTILIZANDO A EXPRESSÃO ALTERNATIVA ASTM D1160 APLICADA À DESTILAÇÃO MOLECULAR

Como já foi citado no item 7.1, a correlação da ASTM D1160 é válida para sistemas onde ocorrem equilíbrios de fases, como no procedimento da ASTM e como o processo de destilação molecular é considerado um processo de não-equilíbrio, o uso dessa correlação não seria o mais adequado.

Analisando-se a correlação pela ASTM (para 0,003 mmHg de pressão, onde consegue-se o melhor ajuste), pode-se verificar que não há continuidade na função no trecho de extensão da PEV, tanto que não foi possível ajustar qualquer polinômio, não sendo possível analisar a condição de fracionamento máximo (100%). Entretanto, apesar da não continuidade, o valor do PEV em 340°C é bem próximo ao real, conforme mostra a Figura 58, até porque foi buscada uma pressão (0,003 mmHg) que atendesse a esta condição e, portanto, este método de cálculo não é robusto.

7.3.3. CÁLCULO DA CURVA PEV UTILIZANDO AS EQUAÇÕES DE BODUSZYNSKI

Essas equações (Boduszynski e Altgelt, 1994) são utilizadas, na verdade, para determinar peso molecular, densidade e/ou razão hidrogênio/carbono (H/C) a partir de dados de temperatura atmosférica equivalente (TAE). Os valores destas propriedades, obtidos por meio destas equações, apresentam erros que podem variar de 10 a 12%. O uso da forma inversa destas equações, ou seja, introduzindo peso molecular, densidade e/ou H/C, proporciona erros grandes nos valores de TAEs calculados, da ordem de 10% e, ainda, são dependentes do tipo de petróleo. Assim, com estes erros, não é recomendável seu uso para a determinação das curvas PEV, porque teriam de ser realizadas outras medidas, possibilitando acúmulo de erros de medição.

Além disso, haveria também demora na obtenção dos resultados, podendo apenas ser utilizadas para buscar uma aproximação das TAEs, para utilização das mesmas nas curvas PEV. A seguir, a equação mais usual de Boduszynski:

$$PM = 140 + 3,4.10^{-7} \times (TAE^3 / \rho^{2,5}) \quad (27)$$

onde:

PM = peso molecular

TAE = temperatura atmosférica equivalente (°F)

ρ = densidade a 2,5°F

A extensão da curva PEV proposta nesta tese apresenta características bem adequadas conforme pode ser observado na Figura 59, diferentemente dos pontos negativos discutidos dos outros procedimentos (vide itens 7.3.1., 7.3.2. e 7.3.3.).

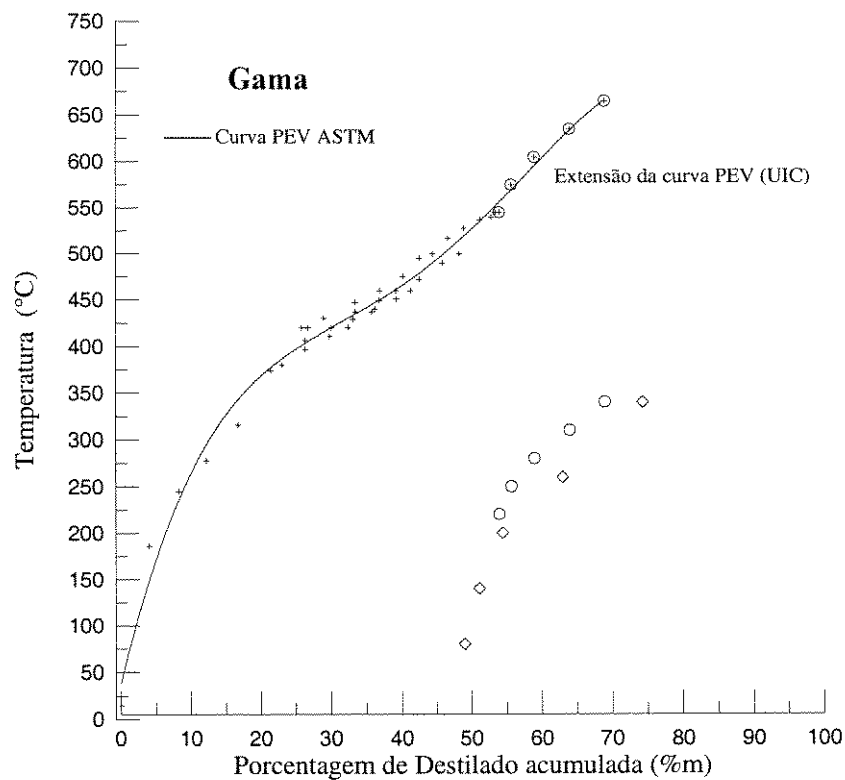


Figura 57: Curvas PEV ASTM e pontos de extensão por ΔT UIC para o petróleo Gama.

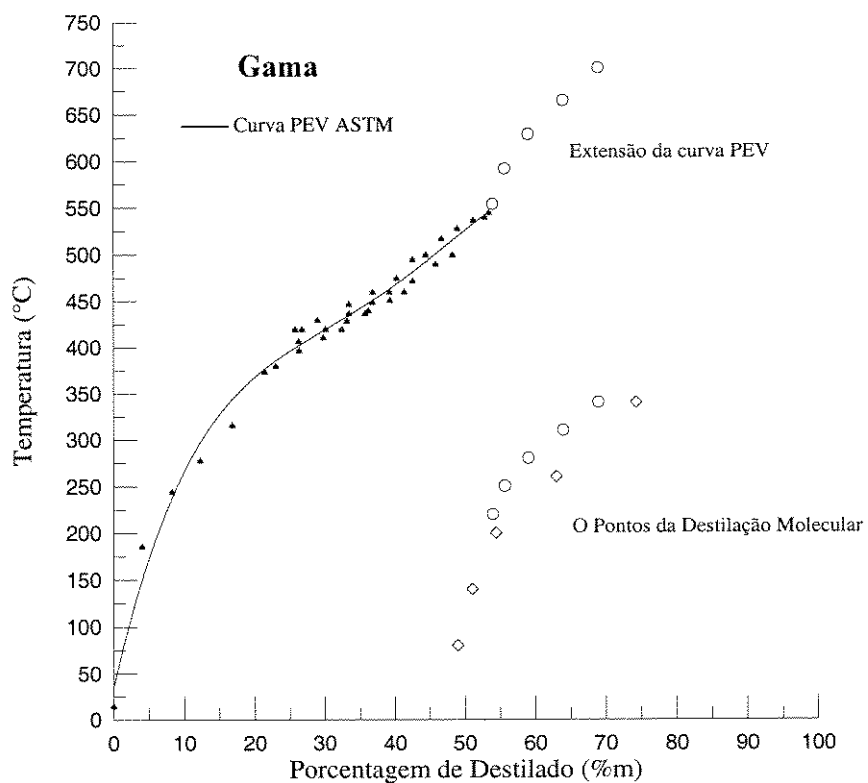


Figura 58: Curvas PEV ASTM e pontos de extensão por ASTM D1160 aplicada à destilação molecular para o petróleo Gama.

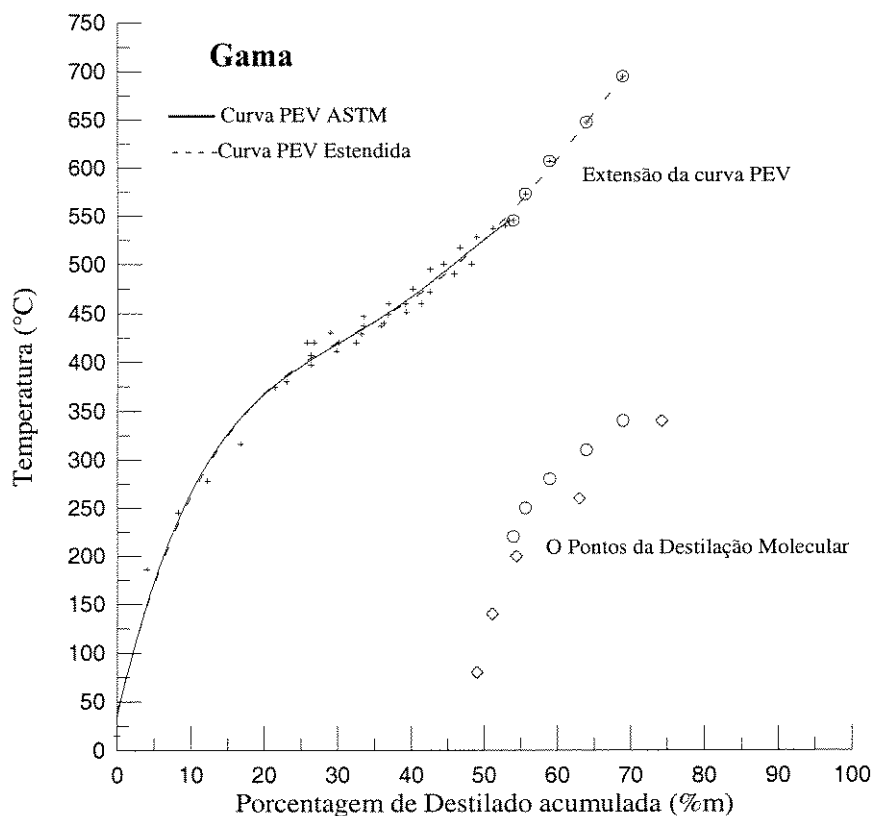


Figura 59: Curvas PEV ASTM determinada nessa tese do petróleo Gama.

A metodologia desenvolvida nesse Capítulo mostra que foi possível atingir valores da PEV estendida até, aproximadamente, 700°C, aumentando consideravelmente o grau de caracterização dos petróleos pesados, o que poderá contribuir para aumentar seu valor comercial, ao definir um melhor processamento/refino dos mesmos.

CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

No processo de destilação molecular podem ser utilizadas temperaturas mais brandas em relação aos procedimentos convencionais utilizados, devido ao alto vácuo empregado, evitando, assim, a possível degradação térmica dos materiais estudados, já que, por exemplo, a temperatura do destilador molecular de 340°C equivale a, aproximadamente, 700°C (temperatura atmosférica equivalente).

Logo, utilizando-se a técnica de destilação molecular de filme descendente para petróleos pesados nacionais e desenvolvendo uma correlação entre os dados provenientes da destilação molecular e os dados de TAE obtidos nos métodos convencionais, torna-se possível estender a curva PEV além de 540/565°C, como foi mostrado nessa tese.

Através dos experimentos realizados no destilador molecular de filme descendente, tanto para lubrificantes quanto para resíduos 420°C+ e 540/565°C+, foram gerados dados experimentais inéditos na literatura e que são importantes tanto para novos desenvolvimentos nesta área quanto para que fossem alcançados os objetivos propostos nessa tese, permitindo um estudo detalhado e abrangente, em termos de aplicação do processo de destilação molecular, análises estatísticas das variáveis de processo por planejamentos experimentais e caracterizações realizadas para as correntes de destilado e resíduos obtidas por destilação molecular.

Os resultados obtidos por meio de destilação molecular de filme descendente para 5 diferentes tipos de lubrificante e para os 4 tipos de petróleo estudados mostraram que a temperatura de destilação tem maior influência no processo do que a vazão de alimentação. Isso pode ser observado quando foi avaliado o comportamento da variável de resposta (porcentagem de destilado) em função das variáveis do processo (temperatura de destilação e vazão de alimentação) utilizados no planejamento experimental realizado para cada um dos lubrificantes e petróleos.

Além disso, é importante ressaltar que os estudos de planejamentos são extremamente importantes não só para a realização dos experimentos envolvidos nessa tese, mas também para otimização de futuros experimentos de destilação molecular com petróleo e seus derivados e, ainda, para avaliar se diferentes tipos de petróleo e lubrificantes sofrem a mesma influência no processo.

Um estudo foi realizado para extensão e avaliação da curva PEV para resíduos T = 420°C+ (mais leve) (obtidos POT STILL), partindo da determinação do ponto inicial da destilação, passando por 3 pontos intermediários e finalizando com o ponto realizado a

temperatura máxima (mais pesado possível – resíduo final) dentro da capacidade de processamento do destilador molecular de filme descendente, para obtenção de amostras de destilados e resíduos para caracterização e extensão da curva PEV, a partir de cada um dos resíduos mais leves ($420^{\circ}\text{C}+$) dos 4 tipos de petróleo: Alfa, Gama, Delta e Omega.

Estes resultados mostraram que quanto maior a temperatura de destilação, maior é a porcentagem de destilado obtida, o que é de grande interesse, uma vez que, pode-se ter uma maior quantidade de destilado sem estar degradando termicamente o material durante o processo, já que as temperaturas operacionais utilizadas na destilação molecular são muito mais brandas (devido ao alto vácuo empregado) do que as que teriam de ser usadas nos processos convencionais.

Foi, também, realizado um estudo para extensão e avaliação da curva PEV para resíduos $T = 540/565^{\circ}\text{C}+$ (obtidos POT STILL), partindo da determinação do ponto inicial da destilação, passando por 3 pontos intermediários e finalizando com o ponto realizado a temperatura máxima (mais pesado possível – resíduo final) dentro da capacidade de processamento do destilador molecular de filme descendente, para obtenção de amostras de destilados e resíduos para caracterização e extensão da curva PEV, a partir de cada um dos resíduos finais ($540/565^{\circ}\text{C}+$) dos 4 tipos de petróleo: Alfa, Gama, Delta e Omega.

Estes resultados confirmam que quanto maior a temperatura de destilação, maior será a porcentagem de destilado obtida e, ainda, mostram que no ponto final de destilação (340°C) foi obtido aproximadamente 40% de destilado. Este valor representa que, para um petróleo nacional genérico, no qual uma faixa em torno de 30% é resíduo de vácuo ($540/565^{\circ}\text{C}+$), está se obtendo um ganho de 10 a 20% no processamento deste óleo cru.

Os resultados obtidos das curvas de destilação servem como base para os estudos apresentados da correlação desenvolvida (FRAMOL) entre os dados obtidos por destilação molecular e os dados obtidos convencionalmente no processamento de petróleo e, também, da extensão das curvas de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV).

Todas as caracterizações realizadas nas correntes de destilado e resíduo obtidas por destilação molecular são de grande importância, uma vez que, conhecendo mais detalhadamente essas correntes, torna-se possível avaliar possíveis aplicações de acordo, por exemplo, com as densidades, pesos moleculares, grau de aromaticidade, entre outras e, também, prevenir problemas de contaminações de produtos, envenenamento de catalisadores e incrustações nas tubulações utilizadas no processamento.

Com as análises de ponto de amolecimento, penetração e viscosidade determinadas para as correntes de resíduos torna-se possível especificá-los como cimentos asfálticos de petróleo (CAP), avaliando, assim, como essas frações poderiam ser utilizadas. Além disso, pode-se dizer que uma das vantagens de se empregar a técnica de destilação molecular para resíduos pesados é a possibilidade de produzir asfalto mais duro para empregar em misturas de alto módulo, partindo dos resíduos gerados por meio dessa técnica.

Como o desenvolvimento dessa tese mostrou toda a potencialidade da destilação molecular para a caracterização de petróleos pesados, comumente encontrados no Brasil, especificamente as frações mais pesadas, foi possível atingir valores da PEV estendida até, aproximadamente, 700°C e, adicionalmente, foi possível estabelecer metodologias de análises químicas importantes do ponto de vista do conhecimento de grupos de moléculas presentes nas frações mais pesadas, como os aromáticos policíclicos, grau de insaturação e contaminantes metálicos.

Se por um lado as curvas PEV permitem conhecer o petróleo em função da volatilidade e rendimento durante seu refino, por outro lado, o conhecimento dos grupos químicos presentes nas frações mais pesadas permite estabelecer estratégias operacionais de refino, como o tipo de craqueamento mais adequado, além de otimizações de processos.

Neste sentido, as propostas de trabalhos futuros pretendem explorar estes estudos em maior extensão, ampliando o universo de petróleos e as análises de caracterização, avançando nas metodologias tanto para a obtenção das curvas PEV estendidas, quanto nas das análises físico-químicas, buscando maior precisão nos resultados e velocidade de análise.

Adicionalmente, devido às características peculiares da maior parte do petróleo nacional, estes trabalhos futuros avançarão no sentido do desenvolvimento de um equipamento de destilação molecular específico aos petróleos nacionais pesados, visando atingir valores de PEV superiores a 700°C, aumentando, consideravelmente, o grau de caracterização dos petróleos pesados, que, em última análise, pode contribuir para aumentar seu valor comercial, ao definir um melhor processamento/refino dos mesmos.

Finalmente, a avaliação e a proposição de novos processos/condições operacionais, certamente, trarão benefícios adicionais ao refino do petróleo existente no Brasil, com a obtenção de novos produtos, entre eles, asfalto, parafinas e óleos lubrificantes especiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo** (1990/1997). Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br>>. Acesso em: julho 2002.
- **Apostilas PETROBRAS**. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br>>. Acesso em: julho 2002.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E., Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora UNICAMP, 2^a Edição, Campinas, 1996.
- BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W. (a) Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., pp. S19-S24, 1996; (b) Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *6th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Maio 26-29, Atenas, Grécia, 1996; (c) Application of Molecular Distillation on the Fine Chemical Separations. *12th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Agosto 25-30, Praga, República Tcheca, 1996.
- BATISTELLA, C.B. Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo. *Tese de Mestrado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.
- BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W. (a) Comparing Centrifugal Molecular Still Using Reflux and Cascade. The First European Congress on Chemical Engineering, Florença, Itália, Maio 4-7, 1997; (b) Obtenção de Beta-Carotenos a Partir do Óleo de Palma através da Destilação Molecular, *1^o Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur*, 1-4 Setembro, Bahia Blanca, Argentina, 1997.
- BATISTELLA C.B. e MACIEL, M.R.W. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.
- BATISTELLA, C. B. Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos de Química Fina. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.

- BATISTELLA, C.B., MORAES, E.B., MACIEL, M.R.W. Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills Using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations, *Computers & Chemical Engineering*, S767-S770, 1999.
- 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, S1309-S1315, 2000.
- BAUQUIS, P.R. A reappraisal of energy supply and demand in 2050. *Institute of Energy Economics*. Disponível em: <<http://eneken.ieej.or.jp/en/outlook>>. Acesso em maio 2003.
- BHANDARKAR, M. *Tese de Doutorado*, University of Rochester, Rochester, NY, 1988.
- BHANDARKAR, M. e FERRON, J.R. Simulation of Rarefied Vapor Flows. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 998-1007, 1991.
- BODUSZYNSKI, M.M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400°F (760°C). *Energy & Fuels*, v. 1 (1), p. 1-11, 1987.
- BODUSZYNSKI, M.M. e ALTGELT, K.H. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. Marcel Dekker, Inc., NY, 1994.
- BOSS, E.A., TOLEDO, E.C.V., MACIEL FILHO, R.. Freeze drying process theoretical model and simulation, *51st Canadian Chemical Engineering Conference*, 2001, Halifax-Nova Escócia, Canadá, Proceedings, 2002.
- BRONSTED, J.N. e HEVESY, G. The Separation of the Isotopes of Mercury. *Nature*, v. 56, p. 114, 1920.
- BRUNS, R.E., Curso de Quimiometria, Relatório Interno, Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, 1993.
- BURCH, C.R. Oils, Greases, and High Vacuum. *Nature*, v. 72, p. 729, 1928.
- CALLEJAS, M.A. e MARTÍNEZ, M.T. Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 1304-1308, 2000.

- CHANG, J., TSUBAKI, N., FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue. *Fuel*, v. 80, p. 1639-1643, 2001.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. Introdução a métodos cromatográficos, Capítulos 1, 8 e 9, 7ª Edição, Editora da UNICAMP, Campinas, 1997.
- CONCAWE, **product dossier nº 97/108, p. 1-51.** Disponível em: <http://www.concawe.be/Download/Reports/Rpt_97-108.pdf>. Acesso em: setembro 2003.
- DEHKISSIA, S., LARACHI, F., CHORNET, E. Catalytic (Mo) upgrading of Athabasca bitumen vacuum bottoms via two-step hydrocracking and enhancement of Mo-heavy oil interaction. *Fuel*, v. 83, p. 1323-1331, 2004.
- ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, v. 1, A359-A371, 1987.
- FARAH, M.A. Apostila de Caracterização de Petróleo e seus produtos, Programa de Trainees PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- FERRON, J.R. Evaporation and Condensation of Mixture under Rarefied Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 25, p. 594-602, 1986.
- GERDING, M. Fundamentals of Petroleum, 3ª Edição, The University of Texas at Austin, 1995.
- HICKMAN, K.C.D. Identification of Vitamins by Molecular Distillation. *Nature*, v. 88, p. 881-882, 1936.
- HICKMAN, K.C.D. High-Vacuum Short-Path Distillation – A Review. *Chemical Reviews*, v. 34, p. 51-106, 1943.
- HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. The Applications of Molecular Distillation. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971.
- HUTZLER, M.J., SITZER, S., HOLTBERGH P.D., CONTI, J., KENDELL, J.M., KYDES, A.S. Annual Energy Outlook 2003 with projection to 2025, *The United States Energy Information Administration*, DC 205 85, p. 267, 2003.

- KAWALA, Z. A Dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns. *International Chemical Engineering*, v. 14, p. 536-543, 1974.
- KAWALA, Z. e STEPHAN, K. Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus. *Chemical Engineering and Technology*, v. 12, p. 406-413, 1989.
- LANGMUIR, I. The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Physical Review*, v. 2 (5), p. 329-342, 1913.
- LEITE, L.F. Tecnologia PETROBRAS para processamento de óleo pesado. *Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Petroquímica, Química Fina, Gás e Indústria do Plástico*, ano III, número 14, p. 60-65, 2000.
- LIMA, F.S.G., ARAÚJO, M.A.S., BORGES, L.E.P. Determination of the carcinogenic potential of lubricant base oil using near infrared spectroscopy and chemometrics. *Tribology International*, v. 36, p.691-696, 2003.
- LUTISAN, J. e CVENGROS, J. Effect of Inert-Gas Pressure on the Molecular Distillation Process, *Separation Science and Technology*, v. 30 (17), p. 3375-3389, 1995.
- LUTISAN, J; MICOV, M.; CVENGROS J. The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation, *Separation Science and Technology*, v. 33 (1), p. 83-96, 1998.
- LUTISAN, J., CVENGROS, J., MICOV, M. Heat and mass transfer in evaporating film of a molecular evaporator, *Chemical Engineering Journal*, v. 85, p. 225-234, 2002.
- MAA, J.R. e TSAY, S.Y. The Separation Efficiency of the Molecular Distillation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 10, p. 472-477, 1973.
- MADHUSUDAN, K.R. High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, v. 43, p. 187-202, 1998.
- PADLO, D.M. e KUGLER, E.L. Simulated distillation of heavy oils using an evaporative light scattering detector. *Energy & Fuels*, v. 10 (5), p. 1031-1035, 1996.

- PASADAKIS, N. e VAROTSIS, N. Optimization of the separation of aromatic groups in petroleum fractions. *Fuel*, v. 79, p. 1455-1459, 2001.
- PERRY, R.H. e CHILTON, C.H. Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- RAMOS, A.C.S. Asfaltenos em petróleos brasileiros: agregação de em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões. *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.
- RODRIGUES, J.A.D., Dinâmica e Estratégias de Otimização e Controle do Processo de Penicilina, Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1996.
- ROGEL, E. Simulation of interactions in asphaltene aggregates. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 566-574, 2000.
- ROUSSIS, S.G. 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 (7), p. 1400-1409, 2000.
- RUCKENSTEIN, E., HASSINK, W.J., GOURISANKAR, S. M. The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation of Ideal Binary Liquid Mixtures. *Separation Science and Technology*, v. 18, p. 523-545, 1983.
- SATOU, M., ITOH, D., HATTORI, H., YOSHIDA, T. Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions. *Fuel*, v. 79, (3-4), p. 339-348, 2000.
- SBAITE, P. Sínteses Química e Eletroquímica de Polianilina em meio de cloreto. *Tese de Mestrado*, Laboratório de Eletroquímica Interfacial, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2001.
- SBAITE, P., BATISTELLA, C.B., WINTER, A., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R., VASCONCELOS, C.J.G., GOMES, A., MEDINA, L. e KUNERT, R. Relatório Interno, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Brasil, 2005.
- SEKI, H. e KUMATA, F. Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 980-985, 2000.

- SUELVES, I., ISLAS, C. A., MILAN, M., GALMES, C., CARTER, J.F., HEROD, A.A., KANDIYOTI, R. Chromatographic separations enabling the structural characterization of heavy petroleum residues. *Fuel*, v. 82, p. 1-14, 2003.
- TOLEDO, E. C. V., Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo, Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1999.
- YANG, G. e WANG, R.A. The supercritical fluid extractive fractionation and the characterization of heavy oils and petroleum residua. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 47-52, 1999.
- WANG, J. e ANTHONY, .E.J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 157-162, 2003.

ANEXO

Trabalhos em Congressos Nacionais e Internacionais

- 1) Vasconcelos, C.J.G., Sbaite, P., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. "Simulation and Yield Estimation of Petroleum Delayed Coking Unit", The sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering (IcheaP6), Pisa, Itália, 2003;
- 2) Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Martins, P.F., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. "Extending the True Boiling Point Curve of Heavy Petroleum Fractions Through Molecular Distillation", 4th European Congress in Chemical Engineering (ECCE4), Granada, Espanha, 2003;
- 3) Vasconcelos, C.J.G., Sbaite, P., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. "Simulation and Optimization of a Heavy Oil Thermal Cracking Unit", 4th European Congress in Chemical Engineering (ECCE4), Granada, Espanha, 2003;
- 4) Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. "Evaluation of Some Kinds of Lubricants Through Molecular Distillation and Optimization", 53rd Canadian Chemical Engineering Conference" (CSCHE), Hamilton, Canadá, 2003.
- 5) Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. "A New Method to Extending the True Boiling Point Curve and Characterization of Brazilian Vacuum Residues Through Molecular Distillation", 54rd Canadian Chemical Engineering Conference" (CSCHE), Calgary, Alberta, Canadá, 2004.

- 6) Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L., Kunert, R. "Evaluation of Some Kinds of Brazilian Atmospheric and Vacuum Residues Using Molecular Distillation and Optimization", 54th Canadian Chemical Engineering Conference" (CSCHE), Calgary, Alberta, Canadá, 2004.
- 7) Sbaite, P., Batistella, C.B., Winter, A., Vasconcelos, C.J.G., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation", 2^o Congresso Mercosul de Engenharia Química & 4^o Congresso Mercosul de Engenharia e Processos (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brasil, 2005.
- 8) Sbaite, P., Wolf Maciel, M.R., Medina, L., Pontes Bittencourt C., Mathias Leite L.F. "Asphalt Binder's Production Through Molecular Distillation", 2^o Congresso Mercosul de Engenharia Química & 4^o Congresso Mercosul de Engenharia e Processos (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brasil, 2005.
- 9) Sbaite, P., Batistella, C.B., Winter, A., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R., Pontes Bittencourt C., Mathias Leite L.F. "Characterization of Residue Stream Obtained through Molecular Distillation of Heavy Oil Petroleum", The seventh Italian Conference on Chemical and Process Engineering (IcheaP7), Giardini di Naxos, Taormina, Itália, 2005.
- 10) Sbaite, P., Batistella, C.B., Winter, A., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "True Boiling Point Curve of Heavy Petroleum Fractions Through Molecular Distillation", The seventh Italian Conference on Chemical and Process Engineering (IcheaP7), Giardini di Naxos, Taormina, Itália, 2005.
- 11) Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "Extension of the true boiling point curve of heavy petroleum residual through molecular distillation process", 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow, Scotland, 2005.

- 12) Sbaite, P., Batistella, C.B., Vasconcelos, C.J.G., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "Chemical characterization of samples of residue stream obtained through Molecular Distillation from Brazilian vacuum residues", 18th World Petroleum Congress (WPC), Johannesburg, África do Sul, 2005.
- 13) Sbaite, P., Winter, A., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R., Pontes Bittencourt C., Mathias Leite L.F. "Caracterização de Correntes de Resíduos Pesados de Petróleos Obtidas Pelo Processo de Destilação Molecular", 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador – BA, 2005, (submetido).
- 14) Sbaite, P., Winter, A., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "Avaliação do Processo de Destilação Molecular na Obtenção da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro Extendida de Resíduos Pesados de Petróleos", 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador – BA, 2005, (submetido).

Trabalhos em Periódicos Internacionais

- 1) Sbaite, P., Vasconcelos, C.J.G., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "A New Method for Extending the True Boiling Point Curve of Brazilian Vacuum Residues Through Molecular Distillation", Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, (submetido).
- 2) 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", Petroleum Science and Technology, 2005, (submetido).

- 3) Sbaite, P., Batistella, C.B., Winter, A., Vasconcelos, C.J.G., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. "Evaluation of Atmospheric and Vacuum Residues Using Molecular Distillation and Optimization", Petroleum Science and Technology, 2005, (submetido).