

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Determinação Experimental de Correntes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleo e Extensão da Curva PEV

Autor: Rodrigo Santos Rocha

Orientadora: Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Co-orientador: Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: **Desenvolvimento de Processos Químicos.**

14 de Outubro de 2008

Campinas – São Paulo

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

R582d Rocha, Rodrigo Santos
Determinação experimental de correntes do processo de destilação molecular de resíduos de petróleo e extensão da curva PEV / Rodrigo Santos Rocha. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

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

Título em Inglês: Experimental determination of molecular distillation process streams of petroleum residues and extension of TBP curve

Palavras-chave em Inglês: Molecular distillation, Residue petroleum, Petroleum, True boiling point curve

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paulo Roberto Ribeiro, Galo Antonio Carrillo Le Roux

Data da defesa: 14/10/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Rodrigo Santos Rocha e aprovada em 14 de outubro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

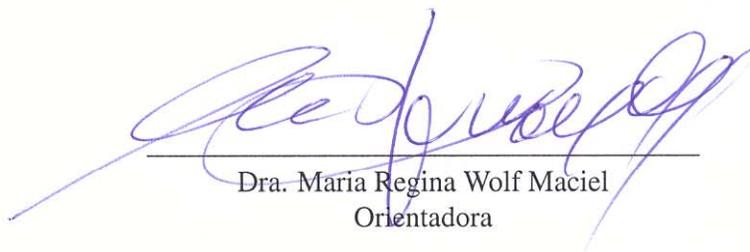


Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro



Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Dra. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora

*Aos meus avós Bernadete e Enedino (in memoriam), aos meus pais,
Rafael, Thiago e Cinthia*

Agradecimentos

À orientadora, Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pelo apoio, incentivo, orientação e sobretudo pela amizade e confiança em mim depositadas. Ao co-orientador Rubens Maciel Filho pelo enorme incentivo.

À Paula Sbaite, por contribuir e agregar os seus conhecimentos técnicos neste trabalho e, principalmente, pelo grande companheirismo e profissionalismo. Ao César Batistella pelas suas contribuições e conhecimento na área.

À Lilian Medina, do CENPES/PDP/TPAP, pelo grande apoio técnico, incentivo e pela grande confiança em mim depositada. Ao Ricardo, também do CENPES/PDP/TPAP, pela grande amizade e apoio técnico durante a vigência desse trabalho.

Aos meus queridos pais, Suely e Rocha, e aos meus irmãos Rafael e Thiago, que sempre acreditaram no meu potencial e me deram suporte para superar todas as etapas e dificuldades durante todo esse período. À Cinthia Sousa por todo o apoio, incentivo, carinho, amor e por tudo que fez para mim desde que nos conhecemos.

A todos os colegas do LDPS/LOPCA da FEQ/UNICAMP pela amizade. Em especial, ao Félix Farias, Felipe Barral, Agremis Guinho, Eduardo Toledo, Viktor Cardenas, Robson Ferreira, Rodrigo Rezende e, é claro, à Mariana Giacomazze.

Ao grande amigo Fábio de Ávila, colega desde os tempos de graduação na UFU, por sua grande prestatividade e companheirismo. Ao Gustavo Priebe, que tive a honra e o privi-

légio de conhecer durante esse período. Ao Marcílio Estefânio, Rômulo José Rodrigues, Guilherme Carvalho, Rodrigo Dias e Bruno Laughton pela eterna amizade.

Aos meus avós Bernadete e Enedino (*in memorian*), pais do meu grande pai, pela alegria, inteligência e vitalidade que sempre tiveram em suas vidas.

À FAPESP e FINEP pelo apoio financeiro.

"O inimigo mais perigoso que você poderá encontrar será sempre você mesmo."

Friedrich Nietzsche.

Resumo

A curva PEV é uma importante ferramenta que define os rendimentos de diversos derivados de petróleo obtidos em função dos seus pontos de ebulição verdadeiros, fornecendo informações importantes para decisões referentes ao controle dos processos de refinarias e sobre a qualidade do petróleo produzido. A curva PEV está bem estabelecida para pontos de ebulição de até 565°C, através de métodos estabelecidos pela ASTM. O emprego de uma metodologia para a caracterização das frações pesadas de petróleo com pontos de ebulição acima de 565°C e o desenvolvimento de um procedimento para a extensão da curva PEV nessa faixa tem, portanto, um impacto decisivo no melhor aproveitamento do óleo cru nacional, já que estes têm uma quantidade expressiva de frações pesadas na sua composição. Para se ter um conjunto de dados da curva PEV mais abrangente para esses petróleos, foi estabelecida uma metodologia para a extensão da curva PEV através da destilação molecular. O objetivo geral deste trabalho foi determinar experimentalmente a extensão da curva PEV de frações pesadas de petróleos nacionais, utilizando o processo de destilação molecular. Desse modo, a extensão da curva PEV foi feita a partir da obtenção dos dados do destilador molecular para dois tipos de petróleos ainda não estudados pelo grupo do LDPS/UNICAMP e, através da correlação DESTMOL, as temperaturas de operação do destilador molecular foram convertidas para os pontos de ebulição verdadeiros correspondentes. Por meio desse processo, as correntes de produto obtidas foram quantificadas e avaliadas através de caracterizações físico-químicas. A metodologia através da destilação molecular atingiu valores de PEV próximos a 700°C, proporcionando, além disso, ganhos consideráveis de destilado, representando grandes avanços na área.

Palavras-chave: Curva PEV, Destilação Molecular, Petróleo, Resíduo de Petróleo.

Abstract

The TBP curve is an important tool that defines the yield of petroleum products in function of its true boiling points, supplying important information for decisions of refinery process control and quality of the produced oil. The TBP curve is well established for true boiling points up to 565°C, through established methods for the American Society and Testing Materials (ASTM). The use of a methodology for the characterization of heavy petroleum fractions with true boiling points above 565°C and the development of a procedure for the extension of TBP curve in this range has, therefore, a decisive impact to the best improvement of national crude oil, since they have an expressive amount of heavy fractions in its composition. To improve this data set of TBP curve for heavy oils, a methodology for the extension of TBP curve was established through the molecular distillation. The general objective of this work was to determine experimentally the extension of TBP curve for national heavy petroleum fractions, using the molecular distillation process. In this manner, the extension of TBP curve was made from the data attainment of molecular distiller for two types of oils not still studied for the LDPS/UNICAMP group and, through the application of DESTMOL correlation, the operating temperatures of the molecular distiller was converted for the corresponding true boiling points. In this process, the product streams were quantified and evaluated through physical-chemical characterizations. The methodology using molecular distillation reached TBP values up to 700°C, providing, so, considerable gain of distilled, representing a notable advance in this area.

Keywords: TBP Curve, Molecular Distillation, Petroleum, Petroleum Residue.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 O Petróleo e Seus Derivados	7
2.1.1 Matérias-Primas	11
2.2 A Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)	13
2.3 Destilação Molecular	17
2.4 Destilação Simulada (SIMDIS)	23
2.5 Planejamento de Experimentos	25
2.6 Conclusões	27
3 Metodologia	28
3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente	28
3.1.1 O Equipamento	28

3.1.2	O Processo de Destilação Molecular de Filme Descendente	34
3.2	Destilador Molecular Centrífugo	35
3.2.1	O Equipamento	35
3.2.2	O Processo de Destilação Molecular Centrífugo	39
3.3	Planejamento Experimental	40
3.3.1	Planejamento Fatorial Completo do Tipo 2^2 com Três Pontos Centrais	41
3.3.2	Planejamento Fatorial de Configuração Axial	46
3.3.3	Variáveis Resposta e Independentes no Processo de Destilação Molecular	50
3.4	Caracterização das Correntes de Produto do Destilador Molecular	52
3.4.1	Resíduos de Petróleo	52
3.4.2	Óleos lubrificantes	55
3.5	Conclusões	57
4	Mapeamento das Condições Operacionais em Óleos Lubrificantes	58
4.1	Destilador Molecular de Filme Descendente	59
4.1.1	Óleo Lubrificante W	59
4.2	Destilador Molecular Centrífugo	68
4.2.1	Óleo Lubrificante W	70
4.2.2	Óleo Lubrificante Z	77
4.3	Conclusões	85

5	Condução dos Planejamentos Experimentais em Resíduos de Petróleo	86
5.1	Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+	87
5.2	Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+	97
5.3	Conclusões	105
6	Extensão da Curva PEV	107
6.1	Introdução	107
6.2	Curvas Obtidas Pelos Pontos da Destilação Molecular	110
6.2.1	Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+	110
6.2.2	Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+	113
6.3	Extensão da Curva PEV	116
6.3.1	Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+	118
6.3.2	Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+	121
6.4	Conclusões	125
7	Caracterização Físico-Química dos Produtos do Processo de Destilação Molecular	127
7.1	Caracterização dos produtos dos Resíduos de Petróleo	127
7.1.1	Método SARA	129
7.1.2	Densidade	131
7.1.3	Análise Elementar	134
7.1.4	Penetração e Ponto de Amolecimento	137

7.1.5	Destilação Simulada (SIMDIS)	140
7.2	Caracterização dos Óleos Lubrificantes	152
7.2.1	Viscosidade Cinemática	153
7.3	Conclusões	154
8	Conclusões Finais e Sugestões Para Trabalhos Futuros	157
	Referências Bibliográficas	161

Lista de Figuras

2.1	Curva PEV convencional de um tipo de petróleo estabelecida pelos métodos ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002)	14
2.2	Destilador molecular de filme descendente. Esquema adaptado em Altgelt e Boduszynski (1994)	19
2.3	Destilador molecular centrífugo. Esquema adaptado em Hickman (1943) .	20
3.1	Destilador molecular de filme descendente em vidro, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)	29
3.2	Foto em detalhe do destilador molecular de filme descendente em vidro .	30
3.3	Esboço do Destilador Molecular de Filme Descendente em vidro, adaptado de Winter (2007)	31
3.4	Foto em detalhe (lado esquerdo) dos carrosséis coletores dos cortes e resíduos do destilador molecular de filme descendente em vidro. No lado direito, detalhe na coleta do destilado	32
3.5	Fotografia do sistema de armadilha (<i>trap</i>), lado esquerdo; e do sistema de bombas em série no lado direito	34
3.6	Fotografia do destilador molecular centrífugo (vista frontal)	36
3.7	Esboço do destilador molecular centrífugo (vista lateral), esquema adaptado de Fregolente (2006)	37

3.8	No lado esquerdo, o tanque de armazenamento; ao lado do tanque, o controlador de temperatura e vazão; e no lado direito o controle de acionamento das bombas de vácuo e leitura da pressão na região do evaporador .	38
3.9	Planejamento fatorial completo do tipo 2^2	43
3.10	Planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais, onde x_1 (ordenada) representa a variável independente 1 e x_2 (abscissa) representa como ilustração a variável independente 2	44
3.11	Planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais, onde x_1 (ordenada) representa a variável independente 1 e x_2 (abscissa) representa como ilustração a variável independente 2	47
3.12	Viscosímetro Cannon-Fenske 200 e aparatos para medição da viscosidade cinemática	56
4.1	Esboço do planejamento fatorial completo 2^2 com três pontos centrais . .	62
4.2	Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas	63
4.3	Gráfico dos dados Preditos vs. Observados	66
4.4	Diagrama de contorno do planejamento fatorial Completo do tipo 2^2 para o óleo lubrificante W	68
4.5	Esboço do planejamento fatorial de configuração axial	71
4.6	Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas	73
4.7	Gráfico dos valores Preditos vs. Observados	76
4.8	Diagrama de contorno do planejamento fatorial de configuração axial para o óleo lubrificante W	77
4.9	Esboço do planejamento fatorial de configuração axial	79

4.10	Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas	80
4.11	Gráfico dos valores Preditos vs. Observados	83
4.12	Diagrama de contorno para o óleo lubrificante Z	84
5.1	Esboço do planejamento fatorial de configuração axial	89
5.2	Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas	91
5.3	Gráfico dos valores Preditos vs. Observados	94
5.4	Diagrama de contorno para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+	95
5.5	Diagrama de superfície para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+	96
5.6	Esboço do planejamento fatorial de configuração axial	99
5.7	Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas	100
5.8	Gráfico dos valores Preditos vs. Observados	103
5.9	Diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+	104
5.10	Diagrama de superfície para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+	105
6.1	Curva PEV convencional do petróleo Lambda	108
6.2	Curva PEV convencional do petróleo Sigma	109
6.3	Curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	113
6.4	Curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	115
6.5	Extensão da curva PEV do petróleo Lambda	121
6.6	Dados do destilador molecular na curva PEV do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	123

6.7	Extensão da curva PEV do petróleo Sigma	125
7.1	SIMDIS (HT-750) do corte 400–499°C proveniente de Lambda 400°C+ .	143
7.2	SIMDIS (HT-750) do corte 400–516°C proveniente de Lambda 400°C+ .	144
7.3	SIMDIS (HT-750) do corte 400–537°C proveniente de Lambda 400°C+ .	144
7.4	SIMDIS (HT-750) do corte 400–563°C proveniente de Lambda 400°C+ .	145
7.5	SIMDIS (HT-750) do corte 400–595°C proveniente de Lambda 400°C+ .	145
7.6	SIMDIS (HT-750) do corte 400–633°C proveniente de Lambda 400°C+ .	146
7.7	SIMDIS (HT-750) do corte 400–678°C proveniente de Lambda 400°C+ .	146
7.8	SIMDIS (HT-750) do corte 400–691°C proveniente de Lambda 400°C+ .	147
7.9	SIMDIS (HT-750) do corte 550–590°C proveniente de Sigma 550°C+ . .	149
7.10	SIMDIS (HT-750) do corte 550–617°C proveniente de Sigma 550°C+ . .	150
7.11	SIMDIS (HT-750) do corte 550–647°C proveniente de Sigma 550°C+ . .	150
7.12	SIMDIS (HT-750) do corte 550–681°C proveniente de Sigma 550°C+ . .	151
7.13	SIMDIS (HT-750) do corte 550–691°C proveniente de Sigma 550°C+ . .	151

Lista de Tabelas

3.1	Faixas das temperaturas no destilador molecular de filme descendente . . .	33
3.2	Planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais. x_1 e x_2 são, respectivamente, as variáveis independentes 1 e 2 e y_i é a variável resposta para a corrida i	45
3.3	Planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais. x_1 e x_2 são, respectivamente, as variáveis independentes 1 e 2 e y_i é a variável resposta para a corrida i	48
4.1	Variáveis fixadas no experimento	60
4.2	Níveis do experimento para o óleo lubrificante W	60
4.3	Planejamento Experimental para o óleo lubrificante W	61
4.4	Efeitos do planejamento fatorial completo 2^2 para o óleo lubrificante W .	63
4.5	Tabela ANOVA para o óleo lubrificante W	64
4.6	Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)	64
4.7	Variáveis fixadas no experimento	69
4.8	Níveis do planejamento experimental para o óleo lubrificante W	70
4.9	Planejamento Experimental para o óleo lubrificante W	70
4.10	Efeitos do planejamento experimental para o óleo lubrificante W	72

4.11	Tabela ANOVA para o Óleo lubrificante W	74
4.12	Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)	74
4.13	Níveis do experimento com o óleo lubrificante Z	78
4.14	Planejamento experimental para o óleo lubrificante Z	78
4.15	Efeitos do planejamento experimental para o óleo lubrificante Z	80
4.16	Tabela ANOVA para o óleo lubrificante Z	81
4.17	Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)	82
5.1	Variáveis fixadas no experimento	87
5.2	Níveis do experimento para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+	88
5.3	Planejamento experimental para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+	89
5.4	Efeitos do planejamento experimental para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+	91
5.5	Tabela ANOVA para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+	92
5.6	Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)	92
5.7	Variáveis fixadas no experimento	97
5.8	Níveis do experimento para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+	97
5.9	Planejamento experimental para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+	98
5.10	Efeitos do planejamento experimental para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+ 100	
5.11	Tabela ANOVA para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+	101
5.12	Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)	101

6.1	Dados da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	111
6.2	Variáveis fixadas na obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	111
6.3	Dados da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	114
6.4	Variáveis fixadas na obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	114
6.5	Dados da curva PEV do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	119
6.6	Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C na curva PEV	120
6.7	Dados da curva PEV do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	122
6.8	Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular na curva PEV	124
7.1	Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	128
7.2	Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	128
7.3	Classificação dos resíduos, em %m/m, oriundos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+ através do método SARA	129
7.4	Classificação dos resíduos, em %m/m, oriundos do resíduo de vácuo Sigma 550°C+ através do método SARA	130
7.5	Densidade dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	132

7.6	Densidade dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	132
7.7	Densidade dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	133
7.8	Densidade dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	133
7.9	Análise elementar dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	135
7.10	Análise elementar dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	135
7.11	Análise elementar dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	136
7.12	Análise elementar dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	136
7.13	Ensaio de penetração e ponto de amolecimento dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+	137
7.14	Dados do SIMDIS por HT-750 dos primeiros cortes derivados do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	141
7.15	Dados do SIMDIS por HT-750 dos últimos cortes provenientes do resíduo atmosférico Lambda 400°C+	142
7.16	Dados do SIMDIS por HT-750 dos cortes oriundos do resíduo de vácuo Sima 550°C+	148
7.17	Viscosidades cinemáticas de algumas amostras do óleo lubrificante Z . . .	153
7.18	Viscosidade cinemática do óleo lubrificante Z	154

1 Introdução

Nos últimos anos, principalmente no Brasil, tem ocorrido uma evolução na qualidade dos produtos derivados de petróleo em função das novas exigências dos clientes no setor. Ao mesmo tempo tem sido intensificada em jazidas nacionais a ocorrência de óleos crus cuja caracterização é rica em frações pesadas, forçando a indústria petrolífera a adequar esses suprimentos, de modo que haja melhorias no processamento de óleos pesados e resíduos (MOTHE; JUNIOR, 2007). Os derivados de petróleo, particularmente no setor de transportes, ainda têm hegemonia e se beneficiam de uma infra-estrutura e comercialização de combustíveis e do próprio porte do mercado mundial, associado a um parque de equipamentos de enormes proporções (TAVARES, 2005).

Para que seja possível abastecer o mercado consumidor, destacando-se evidentemente, a quantidade e também a qualidade desses produtos, é necessário processos que permitam obter comercialmente seus produtos de maneira bastante otimizada, combinada às novas características do óleo cru como matérias-primas. Para atender esta demanda, as refinarias são forçadas a converter parte dos seus resíduos em frações leves. No caso do petróleo brasileiro, necessariamente, a diferença na quantidade e qualidade dos resíduos nas unidades de destilação requer desenvolvimento no sentido de agregar valor a eles e também em atender a demanda acima mencionada.

Portanto, é estratégico o emprego de pesquisas e desenvolvimento que tragam consigo uma melhora no rendimento e qualidade do óleo, a fim de se garantir competitividade e

estimular economicamente a área de refino (MOTHE; JUNIOR, 2007). Sendo assim, o caso de estudo dessa dissertação se insere perfeitamente aqui. Além disso, e de maneira muito importante, é preciso valorar este petróleo com essas novas características. Valorar quer dizer melhor caracterizá-lo e melhor aproveitá-lo, principalmente no que se refere aos seus resíduos.

Desse modo, uma caracterização mais detalhada dos produtos oriundos dessas novas jazidas nacionais ou daquelas com profundidade maior é de fundamental importância para estabelecer melhores estratégias e condições ótimas de processamento no refino, de modo que haja um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo.

Na refinaria, o óleo cru é, basicamente, fracionado em unidades de destilação. As frações mais pesadas provenientes das etapas de destilação são direcionadas em unidades de craqueamento, capazes de quebrar as frações pesadas de petróleo em derivados leves de alto valor agregado como a gasolina e o óleo diesel. Desse modo, torna-se imprescindível adequar as condições operacionais de óleos pesados para otimização dessas etapas na refinaria a fim de atender fundamentalmente à demanda do mercado de derivados de petróleo. Destacando-se o cenário brasileiro de petróleo, a otimização dessas unidades é de grande importância, uma vez que o petróleo nacional se caracteriza por ter, aproximadamente, 30% de frações pesadas no óleo cru (SBAITE, 2005).

Os petróleos são avaliados em termos comerciais e de processamento através da *curva de ponto de ebulição verdadeiro*, mais conhecida como *curva PEV*. Esta curva se trata de uma propriedade importante na caracterização do petróleo, já que a partir dela é possível definir os rendimentos dos diversos derivados e frações de petróleo que são obtidos em função dos seus pontos de ebulição verdadeiros correspondentes, fornecendo-se informações valiosas a respeito do fracionamento do petróleo, facilitando dessa forma a tomada de decisão antes de ser submetido ao processamento na refinaria.

A curva PEV está bem estabelecida para pontos de ebulição até 565°C através de dois métodos convencionais especificados pela *American Society for Testing and Materials*

(ASTM). O primeiro método, que é o ASTM D 2892 (2001), é satisfatório para a destilação de petróleos até 400°C. O segundo método, conhecido como ASTM D 5236 (2002), é realizado a vácuo utilizando-se o produto de fundo da ASTM D 2892 (2001) com pontos de ebulição acima de 400°C. No entanto, esse método permite a destilação desses materiais até a temperatura de ebulição de 565°C.

O desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização das frações pesadas de petróleo e, conseqüentemente, o desenvolvimento de um procedimento para a extensão da curva PEV acima de temperaturas de ebulição de 565°C tem, portanto, um impacto decisivo no melhor aproveitamento do óleo cru nacional, já que estes têm uma quantidade expressiva de frações pesadas na sua composição. A avaliação e a caracterização do petróleo cru também poderia ser facilitada permitindo-se, sobretudo, determinar o seu real valor de mercado.

Para se ter um conjunto de dados mais abrangentes para construção da curva PEV, foi estabelecida uma metodologia para a extensão desta curva através do processo de *destilação molecular*, que é um processo de separação muito utilizado na indústria de química fina e, recentemente, tem sido aplicada em pesquisa e desenvolvimentos na área de petróleo (SBAITE, 2005; WINTER, 2007). Trata-se de uma operação análoga à evaporação e com o importante diferencial de operar em alto vácuo, o que possibilita operação a baixas temperaturas quando comparadas às metodologias convencionais (ASTM). Essas condições de operação são fundamentais para que os materiais termicamente sensíveis possam ter aplicabilidade nesse processo, como é o caso das frações pesadas de petróleo. Como a produção de petróleos nacionais pesados tem aumentado consideravelmente, tornou-se imprescindível desenvolver, aprimorar e aplicar a metodologia de extensão da curva PEV a estes óleos (SBAITE, 2005; WINTER, 2007).

Com isso, o presente trabalho contribui com o aprimoramento dessa metodologia para a caracterização de dois outros tipos de petróleos pesados nacionais utilizando o processo de destilação molecular.

O objetivo geral deste trabalho de dissertação de mestrado é determinar experimentalmente os pontos para a extensão das curvas PEV de frações pesadas de petróleos nacionais utilizando-se o processo de destilação molecular, uma vez que boa parte do petróleo nacional é classificado, hoje, como pesado e extrapesado. Essa metodologia através da destilação molecular faz com que a curva PEV atinja valores próximos a 700°C. É também objetivo utilizar a *correlação DESTMOL* através de dados operacionais do processo que converte a temperatura de operação do destilador molecular para o seu respectivo *ponto de ebulição verdadeiro*. Além de que com isso pode-se estender a curva PEV, a intenção é avaliá-la para duas matérias-primas (resíduos de petróleo) que ainda não foram estudadas pelo nosso grupo de pesquisa.

Os objetivos específicos desta dissertação de mestrado são, portanto:

1. Familiarização com o processo de destilação molecular, incluindo-se experimentos com óleos lubrificantes, para exploração do funcionamento do destilador molecular;
2. Condução dos experimentos com resíduos de petróleo. Essas matérias-primas se referem ao resíduo atmosférico 400°C+ (ponto inicial de ebulição de 400°C) obtido pelo método ASTM D 2892 (2001) para um tipo de petróleo e ao resíduo de vácuo 550°C+, obtido pelo método ASTM D 5236 (2002) para outro tipo de petróleo, fornecidos pelo CENPES/PDP/TPAP¹. Os experimentos com esses resíduos de petróleo são realizados no destilador molecular, e este gera dois produtos: *cortes* (correntes de destilado) e *resíduos*. Os cortes deste processo têm uma importância enorme para a valoração de petróleos pesados e só é possível através do processo de destilação molecular. A corrente de resíduo, por sua vez, tem extrema importância para a valoração do cimento asfáltico de petróleo;
3. Obtenção de pontos da curva PEV e sua extensão a partir dos dados operacionais obtidos no item 2;

¹CENPES, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo; PDP, Pesquisa e Desenvolvimento de Produção; TPAP, Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos.

4. Caracterização dos grupos de aromáticos presentes na corrente de resíduo do destilador molecular, a partir dos produtos obtidos no item 2. Isto é feito por meio da cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama (TLC-FID), mais conhecido como *método SARA*;
5. Baseado na caracterização feita no item 4, estudos serão realizados no sentido de classificar os resíduos da destilação molecular para obter os cimentos asfálticos de petróleo.

Os objetivos deste trabalho de dissertação são contribuições de caráter científico e tecnológico para a indústria petrolífera brasileira.

Dentro de todo esse contexto, o conteúdo dessa dissertação de mestrado foi dividido em oito capítulos.

O Capítulo 2 expõe a revisão bibliográfica. Esse capítulo descreve trabalhos anteriores na literatura que colaboraram para a concretização deste trabalho e esclarece conceitos fundamentais e relevantes para que o leitor tenha um maior entendimento de todo o conteúdo abordado na presente dissertação, nos quais podem ser citados o petróleo e seus derivados, o processo de destilação molecular, a curva PEV e as técnicas analíticas para a caracterização do petróleo.

O Capítulo 3 exhibe a metodologia empregada e se refere à descrição dos equipamentos e os procedimentos experimentais envolvidos e abordados neste trabalho.

Nos Capítulos 4 e 5, são apresentados os resultados e discussões referentes à condução dos experimentos de todas as matérias-primas estudadas através da técnica estatística dos planejamentos experimentais.

O Capítulo 6 mostra resultados inéditos da extensão da curva PEV dos dois tipos de resíduo de petróleo que nunca foram antes estudados na literatura.

O Capítulo 7 evidencia a caracterização das amostras obtidas a partir das correntes de

produto do destilador molecular dos resíduos de petróleo estudados. Além disso, descreve a potencialidade dos resíduos obtidos no destilador molecular como cimentos asfálticos de petróleo.

A conclusão final e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 8.

2 *Revisão Bibliográfica*

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica desta dissertação de mestrado. Trabalhos anteriores na literatura que colaboraram para a concretização deste trabalho são apresentados. Além disso, conceitos relevantes acerca do petróleo, seus derivados e as matérias-primas envolvidas, como também o processo de destilação molecular e a curva de pontos de ebulição verdadeiros são abordados.

2.1 **O Petróleo e Seus Derivados**

O petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos de ocorrência natural que consiste, predominantemente, de átomos de hidrogênio e carbono, chamados de hidrocarbonetos, e em quantidades menores de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos. Além disso, não é considerada uma substância homogênea e suas características variam de acordo com o campo produtor. Os componentes mais viscosos e pesados correspondem a moléculas contendo grande número de átomos de carbono, enquanto que os componentes mais leves e voláteis apresentam número menor de átomos de carbono, formando cadeias menos longas (NELSON, 1969; ZÍLIO; PINTO, 2002; FARAH, 2006).

As propriedades físicas dos petróleos podem variar, principalmente de acordo com o tipo predominante de hidrocarbonetos presentes. Apesar de possuírem diferentes caracte-

rísticas físicas como, por exemplo, óleos fluidos e ricos em frações leves até óleos muito viscosos e ricos em frações pesadas, a sua composição química apresenta pouca variação (GARY, 1994; FARAH, 2006).

Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje tem-se como certa a sua origem orgânica (CEPETRO, 2008), sendo composta majoritariamente por séries de hidrocarbonetos, que são classificados (NELSON, 1969; GERDING, 1995) em:

Saturados: As moléculas contêm quantidade de átomos de hidrogênio suficiente para saturar os átomos de carbono, ou seja, têm o número máximo de hidrogênios na cadeia;

Insaturados: As moléculas não contêm quantidade suficiente de átomos de hidrogênio para saturar os átomos de carbono.

Os hidrocarbonetos *saturados* podem ser divididos ainda em:

Parafínicos: As cadeias de átomos são retilíneas com ligações simples. Quimicamente, são compostos bem estáveis. O grupo de parafinas é bem grande, variando desde um até mais de noventa átomos de carbono na cadeia. Alguns exemplos de parafínicos são etano, pentano e hexano;

Naftênicos: As moléculas apresentam cadeias cíclicas com ligações simples. Os naftênicos são quimicamente estáveis e suas propriedades são similares às parafinas. Exemplos de naftênicos são ciclobutano e ciclopentano.

Os hidrocarbonetos *insaturados* se dividem em:

Aromáticos: As cadeias são fechadas, apresentando ligações simples e duplas de forma alternada, ou seja, possui um núcleo benzênico. São quimicamente ativos e particularmente susceptíveis a oxidação. Alguns exemplos de aromáticos são benzeno e tolueno;

Olefinas: Apresentam cadeias retilíneas com ligação dupla. São quimicamente instáveis e largamente utilizadas como matérias-primas na indústria petroquímica. Exemplos de olefinas são etileno e propileno;

Diolefinas: As moléculas contêm cadeias retilíneas e são diferentes das olefinas por apresentarem duas ligações duplas;

Acetilênicos: Apresentam cadeias retilíneas com tripla ligação. Alguns exemplos de acetilênicos são etino e propino.

Além dos hidrocarbonetos, o petróleo contém resinas e asfaltenos, que são componentes formados predominantemente por componentes policíclicos com elevada massa molar e, em menor proporção, grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Os asfaltenos são insolúveis em parafínicos leves e, assim, precipitam-se com n-hexano. As resinas são moléculas de estrutura semelhante aos asfaltenos apresentando menor polaridade e massa molar (RAMOS, 2001; ZÍLIO; PINTO, 2002).

O petróleo tem poucas aplicações no seu estado bruto, servindo-se praticamente como óleo combustível. Para que o potencial de aplicação do óleo cru seja aproveitado ao máximo, bem como sua utilização como fonte de matérias-primas, ele deve ser submetido a uma série de transformações físico-químicas (processo de refino), a fim de desdobrar-se nos seus inúmeros derivados. O refino de petróleo permite acesso aos mercados, uma vez que possibilita a transformação de petróleo bruto em derivados largamente usados em diversos setores da economia (MARIANO, 2001; TAVARES, 2005).

Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas e processá-las industrialmente, transformando-as em produtos comercializáveis. O objetivo das operações na refinaria basicamente consiste em conhecer a composição do óleo cru para refiná-lo, pois são variáveis a constituição e o aspecto do petróleo bruto, de acordo com a formação geológica do campo de onde é extraído. Nem todos os derivados podem ser produzidos com

qualidade, direta e economicamente de qualquer tipo de petróleo assim como não existe uma técnica única de refino adaptável a qualquer tipo de óleo bruto (TAVARES, 2005).

Os produtos de petróleo são constituídos pelas chamadas frações de petróleo, obtidas a partir dos diversos processos de refino de diferentes tipos de óleo cru. Em um produto de um determinado tipo de petróleo podem estar presentes uma ou mais frações de diferentes processos de refino. Dessa forma, numerosos são os processos de refino utilizados na produção de derivados de petróleo. Aqui é abordado apenas aquele considerado de maior importância neste trabalho.

O processamento de petróleo se inicia, basicamente, com as *destilações atmosférica e a vácuo*, de onde se obtém as frações básicas de refino. Estas frações podem compor diretamente um produto de petróleo ou servir de carga para outros processos, como o *craqueamento*. A destilação de petróleo é um processo físico de transferência de matéria que separa os constituintes de acordo com seus pontos de ebulição.

Em linhas gerais, a unidade de destilação atmosférica separa frações de petróleo com pontos de ebulição verdadeiros até 400°C. Os materiais são separados por diferença de pontos de ebulição ao longo da coluna. São extraídos, nessa unidade de destilação atmosférica, gases combustíveis, GLP (gases liquefeitos de petróleo), gasolina, nafta, querosene e óleo diesel através de cortes definidos entre pontos de ebulição verdadeiros até 400°C. Os materiais que não são separados até 400°C são direcionados para o fundo da coluna, gerando um produto chamado *resíduo atmosférico*.

O resíduo atmosférico é direcionado como carga de alimentação para a unidade de destilação a vácuo, com o propósito de separar frações de hidrocarbonetos pesados na faixa de 400°C até 565°C. A destilação a vácuo pode atender, basicamente, a dois tipos de configuração, podendo ser adotadas de acordo com a demanda de mercado e as características do resíduo atmosférico. Dessa forma, tem-se a configuração para combustíveis e para óleos lubrificantes. Esta última configuração visa a produção de *óleos lubrificantes* especificados sob condições mais rigorosas de processamento, pois requer um grau de

fracionamento mais específico entre os cortes. A configuração para combustíveis visa a produção de cortes na faixa do combustível gasóleo, que posteriormente é submetido como carga de alimentação em unidades de craqueamento para produção de frações leves como gasolina, GLP e outros. Em ambas as configurações, existe uma corrente de saída no fundo da unidade de destilação a vácuo cujos materiais ali presentes têm pontos de ebulição verdadeiros acima de 565°C. Essa corrente é chamada de *resíduo de vácuo*.

Após o fracionamento do petróleo, a distribuição das frações de hidrocarbonetos no petróleo bruto é o que determina a sua qualidade, ou seja, petróleos ricos em componentes mais leves são mais caros por causa da demanda atual de mercado, apresentam elevado grau de recuperação, com poucas perdas representadas pelas frações pesadas (estas de menor valor comercial), além de serem mais facilmente processados, reduzindo-se, assim, esforços com equipamentos e consumo de energia.

2.1.1 Matérias-Primas

Nessa dissertação, dois tipos de petróleo foram estudados. Para sigilo do fornecedor dessas matérias-primas (CENPES/PDP/TPAP), os dois tipos de petróleo foram chamados de *Lambda* e *Sigma*. No entanto, estes petróleos estudados não se tratam de óleos crus, e sim, de dois resíduos de petróleo.

O CENPES/PDP/TPAP obteve ambos os resíduos de petróleo através de duas unidades piloto de destilação. A primeira unidade piloto, processada em batelada com quinze pratos teóricos, utiliza o método ASTM D 2892 (2001) para obter cortes e resíduos até 400°C. O *resíduo atmosférico Lambda 400°C+*, que corresponde a uma das matérias-primas utilizadas no processo de destilação molecular, é obtido através do método ASTM D 2892 (2001) como produto de fundo dessa unidade piloto de destilação. A nomenclatura dos resíduos de petróleo vem acompanhada com o símbolo + (lê-se *mais*), indicando que somente hidrocarbonetos pesados com pontos de ebulição verdadeiros acima de 400°C estão ali presentes.

A segunda unidade piloto de destilação, também processada em batelada, é operada a vácuo e utiliza o método ASTM D 5236 (2002) para se produzir cortes e resíduos de 400°C até 565°C. Com relação ao petróleo Sigma, utilizou-se primeiramente o método ASTM D 2892 (2001) para se obter o resíduo atmosférico 400°C+ como carga de alimentação para o método ASTM D 5236 (2002) na unidade piloto de destilação a vácuo. Deste, foi obtido como produto de fundo o *resíduo de vácuo Sigma 550°C+*, cujos derivados de petróleo ali presentes se encontram com pontos de ebulição verdadeiros acima de 550°C.

Portanto, foram utilizados os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+ como matérias-primas para o processo de destilação molecular.

Além dos dois resíduos de petróleo, foram investigados dois tipos de óleos lubrificantes nacionais especificados pela PETROBRAS com viscosidades diferentes, fornecidos pelo CENPES/PDP/TPAP. Por sigilo do fabricante, definiu-se os óleos lubrificantes por W e Z.

Realizaram-se os experimentos na etapa exploratória e de familiarização do equipamento com óleos lubrificantes por se tratarem de materiais menos viscosos que os resíduos de petróleo, facilitando-se o seu manuseio nos equipamentos. Os óleos lubrificantes, portanto, são materiais importantes para desenvolver habilidades operacionais no sistema.

Os óleos lubrificantes são derivados do petróleo, constituídos basicamente por hidrocarbonetos de enorme complexidade; o óleo de base contém misturas variáveis de naftênicos e aromáticos com números de carbono entre 15 e 50. Esses hidrocarbonetos também contêm alguns traços metálicos e pequenas quantidades de heteroátomos, como enxofre, vanádio e ferro. Componentes desse óleo produzido a partir de unidades de destilação a vácuo possuem ponto de ebulição na faixa de 300–600°C (CERQUEIRA, 2004; SBAITE, 2005; NETO, 2005).

Óleos lubrificantes básicos são obtidos no refino de determinados tipos de petróleo, pois a composição química dos óleos lubrificantes depende do petróleo bruto que os ori-

ginou. A formulação dos lubrificantes é feita através de uma combinação de óleos básicos e aditivos, estudada e definida para garantir um nível de exigência adequado para sua utilização comercial (CERQUEIRA, 2004; NETO, 2005).

A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra. São usados comumente para dissipar os calores gerados pelo atrito, separar as superfícies em movimento e controlar o desgaste corrosivo (ANP, 2007).

Uma das características mais importantes de um óleo lubrificante é sua viscosidade. Quanto maior a viscosidade de um óleo, menor é a variação da viscosidade com a temperatura. Óleos lubrificantes são definidos como leves ou pesados de acordo com suas viscosidades cinemáticas a 40°C e massa molar (SBAITE et al., 2003).

2.2 A Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)

A determinação da curva PEV para petróleo é uma importante ferramenta utilizada para decisões referentes ao controle dos processos de refinarias e sobre a qualidade do petróleo produzido e comprado por empresas petrolíferas de todo o mundo. Pequenas variações na PEV podem ter um significativo impacto nos controles de processos e especialmente na rentabilidade (valoração) do óleo. Conseqüentemente, é muito importante para a indústria do petróleo a utilização de métodos seguros e confiáveis capazes de fornecer curvas PEV exatas e precisas.

A curva PEV está bem definida para pontos de ebulição verdadeiros de até 565°C por métodos convencionais da *American Society for Testing and Materials*. Dois métodos especificados pela ASTM determinam a distribuição do ponto de ebulição de óleos crus. O primeiro método – ASTM D 2892 (2001) – é satisfatório para a destilação até 400°C. De acordo com essa metodologia, trabalha-se com pressões de 760 mmHg, 100 mmHg e 2 mmHg para se obter os cortes necessários até o ponto de ebulição verdadeiro (PEV) de

400°C. O segundo método – ASTM D 5236 (2002) – é efetuado a vácuo da ordem de 0,1 mmHg utilizando-se o resíduo atmosférico 400°C+ da ASTM D 2892 (2001). O método ASTM D 5236 (2002) é usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C. No entanto, esse método permite a destilação desses materiais até pontos de ebulição verdadeiros de 565°C (ROUSSIS; FITZGERALD, 2000).

Em função das ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002), são construídas as curvas PEV convencionais, como pode ser exemplificado na Figura 2.1.

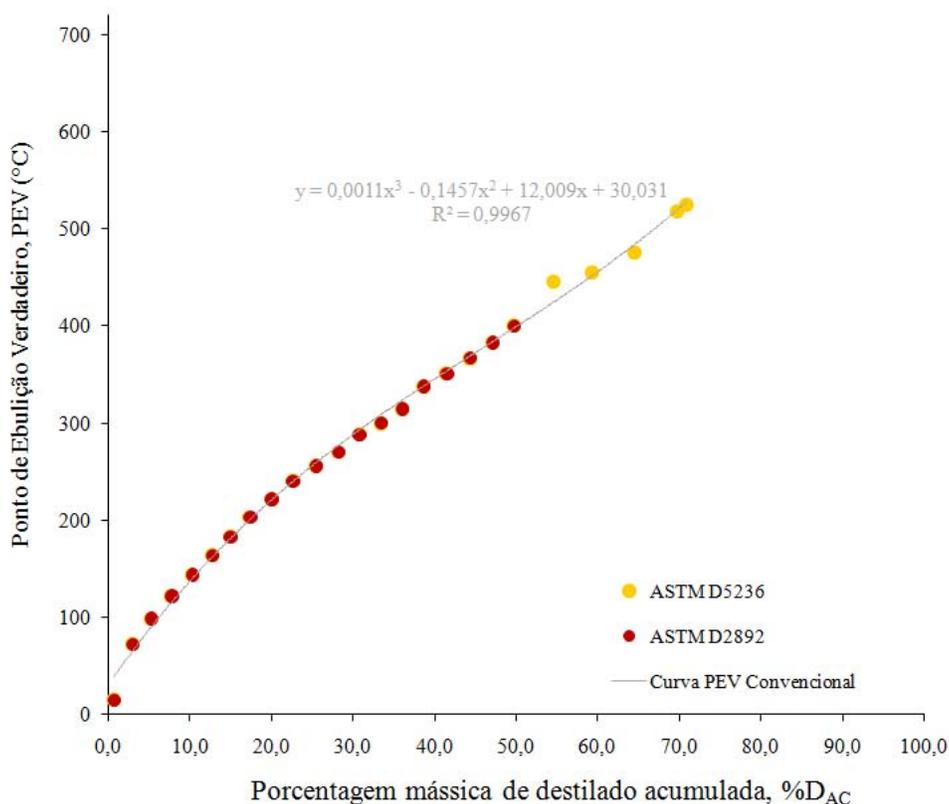


Figura 2.1: Curva PEV convencional de um tipo de petróleo estabelecida pelos métodos ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002)

A curva PEV estabelece o ponto de ebulição verdadeiro em função da *porcentagem*

mássica de destilado acumulada ($%D_{AC}$). O ponto de ebulição verdadeiro, chamado ao longo deste trabalho de *PEV*, se refere à temperatura de ebulição corrigida à pressão atmosférica quando a unidade de separação é operada a pressões menores, já que o petróleo, quando atinge temperaturas muito elevadas, pode sofrer craqueamento térmico por se tratar de um material termicamente sensível. Convencionalmente, o ponto de ebulição verdadeiro é exposto na curva PEV na ordenada, como mostra a Figura 2.1.

Numa determinada *PEV*, são separados os *cortes* (que foram destilados) dos materiais que não foram destilados – chamados de *resíduos* – àquela temperatura. A curva PEV, na verdade, estabelece uma distribuição mássica dos materiais que foram destilados e acumulados numa determinada *PEV*. Se for projetado, na Figura 2.1, um ponto com uma determinada *PEV*, quer dizer que naquela temperatura de ebulição já se conseguiu acumular em massa uma determinada quantidade de destilado. Essa quantidade de destilado acumulada em massa se trata, portanto, da porcentagem mássica acumulada de destilado ($%D_{AC}$). Na ilustração da Figura 2.1, a curva PEV descreve exatamente a contribuição do método ASTM D 2892 (2001) para o ponto de ebulição verdadeiro de derivados de petróleo até 400°C (pontos em vermelho), e o método ASTM D 5236 (2002) entre 400°C e 550°C (pontos em amarelo).

No presente trabalho, foi empregada a distribuição acumulada de destilado mássica, e não volumétrica, uma vez que a metodologia de extensão da curva PEV por destilação molecular é estabelecida usualmente em função da massa obtida nos seus produtos. Além disso, o CENPES/PDP/TPAP forneceu as curvas PEV convencionais de Lambda e Sigma, em função da porcentagem mássica de destilado acumulada.

Em metodologias convencionais se consegue valores com pontos de ebulição verdadeiros de até no máximo 565°C. O CENPES/PDP/TPAP forneceu, nesse trabalho em específico, um resíduo cujo valor máximo conseguido foi de 550°C, e se tratou do resíduo de vácuo Sigma 550°C+. Por causa disso, é evidenciada a grande dificuldade que se tem em fracionar petróleos cujas faixas de ebulição estão acima desses valores sem promover

o craqueamento térmico do petróleo em questão.

Em virtude da possibilidade de explorar essa região da curva PEV e, conseqüentemente, ter um conjunto de dados mais abrangente para petróleos pesados, foi estabelecida uma metodologia para a extensão da curva PEV (BATISTELLA et al., 2005; SBAITE, 2005), através de destilação molecular. Em Batistella (1999) pode ser verificada a robustez deste método, uma vez que se trata de um processo que apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura menores que seriam conduzidas em processos convencionais, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevada massa molar e termicamente sensíveis (LUTISAN; CVENGROS, 1995). No caso do petróleo, é possível evitar-se o craqueamento térmico permitindo-se que essa metodologia seja empregada para a extensão da curva PEV.

Segundo Batistella et al. (2005) e Sbaite (2005), um conjunto de dados de vários tipos de petróleo foram determinados experimentalmente em (SBAITE, 2005), através do processo de destilação molecular e, através desses dados, uma nova correlação foi apresentada (Equação 2.1) como DESTMOL

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \cdot T + 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (2.1)$$

onde *PEV* significa ponto de ebulição verdadeiro, em °C e *T* é a temperatura de operação do destilador molecular, em °C, que se refere à temperatura de operação na região de evaporação dentro do destilador molecular.

A correlação *DESTMOL*, como foi definida, permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em pontos de ebulição verdadeiros, que são os dados que se utilizam nas curvas PEV convencionais.

A extensão da curva PEV a partir da correlação *DESTMOL* atingiu valores próximos a 700°C, de acordo com Batistella et al. (2005) e Sbaite (2005), apresentando continuidade e substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelos

métodos ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002). Naturalmente, a expressão foi desenvolvida para um determinado conjunto de petróleos, inicialmente exposto no trabalho de Sbaite (2005) e posteriormente em Winter (2007). Com um universo maior de dados, como é o objetivo deste trabalho de mestrado, a correlação DESTMOL poderá ser avaliada e, se for o caso, ajustada para se adequar a todo o universo de petróleos, considerando-se a extensão para valores de PEV próximos e superiores a 700°C, como já se mencionou acima.

2.3 Destilação Molecular

A destilação molecular é uma operação de separação não convencional de transferência de massa difusional que foi desenvolvida para promover a separação de misturas líquidas homogêneas de baixa volatilidade, elevada massa molar e sensibilidade térmica. Também conhecida na literatura como destilação *short path* (BODUSZYNSKI, 1987), a destilação molecular tem a vantagem de promover a separação de produtos termicamente sensíveis e de baixa volatilidade, pois opera a alto vácuo e, conseqüentemente, temperaturas menores que aquelas que seriam conduzidas em outras operações de separação (LUTISAN; CVENGROS, 1995). Em unidades de evaporação e destilação convencionais, esses materiais termicamente sensíveis envolvidos na separação podem sofrer degradação devido à instabilidade térmica e até mesmo pelo emprego de elevadas temperaturas na operação do equipamento (BATISTELLA, 1996).

O *design* do destilador molecular é bem diferente de colunas de destilação e unidades de evaporação convencionais. Nas unidades de destilação, o vapor é gerado no fundo da coluna e sua taxa depende diretamente do calor cedido ao refulvedor através das utilidades. O vapor, conseqüentemente, entra em equilíbrio termodinâmico com o seio do líquido em cada estágio de equilíbrio. Já em processos de evaporação, o vapor é formado na própria superfície do líquido que se encontra em uma condição termodinâmica abaixo do seu ponto de bolha. A taxa de vapor formada é função da temperatura do líquido e das condições do

vapor acima da superfície (BATISTELLA, 1999).

A destilação molecular se trata um tipo particular de evaporação, pois o vapor também é formado a partir da superfície do líquido do evaporador, com o diferencial de operar em alto vácuo.

Pelo fato de se trabalhar com pressões bastante reduzidas, as moléculas mais voláteis que escapam da superfície do líquido no evaporador praticamente não retornam e a taxa de evaporação é máxima. Por causa disso, a destilação molecular é considerada um processo eficiente de não-equilíbrio a baixas pressões, pois a taxa das moléculas evaporadas que escapam a superfície do líquido atingem a região de condensação facilmente, já que o efeito do vapor gerado pelo líquido formado dentro do evaporador não influencia a taxa de evaporação das moléculas pelo fato dessas encontrarem um percurso praticamente desobstruído (BATISTELLA, 1999 apud HICKMAN, 1943).

Neste processo, a matéria-prima é alimentada e distribuída de forma homogênea numa região de evaporação – chamada de *evaporador* – e esta é dotada de um *condensador* interno. O evaporador dispõe de fonte de calor necessária para que as moléculas ali presentes se volatilizem e migrem para o condensador interno. O alto vácuo favorece a transferência de massa das moléculas evaporadas do evaporador e a distância que as moléculas percorrem entre essas regiões deve ser menor que o *livre percurso médio* das moléculas evaporadas (PERRY; CHILTON, 1980; LUTISAN; CVENGROS, 1995). O livre percurso médio é definido como a média das distâncias percorridas em linha reta por uma molécula sem que haja colisão. Ou seja, diz respeito à distância percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas (MARTINS, 2006 apud HOLLÓ et al., 1971).

O processo de destilação molecular, para operar com eficiência, exige que o filme líquido superficial formado pela matéria-prima seja sempre renovado na região onde ocorre a evaporação (BATISTELLA, 1996; FREGOLENTE, 2006). Para isso, a permanente renovação do filme no evaporador se dá através de dois tipos de forças: gravitacional e centrífuga. Devido a essa característica, o destilador molecular é classificado em dois mo-

delos: o *destilador molecular de filme descendente* e o *destilador molecular centrífugo*.

No primeiro modelo (Figura 2.2), o filme é formado e renovado no evaporador devido à força gravitacional. O escoamento do filme é descendente, já que a configuração deste modelo se encontra na posição vertical. No destilador molecular centrífugo (Figura 2.3), uma película muito fina é formada através do espalhamento de um filme mecânico sobre a superfície do evaporador, que possui geometria cônica. Desse modo, o filme é formado, distribuído e renovado mediante força centrífuga, diferentemente da força gravitacional aplicada no destilador molecular de filme descendente. No entanto, ambos os modelos têm como princípio de separação o alto vácuo e a formação de um filme líquido sobre a superfície do evaporador (FREGOLENTE, 2006).

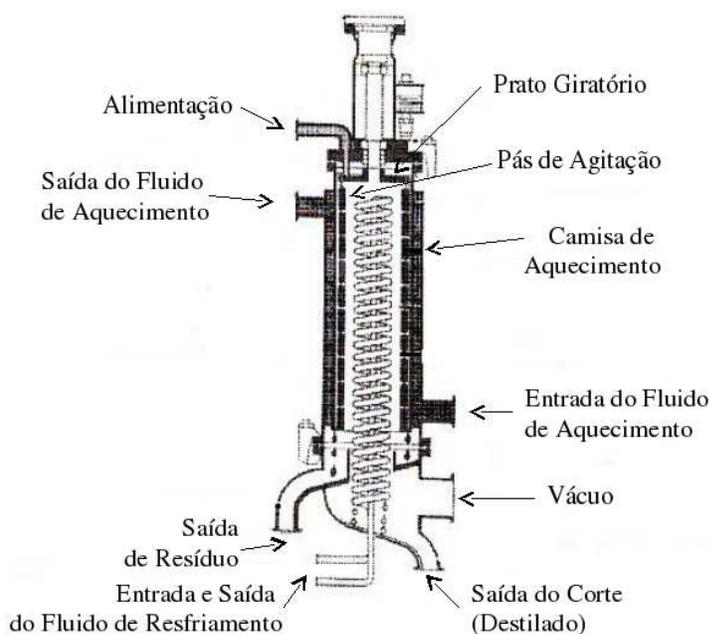


Figura 2.2: Destilador molecular de filme descendente. Esquema adaptado em Altgelt e Boduszynski (1994)

A destilação molecular também se caracteriza por apresentar tempos de residência

bastante curtos durante a separação, devido à permanente renovação de um fino filme líquido e homogêneo formado na região de evaporação no destilador molecular. O tempo de residência curto favorece a separação de produtos termicamente sensíveis, pois sob essas condições a decomposição térmica é negligenciada (SBAITE, 2006).

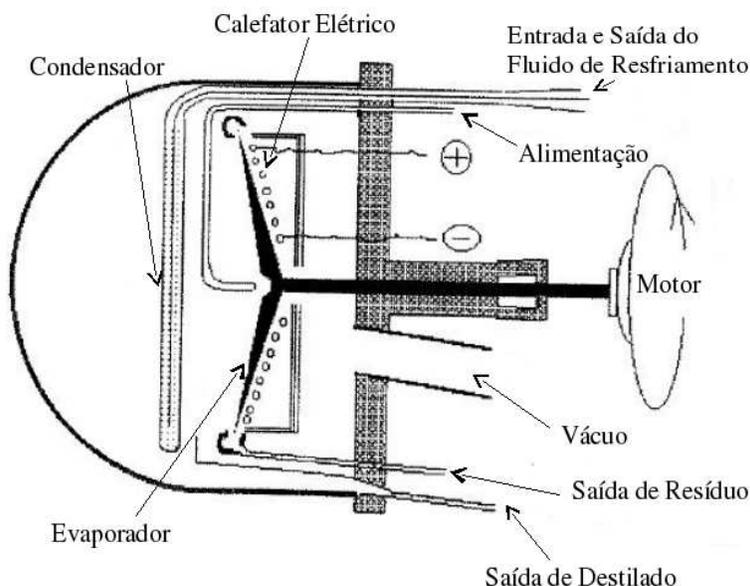


Figura 2.3: Destilador molecular centrífugo. Esquema adaptado em Hickman (1943)

Devido às suas características intrínsecas, tais como alto vácuo, baixos tempos de residência e temperaturas reduzidas quando comparadas a processos convencionais, o processo de destilação molecular encontra bastante utilidade a separação de produtos termicamente sensíveis, elevada massa molar e baixa volatilidade e tem sido muito empregado na separação de materiais como nas indústrias de química fina e, recentemente, em frações pesadas de petróleo.

Na literatura, existem trabalhos em destilação molecular desde o início do século XX. O primeiro trabalho foi reportado por Langmuir (1913). Nele, a primeira predição da taxa de evaporação em alto vácuo foi estabelecida.

As primeiras aplicações na destilação molecular em laboratório ocorreram a partir da década de 20, com os trabalhos de separação de isótopos de mercúrio (BATISTELLA, 1999 apud BRONSTED; HEVESY, 1920) e purificação de óleos de Apiezon (BATISTELLA, 1996 apud BURCH, 1928), um tipo de resíduo de petróleo não destilável, com elevada massa molar.

Na década de 30, Hickman (1936) descreve o seu trabalho introdutório para identificação de vitaminas a partir do óleo de peixe, pelo processo de destilação molecular.

As primeiras unidades industriais de destiladores moleculares foram desenvolvidas na década de 40 (HICKMAN, 1943). Dois tipos de destiladores foram projetados: o de filme descendente com pás de agitação e o centrífugo.

Na década de 60, Helm e Petersen (1968) expuseram o uso do destilador molecular para fracionamento de um tipo de asfalto da califórnia e, posteriormente, caracterização dos seus respectivos produtos. No entanto, nesse trabalho, o máximo valor de temperatura de operação do destilador molecular atingido foi de 275°C, trabalhando com uma pressão de 0,0001 mmHg. Em um dos poucos trabalhos disponíveis na literatura aberta, Thomas (1964) apresentou a aplicação de dois tipos de óleos lubrificantes em um destilador molecular centrífugo.

Na década de 70, as principais aplicações da destilação molecular foram abordadas detalhadamente em Holló et al. (1971), principalmente na área de química fina. Maa e Tsay (1973) estudaram a eficiência de separação do destilador molecular, levando-se em consideração aspectos como a não idealidade da mistura líquida e o resfriamento da superfície de evaporação.

Perry e Chilton (1980) descreveram a descrição geral do processo de destilação molecular. Neste trabalho encontram-se diversas aplicações da destilação molecular em diversas áreas desenvolvidas e vários aspectos teóricos do equipamento foram abordados.

Na década de 80, Ferron (1986) descreveu o processo de evaporação e condensação

em alto vácuo utilizando-se uma aproximação pela equação de Boltzmann. Ele apresentou no seu trabalho a dinâmica de evaporação pelo método dos momentos, corrigindo-se inicialmente a idealidade da taxa de vapor apresentada por Langmuir (1913). Esse trabalho foi precursor de vários outros quanto à modelagem matemática do processo de destilação molecular.

Bhandarkar e Ferron (1988) descreveram a modelagem de todos os fenômenos de transferência pela técnica de diferenças finitas na região onde se encontra o filme líquido do evaporador para sistemas binários. Já na década de 90 e dando continuidade aos seus trabalhos, Bhandarkar e Ferron (1991) apresentaram a simulação do fluxo de vapor no processo de destilação molecular utilizando o método de Monte Carlo.

Batistella e Wolf-Maciel (1996) desenvolveram uma modelagem e uma simulação rigorosa para o destilador molecular centrífugo e para o de filme descendente, além de comparar o desempenho de cada um.

Dentre às aplicações na década de 90, destacaram-se Lanzani et al. (1994), na separação de colesterol a partir de manteiga; Batistella e Wolf-Maciel (1998) apresentaram o desempenho dos destiladores moleculares centrífugo e de filme descendente para a concentração de carotenos do óleo de palma e Cvengros et al. (1999) expuseram a purificação de vitamina K_1 também pelo processo de destilação molecular.

Trabalhos pioneiros de destilação molecular na área de petróleo surgiram, recentemente, no Brasil. Em Winter et al. (2005) e Sbaite et al. (2005a), foram apresentados os cortes e os resíduos obtidos por destilação molecular para alguns tipos de resíduo de petróleo nacional. Os cortes foram utilizados para a extensão da curva PEV. As correntes de resíduos foram usadas nas caracterizações por penetração, viscosidade e ponto de amolecimento com o intuito de avaliar o potencial que o processo de destilação molecular tem para se obter novas rotas de cimento asfáltico de petróleo.

Em Sbaite et al. (2005b), foi apresentada a extensão da curva PEV usando uma corre-

lação via ASTM D 1160 (2002). Batistella et al. (2005), e em seguida Sbaite (2006), apresentaram uma nova correlação – chamada de DESTMOL – e esta converte a temperatura de operação do destilador molecular para a de ebulição verdadeira na curva PEV. Essa correlação foi obtida através de dados experimentais de vários tipos de petróleo, descritos em Sbaite (2005).

Em Maciel et al. (2006), foram descritos os planejamentos experimentais de dois tipos de petróleo no destilador molecular de filme descendente e, em cada tipo de petróleo, os experimentos foram conduzidos para dois resíduos de petróleo. Em cada experimento, a temperatura do destilador molecular foi a variável que mais afetou a quantidade de destilado obtida. Winter et al. (2006) também descreve o planejamento experimental para um tipo de petróleo nacional, além de discorrer a caracterização dos produtos obtidos em destilação molecular por osmometria de pressão de vapor. Winter et al. (2007) faz um comparativo entre a ASTM D 1160 (2002) e a correlação DESTMOL utilizando o destilador molecular de filme descendente para um tipo de petróleo e verifica a robustez desta última.

2.4 Destilação Simulada (SIMDIS)

Uma alternativa para os métodos convencionais de destilação, iniciada a partir da década de sessenta, foi o advento da *destilação simulada* (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994; FERREIRA; AQUINO, 2005). Como o próprio nome diz, essa técnica se diferencia do processo de destilação convencional por se tratar de uma destilação simulada (SIMDIS) obtida por cromatografia gasosa. A metodologia de destilação simulada tem sido empregada na indústria de petróleo e começou a fornecer informações confiáveis a respeito das distribuições dos pontos de ebulição de óleos crus e seus derivados. Dentre as vantagens desse método, destacam-se tempos curtos de obtenção das análises, reprodutibilidade das amostras, necessidade de pequenas quantidades de amostras e principalmente o alto nível de automação no processo (FERREIRA; AQUINO, 2005).

A metodologia utilizando a destilação simulada por cromatografia gasosa teve o seu primeiro método ASTM empregado no ano de 1973 para frações de petróleo até valores de 540°C (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994). De acordo com Roussis e Fitzgerald (2000) e Altgelt e Boduszynski (1994), o método de destilação simulada por cromatografia gasosa se baseia numa relação linear entre os pontos de ebulição de hidrocarbonetos e o número de vezes que estes eluem em colunas apolares de cromatografia gasosa.

Recentemente, os esforços na destilação simulada (SIMDIS) têm sido direcionados para o desenvolvimento de distribuições de ponto de ebulição verdadeiros acima de 540–565°C, já que o máximo valor atingido pela ASTM D 2887 (2001) e pelas unidades de destilação convencionais (ASTM D 2892, 2001; ASTM D 5236, 2002) atingem, respectivamente, essas faixas de temperatura à pressão atmosférica. Inicialmente, algumas técnicas foram desenvolvidas (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994), como a análise termogravimétrica a vácuo (cuja sigla é VTGA, originada do inglês *vacuum thermal gravimetric analysis*) e a cromatografia por fluido supercrítico (SFC), cuja sigla também está em inglês (*supercritical fluid chromatography*). No entanto, o SIMDIS VTGA fornece valores inferiores ao que seriam amostrados em unidades de destilação a vácuo. Já o SIMDIS SFC produz bons resultados, exceto no final da faixa de distribuição dos pontos de ebulição em torno de 750°C (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994).

Em Roussis e Fitzgerald (2000), foi introduzida a destilação simulada por cromatografia gasosa utilizando-se o espectrômetro de massa como detector para frações de petróleo. Com esse método, consegue-se determinar faixas de pontos de ebulição bastante elevadas. Além disso, destilação simulada por cromatografia gasosa por espectrometria de massa permite informações detalhadas a respeito da composição química dos óleos crus e derivados.

Atualmente, utilizam-se vários métodos através da técnica da destilação simulada por cromatografia gasosa, e cada um depende da finalidade com que se pretende realizar a simulação e do tipo de amostragem: o método ASTM D 2887 (2001) para frações de pe-

tróleo até 540°C, citado anteriormente; o ASTM D 3710 (1995) para frações de gasolina; o método ASTM D 5307 (1997) para óleos crus (ROUSSIS; FITZGERALD, 2000); e o método ASTM D 6352 (2004) válido para frações de petróleo na faixa de 174 a 700°C. Existe o método HT-750, que não é reconhecido pela ASTM, embora seja muito utilizado em indústrias petrolíferas, pois a abrangência desse método na simulação da curva PEV é bem maior que os métodos descritos anteriormente (FERREIRA; AQUINO, 2005).

A metodologia de extensão da curva PEV utilizando o processo de destilação molecular e a simulação destilada têm sua importância e devem ser complementados. A destilação simulada, por ser um método mais rápido e feito com menor quantidade de amostras, é mais usual para a avaliação de petróleo. Já a extensão da curva PEV, utilizando o processo de destilação molecular, permite a coleta de cortes onde podem ser feitas caracterizações físico-químicas, e isso possibilita um maior conhecimento do petróleo a ser processado.

2.5 Planejamento de Experimentos

Com o avanço da ciência e a necessidade de otimização de processos em diversas áreas, a condução de experimentos tem aumentado significativamente e tem levado diversos profissionais a adotarem técnicas cada vez mais robustas para tratar todas as informações ali presentes. A investigação e avaliação do comportamento das variáveis, que são específicas para cada tipo de processo, tornaram-se imprescindíveis para conseguir o objetivo que se deseja em um determinado experimento.

O objetivo em um experimento ou processo específico pode se tratar da qualidade de um produto final, como um indicador de produtividade ou uma característica físico-química que dê a um determinado produto um valor de mercado considerável, ou até mesmo um subproduto indesejável em um processo. Além disso, vários fatores podem influenciar o objetivo que se pretende em um experimento ou processo (NETO et al., 2003; RODRIGUES; LEMMA, 2005).

Através de metodologias científicas, é possível determinar ou até mesmo quantificar o objetivo de um determinado experimento. Com essas metodologias, consegue-se avaliar a variável de interesse a partir da influência de uma ou diversos parâmetros dentro de um determinado processo ou experimento.

O planejamento experimental é uma metodologia científica que investiga, conjuntamente, o comportamento de diversas variáveis para se determinar e quantificar a variável de interesse de um processo ou experimento. Essa metodologia, fundamentada na teoria estatística, fornece em um determinado processo ou experimento informações úteis no sentido de se identificar produtos em uma faixa ótima de trabalho utilizando-se um número mínimo de experimentos (NETO et al., 2003).

A técnica do planejamento experimental tem várias vantagens, destacando-se a otimização de variáveis de interesse, a possibilidade de se calcular e se avaliar o erro experimental, a análise simultânea de diversas variáveis e até mesmo se quantificar o efeito que estas, isoladas ou não, têm na variável de interesse. Além disso, reduz-se o número de experimentos ou repetições e melhora-se a qualidade da informação obtida através dos resultados. Isso corresponde a uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final do experimento (RODRIGUES; LEMMA, 2005). O planejamento experimental fornece informações seguras sobre o processo, minimizando-se o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (RODRIGUES; LEMMA, 2005 apud BOX et al., 1978b).

Em geral, a estatística é usada quando a quantidade de informações é numerosa. No entanto, a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim os planejamentos experimentais pelos quais estes dados devem ser obtidos. Quando isso é feito de forma apropriada, muitas conclusões sobre o experimento ou processo podem ser tiradas. Para que se atinja os objetivos desejados usando essa metodologia, é necessário haver uma integração entre o processo, a estatística e o bom senso da equipe responsável pela montagem dos experimentos e análise estratégica dos resultados (RODRIGUES;

LEMMA, 2005; NETO et al., 2003).

Nos experimentos realizados nesta dissertação de mestrado, dois tipos diferentes de planejamentos experimentais foram utilizados: o *planejamento experimental fatorial completo* e o *planejamento fatorial de configuração axial*. A metodologia detalhada de cada planejamento será apresentada no Capítulo 3.

2.6 Conclusões

A partir do processo de destilação molecular, é possível estender a curva PEV para petróleos pesados nacionais, o que vem sendo necessário para atender as demandas de mercado e seguir os avanços tecnológicos da indústria petrolífera e das pesquisas e desenvolvimento desta área, de acordo com o que foi apresentado neste capítulo.

Os próximos capítulos apresentam a metodologia empregada em todo este trabalho, a condução dos planejamentos experimentais através de óleos lubrificantes e os resíduos de petróleo, a extensão da curva PEV dos resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+ e a caracterização das correntes de produtos obtidas por destilação molecular.

3 *Metodologia*

Neste capítulo, são descritas as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho.

3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

3.1.1 O Equipamento

O destilador molecular de filme descendente utilizado neste trabalho de dissertação foi fabricado pela empresa alemã UIC-GmbH, cujo modelo é o KDL 5. O equipamento está disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), pertencente à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP (Figura 3.1). A partir daqui, este equipamento será chamado de *destilador molecular de filme descendente em vidro*, para diferenciação em relação a um de aço construído pelo grupo de pesquisa na área de destilação molecular deste laboratório.

Seu componente principal é a unidade de destilação molecular, contendo um evaporador vertical e um condensador interno centrado. O evaporador tem o formato de um cilindro concêntrico e é distribuído longitudinalmente na região externa do equipamento. O condensador tem a forma de uma serpentina e é distribuído, internamente, ao longo da região central. A Figura 3.2 exibe uma fotografia detalhada do destilador molecular antes de ser submetido às amostras de petróleo. O destilador molecular é feito de vidro e possui

cerca de 23 cm de altura e um diâmetro de 10 cm, conforme detalhe na Figura 3.2.



Figura 3.1: Destilador molecular de filme descendente em vidro, pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)

Entre o evaporador e o condensador existe um espaço vazio, onde predomina alto vácuo. A distância entre a superfície do evaporador e o condensador nessa região é da ordem de 2 a 5 cm, e esta deve ser menor que a grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas (PERRY; CHILTON, 1980; LUTISAN; CVENGROS, 1995). O vácuo entre o evaporador e o condensador é da ordem de 0,00075 mmHg, correspondente à pressão de 0,1 Pa. Através deste vácuo, as moléculas atingem o condensador facilmente, pois encontram um percurso praticamente sem obstrução pela ausência de outras moléculas que teoricamente iriam colidir com elas.

A separação da matéria-prima se dá através do destilador molecular entre o evaporador

e o condensador interno. A matéria-prima, quando submetida no destilador molecular, é distribuída de forma homogênea no evaporador e é controlada pela *vazão de alimentação* do sistema. Essa distribuição se deve ao *prato giratório*, presente na região superior da unidade de destilação molecular, como mostra a Figura 3.3. A matéria-prima, quando entra em contato com o prato giratório, distribui-se para a parede interna do evaporador e, com o auxílio das *pás de agitação* (Figura 3.3), também com rotação controlável, garantem a uniformidade do filme fino na sua superfície.



Figura 3.2: Foto em detalhe do destilador molecular de filme descendente em vidro

O evaporador dispõe de uma fonte de calor que promove a evaporação das moléculas na sua superfície para o condensador. Devido a essas características, o evaporador é envolvido por uma camisa de aquecimento, onde circula um fluido com capacidade de aquecimento até 340°C. Quando as moléculas atingem a superfície do condensador, se condensam. O condensador dispõe de um fluido de resfriamento (água, neste caso es-

pecífico) que é transportado internamente na forma de serpentina na região interna do destilador molecular (Figura 3.2). Para que haja uma boa separação dos componentes, faz-se necessária uma diferença mínima de temperatura de 50°C entre o evaporador e o condensador, garantindo uma boa troca térmica no equipamento.

O destilador molecular de filme descendente em vidro possui um sistema de coleta de amostras composto por dois carrosséis, como mostra a Figura 3.4.

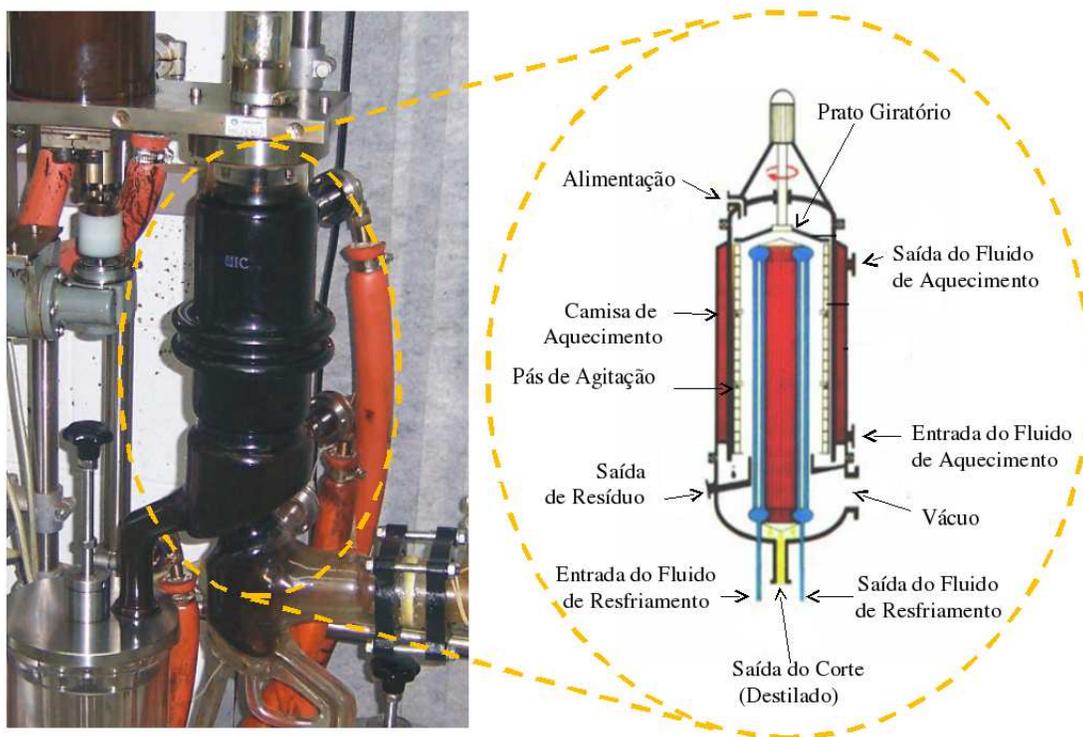


Figura 3.3: Esboço do Destilador Molecular de Filme Descendente em vidro, adaptado de Winter (2007)

O destilador molecular de filme descendente em vidro tem duas correntes de saída: *cortes* (também chamada de destilado) e *resíduos*. A Figura 3.4 – no lado direito – mostra em detalhe a saída do corte e seu respectivo carrossel para armazenamento do produto. Cada carrossel contém seis tubos receptores (Figura 3.4) que podem ser girados pelo ope-

rador sem a interrupção do processo de destilação e quebra de vácuo. Desta maneira, pode-se fazer até cinco corridas sem a necessidade de desligar o sistema de vácuo do equipamento, pois isso se dá com a troca dos tubos dentro do carrossel. O sexto tubo presente no carrossel é utilizado para descarte de material entre cada corrida.



Figura 3.4: Foto em detalhe (lado esquerdo) dos carrosséis coletores dos cortes e resíduos do destilador molecular de filme descendente em vidro. No lado direito, detalhe na coleta do destilado

O destilador molecular disponibiliza de sistemas de controle independentes de temperatura no equipamento. Estes controlam as temperaturas do evaporador, de alimentação, do condensador e da saída de resíduo. Na Tabela 3.1, encontram-se as variações de temperatura possíveis em cada parte do destilador, de acordo com o fabricante do equipamento.

Como o próprio nome diz, a *temperatura do evaporador* (também chamada de *temperatura de operação* do destilador molecular) controla a temperatura do fluido de aquecimento presente na camisa de aquecimento do evaporador. A *temperatura do condensador* controla a temperatura do fluido de resfriamento através de um banho térmico. Ainda,

têm-se as *temperaturas de alimentação e de saída do resíduo*. Estas são importantes na operação do equipamento, principalmente quando a matéria-prima (como é o caso dos resíduos de petróleo) requer valores elevados de temperatura para permitir o escoamento adequado deste material. Sabe-se que em altas temperaturas o petróleo torna-se mais fluido, ou menos viscoso.

Tabela 3.1: Faixas das temperaturas no destilador molecular de filme descendente

Local	Variação de Temperatura (°C)
Evaporador	70–340
Condensador	-20–100
Alimentação	25–200
Saída de Resíduo	25–300

O destilador molecular somente funciona de maneira eficiente (BATISTELLA, 1996) sob alto vácuo. Para atingir pressões tão baixas, é necessário o uso de um sistema de bombas em série no equipamento. Este sistema é composto por uma bomba mecânica, conhecida também como bomba auxiliar e uma bomba difusora de Langmuir (Figura 3.5). A primeira bomba consegue estabelecer um vácuo de aproximadamente 0,0075 mmHg. Esta se mantém ligada para que a segunda bomba, a difusora, responsável pelo alto vácuo do sistema, consiga atingir a pressão necessária de 0,00075 mmHg. Este sistema de bombas em série ainda contém válvulas e um sistema de armadilha, também conhecido por *trap* (Figura 3.5), que tem a função de reter possíveis voláteis do processo que, porventura, poderiam atingir e danificar a operação das bombas.

Através dessa característica particular da destilação molecular de poder operar a pressões tão baixas como 0,00075 mmHg, a separação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura reduzida do filme possibilita um tempo de residência muito curto na superfície do evaporador aquecido. Isto produz uma destilação mais branda quando comparada aos processos convencionais, pois cortes podem ser obtidos sem decomposição térmica dos materiais.

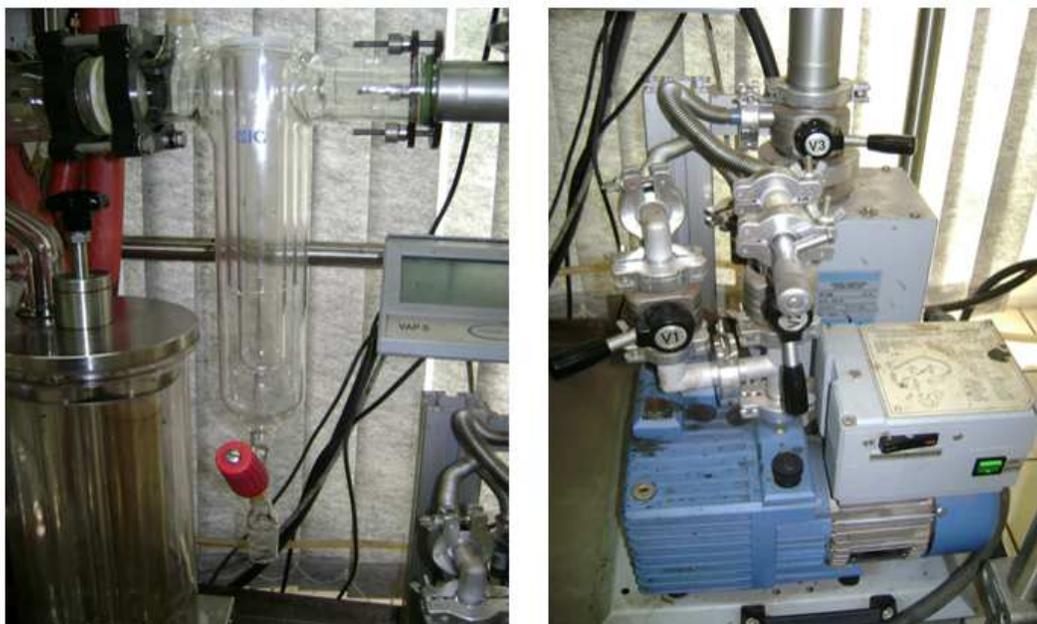


Figura 3.5: Fotografia do sistema de armadilha (*trap*), lado esquerdo; e do sistema de bombas em série no lado direito

3.1.2 O Processo de Destilação Molecular de Filme Descendente

Primeiramente, a matéria-prima a ser utilizada no destilador molecular é submetida a um tanque de armazenamento com facilidades para aquecimento. Na parede desse tanque, há uma camisa de aquecimento onde circula um fluido quente para aquecer a matéria-prima e deixá-la mais fluida. Alguns tipos de óleos lubrificantes e principalmente resíduos de petróleo têm viscosidades bastante elevadas à temperatura ambiente e, por isso, existe a necessidade de aquecimento no tanque de armazenamento para facilitar o escoamento dessas matérias-primas ao longo do processo.

Depois de aquecida no tanque de armazenamento, a matéria-prima é alimentada na parte superior do destilador molecular através de uma bomba dosadora que controla a vazão de alimentação. O prato giratório distribui a matéria-prima uniformemente em toda

a circunferência interna do evaporador e, na sua superfície, forma-se uma fina camada líquida. As pás giratórias, distribuídas longitudinalmente na superfície interna do evaporador, garantem a uniformidade do filme que está sendo formado. Nesta etapa, muito importante no processo, o filme fino líquido formado pela matéria-prima na superfície do evaporador percorre toda a sua extensão longitudinal devido à força da gravidade, e é justamente neste momento que as moléculas mais leves se desprendem da camada líquida evaporante e são transferidas para o condensador. Esse mecanismo é governado por transferência de massa difusional (BATISTELLA, 1996), pois a possibilidade de uma molécula transferida retornar do condensador ao evaporador é praticamente nula.

No condensador, a uma temperatura inferior à do evaporador, o vapor transferido se liquefaz em contato com a superfície. As moléculas mais pesadas, que não foram evaporadas, são escoadas por gravidade para uma das duas saídas do destilador molecular como *resíduo*, enquanto as moléculas mais leves que atingem o condensador são escoadas, também por gravidade, na outra saída como *cortes* (ou destilado).

Finalmente, os produtos são coletados nos tubos presentes em cada carrossel giratório (Figura 3.4). As quantidades mássicas de destilado e de resíduo pesadas nos tubos em uma determinada corrida são determinadas em uma balança devidamente calibrada e fornecem, através da razão entre a massa de destilado e as massas somadas de destilado e resíduo, a *porcentagem mássica de destilado* obtida.

3.2 Destilador Molecular Centrífugo

3.2.1 O Equipamento

O destilador molecular centrífugo também pertence ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP). A Figura 3.6 ilustra o equipamento.

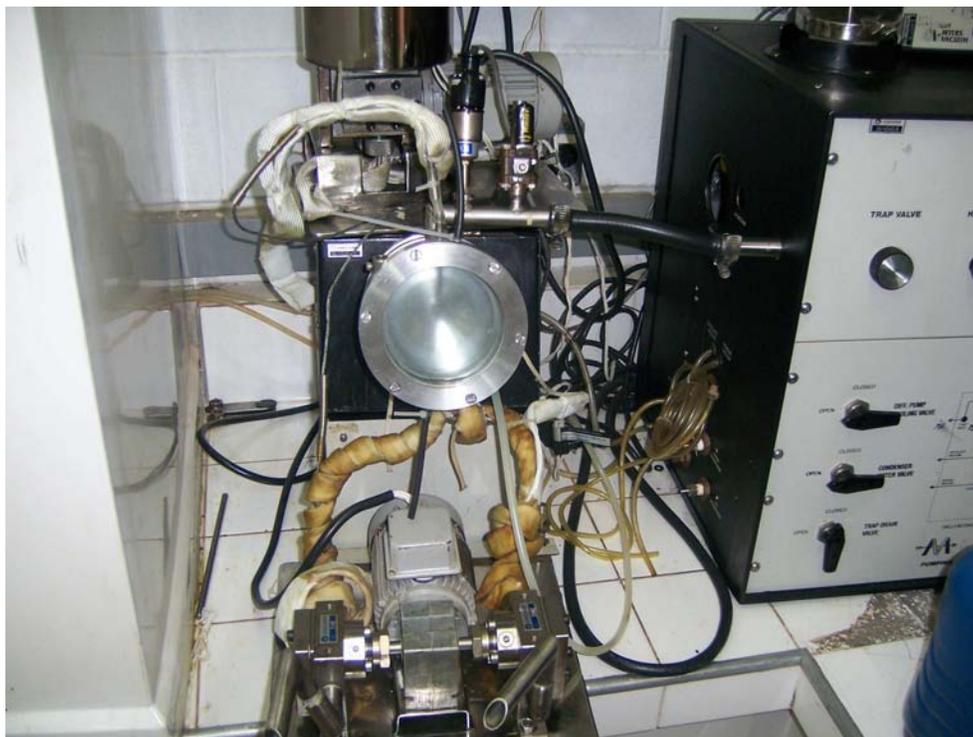


Figura 3.6: Fotografia do destilador molecular centrífugo (vista frontal)

A unidade de destilação molecular é o componente principal do equipamento. Este contém um evaporador de forma cônica localizado na região inferior do equipamento e um condensador externo, cujo formato é de um disco (Figura 3.7). O diâmetro do condensador é parecido com o do evaporador (BATISTELLA, 1996). A distância entre o evaporador cônico e o condensador tem que ser menor que o livre percurso médio da molécula, tal como é no destilador molecular de filme descendente em vidro (PERRY; CHILTON, 1980).

O evaporador do destilador molecular centrífugo tem facilidades para aquecimento. No entanto, o evaporador é aquecido por meio de um sistema elétrico, ao contrário do sistema encamisado de aquecimento no destilador molecular de filme descendente. O condensador tem facilidades para resfriamento e é dotado de uma camisa de resfriamento

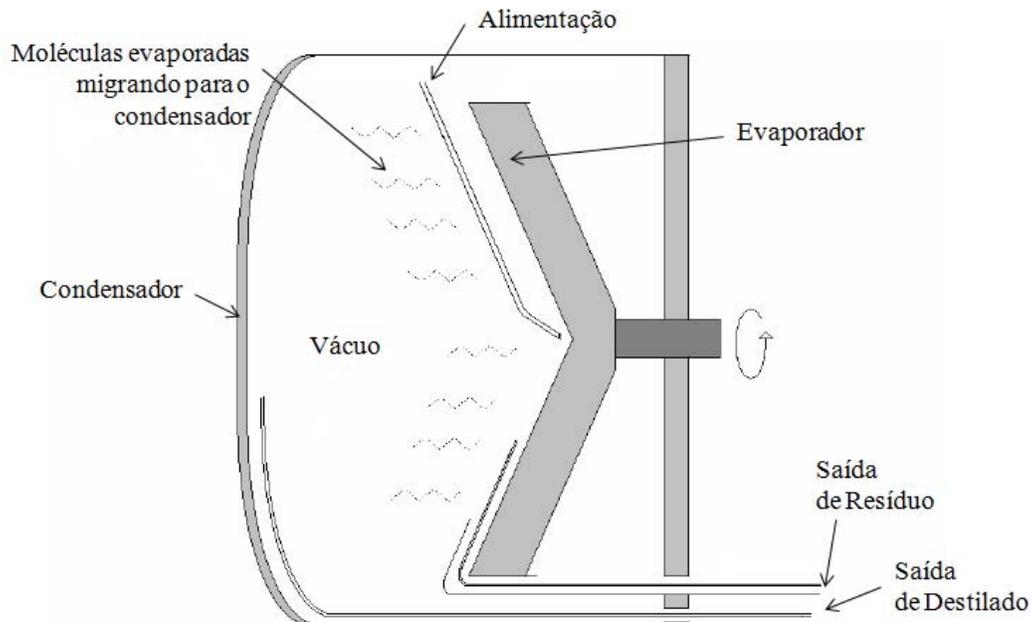


Figura 3.7: Esboço do destilador molecular centrífugo (vista lateral), esquema adaptado de Fregolente (2006)

onde circula um fluido refrigerante (água, neste caso específico).

A força centrífuga distribui o filme líquido no evaporador e, dessa forma, independe da força gravitacional (BATISTELLA, 1996 apud BRUIN, 1969). É conferido ao evaporador um movimento de rotação fixo – da ordem de 1350 rpm – promovido por um motor elétrico. O evaporador é fixado por meio de rolamentos e um sistema de gaxetas (BATISTELLA, 1996).

O equipamento dispõe de um tanque de armazenamento com facilidades de aquecimento, onde é estocada inicialmente a matéria-prima (Figura 3.8). A conexão entre o tanque e a unidade de destilação molecular é dotada de uma tubulação suportada por uma manta de aquecimento, que geralmente é utilizada caso o fluido seja muito viscoso. Esse escoamento se deve a uma bomba dosadora que controla a vazão de alimentação no destilador molecular. As tubulações de saída do destilador molecular também são suportadas

por mantas de aquecimento e duas bombas de sucção facilitam o escoamento dos produtos.

No destilador molecular centrífugo, existe um controlador que manipula as variáveis do processo (Figura 3.8). Essas são a temperatura do evaporador (que é considerada a temperatura de operação do equipamento), temperatura do condensador, temperatura do evaporador, leitura da pressão, temperatura das mantas de aquecimento da saída do equipamento e acionamento das bombas de alimentação e saída.



Figura 3.8: No lado esquerdo, o tanque de armazenamento; ao lado do tanque, o controlador de temperatura e vazão; e no lado direito o controle de acionamento das bombas de vácuo e leitura da pressão na região do evaporador

A temperatura do condensador foi controlada através de um banho termostático a 25°C . A pressão de operação foi fixada a $0,1\text{ mmHg}$, que é o mínimo valor que se consegue obter no equipamento. A uma pressão tão baixa, foi necessário o uso de uma bomba mecânica, conhecida também como bomba auxiliar até a pressão de $0,3\text{ mmHg}$ e, posteriormente, de uma bomba difusora para atingir a pressão mínima requerida. As duas bombas funcionam em série, e o procedimento operacional é similar ao destilador molecular de filme descendente. Este sistema de bombas em série também conta com válvulas e um sistema de armadilha (*trap*), que tem como função reter possíveis voláteis do processo, que podem comprometer a operação das bombas.

3.2.2 O Processo de Destilação Molecular Centrífugo

Inicialmente, a matéria-prima é submetida a um tanque de armazenamento com facilidades para aquecimento. Depois de armazenada, a matéria-prima é alimentada até a região central do evaporador – conforme descrição da Figura 3.7 – onde é succionada através de uma bomba dosadora a uma vazão de alimentação pré-determinada.

A rotação do evaporador, fixada pelo fabricante em 1350 rpm, promove a distribuição da matéria-prima radialmente no evaporador. Essa rotação garante a formação de um fino filme líquido uniforme presente na superfície do evaporador (FREGOLENTE et al., 2005). Nesta etapa, o fino filme líquido formado pela matéria-prima na superfície do evaporador percorre toda a sua extensão radial devido à força centrífuga, e é justamente neste momento que as moléculas mais leves se desprendem da camada líquida evaporante e são transferidas para o condensador. Esse mecanismo é governado por transferência de massa difusional, pois a possibilidade de uma molécula liquefeita retornar ao evaporador é praticamente nula (BATISTELLA, 1996; FREGOLENTE, 2006).

O destilador molecular centrífugo também dispõe de duas correntes de produtos. As moléculas mais leves que se liquefazem no condensador escoam para a região inferior do destilador e, através de uma tubulação suportada por uma manta de aquecimento (que geralmente é utilizada para facilidades de escoamento de material viscoso), essas moléculas são direcionadas para uma corrente de *destilado* (cortes) com o auxílio de uma bomba de sucção. As moléculas mais pesadas, que não foram desprendidas na superfície do evaporador, são direcionadas para uma outra corrente de saída chamada de *resíduo* com as mesmas características operacionais da corrente de destilado.

3.3 Planejamento Experimental

O *planejamento experimental* é uma metodologia estatística bastante empregada na execução de experimentos. Com ela é possível fazer análises estatísticas tanto quantitativas quanto qualitativas, em vários tipos de aplicações experimentais. Trata-se de uma técnica estatística capaz de prever se o experimento foi conduzido adequadamente ou não, se o modelo matemático do experimento é significativo ou não, e quais são as *variáveis independentes*, ou seja, as variáveis operacionais que refletem diretamente no comportamento da *variável resposta* (variável de interesse do processo em questão). A variável resposta é, na verdade, a *variável dependente* que depende de outras variáveis chamadas de independentes e se modifica de acordo com a variação dessas últimas.

De fato, o que existe e é bastante comum em experimentos, é que a variável resposta não depende somente de uma variável. Geralmente, a condução dos experimentos exige a manipulação de diversas variáveis para identificar a influência delas na variável resposta ou de interesse. Na condução dos experimentos, se estes nunca foram realizados, torna-se mais difícil descrever quais são as variáveis independentes que influenciam aquela que mais interessa ao experimentador (NETO et al., 2003).

Geralmente, se busca um *modelo estatístico* – que na verdade se trata de uma equação matemática que discrimina a variável resposta em função das suas variáveis independentes – para a execução de um tipo de experimento. A partir da aproximação matemática obtida, torna-se perceptível verificar a influência de uma ou mais variáveis em outra de interesse no experimento.

Segundo Neto et al. (2003), a especificação detalhada de todas as operações experimentais – ou seja, o *planejamento experimental* – vai depender do objetivo pelo qual se pretende realizar o experimento. Geralmente, cada experimento tem a sua particularidade e seu objetivo específico.

Nesse trabalho de dissertação de mestrado, dois tipos de planejamentos experimentais

foram estudados: o *planejamento fatorial completo do tipo 2^2* e o *planejamento fatorial de configuração axial*, ambos com três pontos centrais. Estes são apresentados a seguir.

3.3.1 Planejamento Fatorial Completo do Tipo 2^2 com Três Pontos Centrais

Os planejamentos fatoriais do tipo 2^2 são bastante úteis em investigações preliminares (BOX et al., 1978b), devido ao grande interesse inicial de se saber quais as variáveis que mais afetam a variável resposta, embora tal tipo de planejamento não permita uma descrição rigorosa do experimento. São considerados planejamentos experimentais simples e práticos para execução, uma vez que poucas corridas e combinações de variáveis independentes em estudo são suficientes para a elaboração desse tipo de planejamento experimental. Os planejamentos experimentais fatoriais do tipo 2^2 são importantes para uma descrição mais detalhada quando se deseja explorar um planejamento experimental mais sofisticado (NETO et al., 2003).

O planejamento fatorial completo do tipo 2^2 envolve duas variáveis independentes e cada uma é disposta através de dois *níveis* distintos. Como se sabe, o interesse do planejamento experimental é manipular as variáveis independentes e verificar o comportamento das suas combinações na variável resposta. Para isso, é necessário submetê-las em níveis distintos. Via de regra, para o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 , esses níveis correspondem aos valores extremos de cada variável dependente. Portanto, representam o mínimo e o máximo valor dessas variáveis dentro de uma faixa de trabalho estudada, como mostram a Figura 3.9.

O planejamento experimental seleciona, basicamente, todas as combinações possíveis entre as duas variáveis independentes com seus respectivos níveis. Para que o planejamento experimental em questão seja completo, são necessárias quatro combinações ($2^2 = 4$). Se o planejamento experimental fosse conduzido com três variáveis independentes utilizando dois níveis distintos, seriam necessárias oito combinações (2^3) para se

estabelecer um planejamento completo.

Essas combinações representam o mínimo necessário para que seja realizado um planejamento completo. Quando se deseja avaliar, por exemplo, o erro experimental obtido, faz-se necessário realizar mais *corridas*, como a introdução de *níveis centrais* no experimento (NETO et al., 2003). O nível central se refere ao valor intermediário entre os níveis mínimo e máximo em cada variável independente. A partir dele se trabalha com três níveis em cada variável independente e verifica-se se há ou não falta de ajuste no modelo estatístico proposto. Com três níveis, é possível verificar se o modelo estatístico é linear ou não, já que com dois níveis isso seria, geometricamente, impossível. Nesse trabalho, o *planejamento fatorial completo do tipo 2^2* foi utilizado acrescentando a ele *três pontos centrais*.

Cada combinação entre os níveis de cada variável independente representa uma corrida experimental. Na Figura 3.9, cada corrida é representada pelos quatro círculos em vermelho para o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 . Com o incremento de três corridas no ponto central, são realizadas sete corridas.

Os níveis são apresentados em planejamentos experimentais através de uma normalização em cada variável independente. Em outras palavras, os níveis são obtidos estatisticamente através da conversão do valor real de cada variável independente para um valor codificado. Costuma-se identificar na literatura os níveis da seguinte forma: o nível mínimo, apresentado na Figura 3.9, é chamado de *nível inferior* e é simbolizado por -1 (lê-se *menos um*); no ponto central, o nível é simbolizado por 0 (lê-se *zero*) e é chamado de *nível central*; e o nível máximo de cada variável independente é chamado de *nível superior* e simbolizado por $+1$ (lê-se *mais um*) (BOX et al., 1978a). Os níveis do planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais são apresentados como segue a Figura 3.10.

Na Figura 3.10, cada círculo representa uma corrida experimental. Os pontos no centro da Figura 3.10 identificam, esquematicamente, as três corridas feitas nos pontos centrais

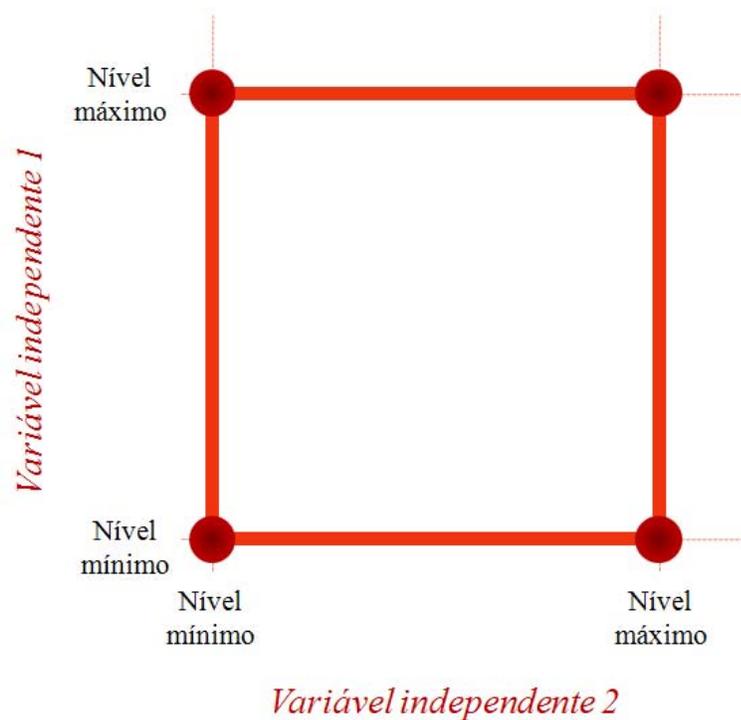


Figura 3.9: Planejamento fatorial completo do tipo 2^2

(0).

As Equações 3.1, 3.2 e 3.3 facilitam o entendimento da codificação dos níveis. Levando em consideração que as variáveis independentes 1 e 2 tenham, como exemplo na Figura 3.10, um valor real de 10 unidades no nível inferior e 20 unidades no nível superior, o valor do nível central é facilmente identificado com 15 unidades, pois se trata do valor intermediário entre os níveis inferior e superior. As Equações 3.1, 3.2 e 3.3 exibem a conversão matemática dos valores reais – tomados como exemplo – para os seus respectivos níveis inferior (-1), central (0) e superior (+1). O procedimento é simples, bastando subtrair o valor real que se deseja converter pelo valor médio e dividir esse resultado pela metade da diferença entre o valor mínimo e máximo do experimento (NETO et al., 2003).

$$\frac{20 - 15}{\frac{20-10}{2}} = \frac{+5}{5} = +1 \quad (3.1)$$

$$\frac{15 - 15}{\frac{20-10}{2}} = \frac{0}{5} = 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{10 - 15}{\frac{20-10}{2}} = \frac{-5}{5} = -1 \quad (3.3)$$

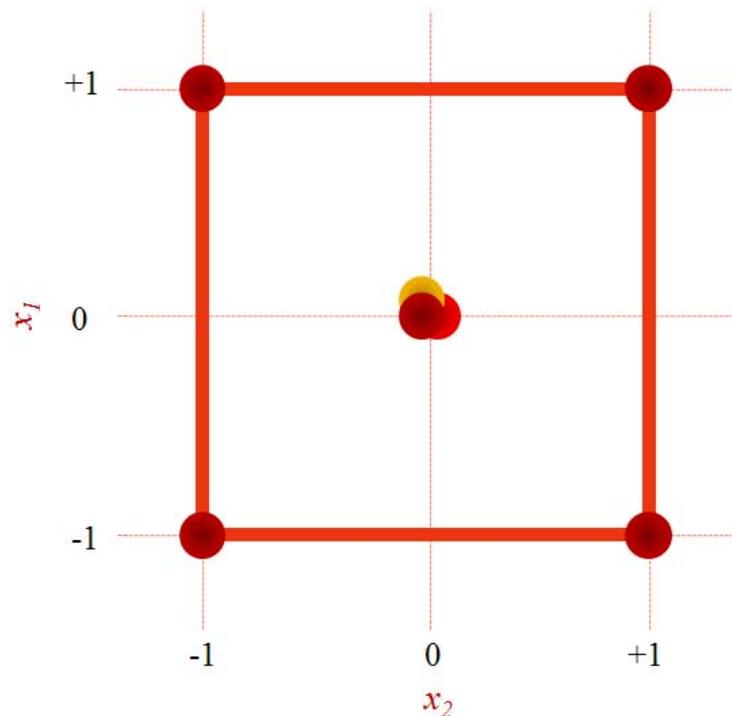


Figura 3.10: Planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais, onde x_1 (ordenada) representa a variável independente 1 e x_2 (abscissa) representa como ilustração a variável independente 2

A representação dos níveis é adotada para facilitar o entendimento do uso das variáveis independentes no experimento, principalmente quando se avalia a variável resposta em

função dos níveis das variáveis independentes. Ademais, a partir dos níveis é favorecida a determinação e padronização da faixa de trabalho proposta.

A Tabela 3.2 mostra a representação esquemática do planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais.

Através da combinação dos níveis das variáveis independentes, os resultados dos planejamentos experimentais fornecem os *efeitos* que cada variável independente reflete na intensidade da variável resposta, determinando quais delas são mais importantes no experimento (NETO et al., 2003).

Tabela 3.2: Planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais. x_1 e x_2 são, respectivamente, as variáveis independentes 1 e 2 e y_i é a variável resposta para a corrida i

x_1	x_2	y_i	Corridas
+1	-1	y_1	1
-1	-1	y_2	2
+1	+1	y_3	3
-1	+1	y_4	4
0	0	y_5	5
0	0	y_6	6
0	0	y_7	7

Os efeitos normalmente são definidos em dois tipos: *efeito principal* e *efeito de interação*. O efeito principal diz respeito à influência isolada da variável independente na variável resposta. O efeito principal de uma variável independente é, por definição, a média dos efeitos dessa variável nos dois níveis da outra variável independente. O efeito de interação ocorre no planejamento experimental quando duas variáveis independentes influenciam conjuntamente a variável resposta.

Os efeitos que são significativos definem o *modelo estatístico* para um planejamento experimental. É com este modelo que se avalia, matematicamente, o comportamento das variáveis independentes que mais influenciam a variável resposta. O modelo estatístico é obtido através da *análise de regressão*, também conhecida como *técnica de ajuste por*

mínimos quadrados. Com ela, uma curva é traçada ao longo dos pontos preditos pela variável resposta em função das variáveis independentes através do modelo estatístico.

Para o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais, o modelo estatístico segue como mostra a Equação 3.4.

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3.4)$$

onde b_0 , b_1 , b_2 e b_{12} são os coeficientes do modelo estatístico, chamados na literatura de *estimadores*; x_1 e x_2 são as variáveis independentes do modelo estatístico; e y é a variável resposta que se deseja obter. O último termo do lado direito da igualdade mostra o efeito de interação entre duas variáveis independentes influenciando, ao mesmo tempo, a variável resposta. O tratamento mais detalhado da análise de regressão é descrito em Box et al. (1978a, 1978b) e Neto et al. (2003).

Nesse trabalho de dissertação de mestrado, o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais foi utilizado no destilador molecular de filme descendente em vidro. A matéria-prima utilizada neste equipamento foi o óleo lubrificante W.

O software utilizado para a análise e tratamento dos dados experimentais deste planejamento experimental foi o *Statistica Release 7.0*, da *StatSoft, Inc*.

3.3.2 Planejamento Fatorial de Configuração Axial

O *planejamento fatorial de configuração axial*, também conhecido na literatura como *planejamento fatorial estrela*, é bem mais detalhado que o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais. Neste último, cada variável independente varre dois níveis (inferior e superior) acrescidos do nível central (0). Isso permite, pelo menos, que se verifique a linearidade do modelo, já que cada variável independente é disposta de três níveis distintos. Além disso, com três níveis é possível de se verificar se o modelo está

bem ajustado ou não.

O planejamento fatorial de configuração axial é, ainda, mais detalhado. Ao invés de três níveis, cada variável independente varre cinco níveis distintos. Trata-se, portanto, de um planejamento bem mais completo que o anterior com a vantagem de se obter um modelo bastante consistente da variável resposta mediante variações lineares e até mesmo quadráticas das variáveis independentes em estudo.

O planejamento fatorial de configuração axial é diferente do completo do tipo 2^2 pelo incremento de dois níveis axiais em cada variável independente, como mostra a Figura 3.11.

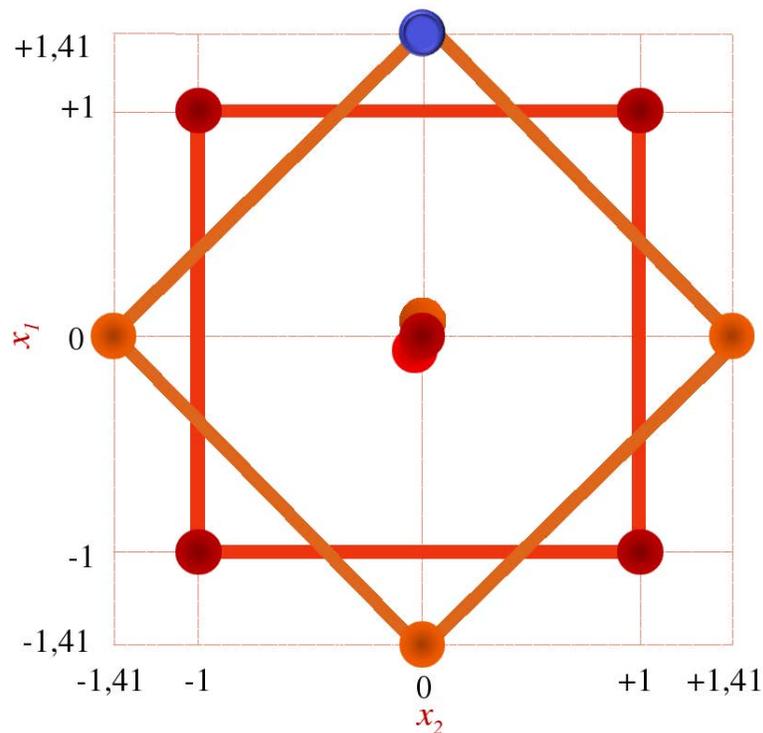


Figura 3.11: Planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais, onde x_1 (ordenada) representa a variável independente 1 e x_2 (abscissa) representa como ilustração a variável independente 2

Estes se originam através de um giro de 45 graus do primeiro planejamento fatorial com relação à sua orientação de partida original, gerando uma distribuição ortogonal (NETO et al., 2003). Através dessa nova configuração em formato de estrela, estes níveis – chamados de *axiais* – ficam a uma distância geométrica do ponto central equivalente ao diâmetro de um quadrado de aresta unitária, cujo valor é da ordem de 1,4142 unidades codificadas. Todos eles estão a uma mesma distância do nível central, como se vê na Figura 3.11. Através deste simples argumento geométrico, definem-se os novos níveis do planejamento fatorial de configuração axial como *axial superior* (+1,4142) e *axial inferior* (-1,4142), ambos posicionados além dos níveis com valores unitários (nível inferior e superior). Os dois níveis axiais incrementam, de acordo com a Figura 3.11, quatro corridas a mais que o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais.

A Tabela 3.3 mostra a representação esquemática do planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais.

Tabela 3.3: Planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais. x_1 e x_2 são, respectivamente, as variáveis independentes 1 e 2 e y_i é a variável resposta para a corrida i

x_1	x_2	y_i	Corridas
0	-1,4142	y_1	1
-1	-1	y_2	2
+1	-1	y_3	3
-1,4142	0	y_4	4
+1,4142	0	y_5	5
0	0	y_6	6
0	0	y_7	7
0	0	y_8	8
-1	+1	y_9	9
+1	+1	y_{10}	10
0	+1,4142	y_{11}	11

A primeira e segunda colunas mostram os níveis de duas variáveis independentes tomadas como exemplo ilustrativo (x_1 e x_2). A terceira coluna exhibe os valores literais da variável resposta (y_i) e a última coluna mostra a corrida para cada combinação dos níveis

em cada variável independente. Os círculos da Figura 3.11 traduzem na forma gráfica o esboço da Tabela 3.2 para esse tipo de planejamento experimental. O círculo em azul, tomado especificamente como exemplo ilustrativo na Figura 3.11, corresponde na Tabela 3.2 à corrida 5, pois representa na ordenada o nível axial superior (+1,4142) e na abscissa o ponto central (0).

Para o planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais, o modelo estatístico para duas variáveis independentes segue como mostra a Equação 3.5.

$$y(x_1, x_2) = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_2 \cdot x_2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3.5)$$

onde b_0 , b_1 , b_2 , e b_{12} são os estimadores do modelo estatístico. Além deles, dois novos estimadores, b_{11} e b_{22} , aparecem na Equação 3.5, devido à contribuição quadrática de cada variável independente. x_1 e x_2 são as variáveis independentes do modelo estatístico e y é a variável resposta desejável. O último termo do lado direito da igualdade mostra o efeito de interação entre duas variáveis independentes influenciando, ao mesmo tempo, a variável resposta.

Percebe-se, portanto, que o modelo estatístico do planejamento fatorial de configuração axial é mais detalhado que o fatorial completo do tipo 2^2 pois, além de apresentar cinco níveis distintos para variável independente, prediz contribuições lineares e quadráticas do modelo. Além disso, possibilita a otimização na variável resposta.

Neste trabalho, o planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais é estudado tanto no destilador molecular de filme descendente quanto no centrífugo. Para o último equipamento, as matérias-primas utilizadas foram os óleos lubrificantes W e Z, enquanto que no destilador molecular de filme descendente em vidro utilizaram-se os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+.

3.3.3 Variáveis Resposta e Independentes no Processo de Destilação Molecular

A grande dificuldade em planejamentos experimentais consiste em determinar quais são as variáveis independentes de um determinado modelo estatístico. Dependendo do tipo de experimento, várias podem alterar significativamente a variável resposta. É preciso, portanto, levar em consideração que a variável independente pode ser manipulada ou alterada, desde que controlada, durante a execução do experimento sem depender de outra, ao passo que as outras variáveis operacionais são fixadas. Também, muitas variáveis independentes podem não influenciar a variável resposta significativamente pois, seja qual for o valor delas, nada afeta no valor final da variável resposta (NETO et al., 2003).

Existem, ainda, algumas variáveis que não podem ser controladas, embora o experimentador saiba que estas influenciam a variável de interesse. Nesse caso, estas são consideradas apenas como variáveis fixadas no experimento. Em outros casos, um determinado experimento pode ter mais de uma variável resposta (BOX et al., 1978b).

Em outros tipos de experimentos, é possível já ter conhecimento das variáveis independentes que afetam a variável resposta investigando trabalhos anteriores na literatura. No processo de destilação molecular, destacam-se alguns trabalhos que contribuíram para a escolha das variáveis independentes, levando em consideração estudos com matérias-primas com características semelhantes às deste trabalho.

Em Sbaite et al. (2003), estudos foram realizados com óleos lubrificantes no processo de destilação molecular de filme descendente. Os autores propuseram um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais e um nível de significância de 90%.

Em Sbaite (2005), o mesmo tipo de planejamento experimental foi conduzido em vários tipos de óleos lubrificantes, levando também em consideração 90% de significância nas análises estatísticas. Além disso, planejamentos experimentais foram conduzidos em resíduos de petróleo nacionais e verificou-se que duas variáveis independentes tinham

maior influência na variável resposta para os dois tipos de matéria-prima: temperatura do evaporador e vazão de alimentação.

Em Winter (2007), foi apresentado um *planejamento fatorial fracionário de resolução* 2^{5-1} com óleos lubrificantes, para conhecimento detalhado do processo de destilação molecular de filme descendente em vidro. Winter (2007) considerou cinco variáveis independentes – a temperatura do evaporador, a temperatura do condensador, a vazão de alimentação, a rotação do prato de agitação e a temperatura de alimentação – para se fazer uma triagem das variáveis que mais afetam a variável resposta. Neste planejamento, foi verificado que a temperatura do evaporador, a temperatura do condensador e a vazão de alimentação foram as variáveis independentes que mais influenciaram a variável resposta, levando em conta um nível de significância de 95% no experimento.

Após a triagem feita pelo planejamento fatorial fracionário, Winter (2007) realizou com outro tipo de óleo lubrificante um planejamento fatorial do tipo 2^3 , cujas variáveis em estudo foram as significativas no planejamento fatorial fracionário. Neste planejamento, Winter (2007) mostrou que somente a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação influenciaram significativamente o modelo estatístico proposto.

Desse modo, a *temperatura do evaporador* e a *vazão de alimentação* são consideradas, aqui, como as variáveis independentes relevantes para a condução dos experimentos em resíduos de petróleo e óleos lubrificantes.

A variável resposta considerada no processo de destilação molecular para todas as matérias-primas utilizadas é a *porcentagem mássica de destilado*. Esta diz respeito à razão (em termos de porcentagem) entre a quantidade mássica obtida na corrente de destilado sobre a quantidade mássica total dos produtos (corrente de resíduo e corrente de destilado).

3.4 Caracterização das Correntes de Produto do Destilador Molecular

Essa seção apresenta as caracterizações físico-químicas empregadas nas correntes de produto do processo de destilação molecular a partir dos resíduos de petróleo e óleos lubrificantes como matérias-primas.

3.4.1 Resíduos de Petróleo

Para os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+, foram feitas várias caracterizações. Dentre elas, o método SARA, a densidade, a análise elementar, o índice de penetração, o ponto de amolecimento e a destilação simulada (SIMDIS).

Método SARA

O método SARA promove uma análise semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama (TLC-FID). A norma ASTM D 4124 (2001) determina as proporções relativas em cada classe de compostos para frações pesadas de petróleo, considerada nesse trabalho para a caracterização das correntes de resíduo do destilador molecular de filme descendente em vidro.

Esse método proporciona um conhecimento detalhado das classes disponíveis nos resíduos obtidos e pode avaliar a potencialidade que estes têm como aplicação em cimentos asfálticos de petróleo. A técnica foi empregada no CENPES/PETROBRAS.

Densidade

A densidade é uma propriedade de bastante interesse na caracterização do petróleo. É determinada pelo método ASTM D 4052 (1996) para medição de densidade das correntes de destilado por meio de um densímetro digital, e pelo método ASTM D 70 (1997) para as correntes de resíduo através de um picnômetro digital. Mediu-se a densidade relativa a 20/4°C, onde a temperatura da amostra está a 20°C e da água a 4°C. A razão entre essas duas densidades, respectivamente, fornece a densidade relativa. As análises foram feitas no CENPES/PETROBRAS.

Análise Elementar

A análise elementar permite que se tenha conhecimento da porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) em uma determinada amostragem. Consiste, basicamente, na separação dos óxidos formados por cromatografia gasosa através da combustão da amostra em um forno a temperaturas elevadas com atmosfera controlada de oxigênio. O equipamento utilizado para realização dessas análises foi o Analisador Elementar da marca Perkin Elmer modelo 2400.

Essa análise também foi realizada no CENPES/PETROBRAS.

Penetração

Os ensaios de penetração são importantes no sentido de avaliar a consistência dos resíduos obtidos a partir da destilação molecular e classificá-los em cimentos asfálticos de petróleo. Para fazer o ensaio de penetração utilizou-se a ASTM D 5 (1997) para as correntes de resíduo do destilador molecular.

Os ensaios foram realizados no CENPES/PETROBRAS.

Ponto de Amolecimento

O método ASTM D 36 (1995), utilizado na determinação do ensaio de ponto de amolecimento, 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.

Os cimentos asfálticos de petróleo não possuem ponto de fusão definido, uma vez que se tratam de materiais viscoelásticos. Como consequência disso, existe uma faixa de temperatura tal para que o material amoleça. O ponto de amolecimento se refere justamente ao primeiro momento pelo qual essa amostra começa a amolecer. Quanto maior a temperatura de ponto de amolecimento, maior a resistência do cimento asfáltico e mais duro e consistente é o material.

Esse ensaio foi realizado no CENPES/PETROBRAS.

Destilação Simulada (SIMDIS)

A destilação simulada empregada utilizou a metodologia por HT-750. Nesse método, um cromatógrafo a gás dotado de detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor capilar tipo PTV (do inglês *programmed temperature vaporizing*), amostrador automático e sistema de criogenia no forno foram utilizados. Esse método analítico, quando comparado com outros de destilação simulada, tem maior abrangência, atingindo pontos de ebulição verdadeiros de até 750°C (FERREIRA; AQUINO, 2005).

O primeiro passo para a análise de destilação simulada pelo método HT-750 diz respeito à necessidade de se fazer uma corrida em branco injetando-se somente um solvente, que é o dissulfeto de carbono. Em seguida, calibra-se o sistema com uma mistura de parafinas, obtendo-se uma curva relacionando o tempo de retenção destes compostos com

os seus respectivos pontos de ebulição. Para a quantificação, é necessária a injeção de um gás-óleo de referência antes da injeção da amostra que se deseja analisar. Na injeção, é necessário preparar uma solução com 2% em massa de dissulfeto de carbono. O resultado avalia, portanto, o desempenho do sistema cromatográfico e é utilizado para quantificação das amostras. Finalmente, um software específico calcula a curva de destilação das amostras.

Essa técnica foi realizada no CENPES/PETROBRAS.

3.4.2 Óleos lubrificantes

Inicialmente, o propósito do uso dos óleos lubrificantes era somente para se familiarizar com os destiladores moleculares. Depois, verificou-se o potencial do uso da técnica para valorar o óleo lubrificante. Assim, foi feita a caracterização desse óleo através da viscosidade cinemática.

Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta. Esta propriedade também é chamada de viscosidade dinâmica. A viscosidade cinemática, largamente empregada na caracterização de óleos lubrificantes, se trata da razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica, como mostra a Equação 3.6.

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.6)$$

onde v é a viscosidade cinemática, dada em cSt (centistokes) ou $mm^2 \cdot s^{-1}$; μ é a viscosidade dinâmica, em $Kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ (SI); e ρ é a massa específica, em $Kg \cdot m^{-3}$ (SI). É

necessário, portanto, converter a unidade de viscosidade cinemática de $m^2 \cdot s^{-1}$ para cSt .

As viscosidades cinemáticas foram obtidas através de um viscosímetro denominado *Cannon-Fenske número 200*, devidamente calibrado, conforme mostra a Figura 3.12, no lado esquerdo. O lado direito da figura mostra os aparatos necessários para medir a viscosidade cinemática.

Antes da medição das viscosidades cinemáticas, foi necessário determinar a constante viscosimétrica (c), através da Equação 3.7. Para isso, repetiram-se 10 medições com a água a $25^\circ C$, sabendo-se que a viscosidade cinemática da água a essa temperatura é $\nu = 0,89174 cSt$.

$$\nu = c \cdot t \quad (3.7)$$

onde c é a constante viscosimétrica do viscosímetro utilizado, que é um parâmetro adimensional, e t é o tempo, em segundos.



Figura 3.12: Viscosímetro Cannon-Fenske 200 e aparatos para medição da viscosidade cinemática

Para a condução do experimento, foi necessário imergir o viscosímetro em um banho

termostático para controlar a sua temperatura (Figura 3.12, à direita). A leitura da viscosidade é sensível a variações de temperatura. Através disso, o banho termostático foi devidamente controlado em duas temperaturas diferentes: 25°C e 40°C, para a realização dos experimentos no cálculo da viscosidade cinemática. Estas duas temperaturas estão dentro da faixa prevista pela norma ASTM D 445 (2003), mas sabe-se que a temperatura padrão utilizada na medição da viscosidade cinemática é de 40°C (SBAITE et al., 2003). Ar comprimido também foi utilizado para limpeza do viscosímetro. O procedimento experimental foi realizado seguindo a norma ASTM D 445 (2003). Cinco frações do lubrificante Z obtidas no destilador molecular centrífugo (1, 2, 6, 9 e 11) foram amostradas, como também a sua amostra original. Cada fração do óleo lubrificante contém dois produtos, que são os cortes e os resíduos. Tanto o resíduo como o destilado foi amostrado. Em cada amostra repetiram-se três vezes as medições, seguindo a norma citada, minimizando erros experimentais.

3.5 Conclusões

A metodologia apresentada atende a todos os objetivos propostos nessa dissertação de mestrado. Foram descritas as metodologias para o processo de destilação molecular de filme descendente e, também, para o destilador molecular centrífugo. Foram apresentadas as descrições e procedimentos operacionais de ambos os equipamentos. A técnica estatística de planejamento experimental foi reportada, destacando o emprego dos planejamentos fatoriais completo e de configuração axial nos experimentos. Além disso, foram descritas as metodologias utilizadas para a caracterização físico-química dos cortes e resíduos obtidos no processo de destilação molecular.

Nos próximos capítulos, são apresentados os resultados e discussões referentes à condução dos experimentos com óleos lubrificantes e resíduos de petróleo.

4 Mapeamento das Condições Operacionais em Óleos Lubrificantes

Esse capítulo apresenta os resultados obtidos nos experimentos realizados nos destiladores moleculares de filme descendente em vidro e no centrífugo. Estudou-se o comportamento de óleos lubrificantes no destilador molecular de filme descendente em vidro e, posteriormente, no destilador molecular centrífugo.

Os óleos lubrificantes são menos viscosos que os resíduos de petróleo e, por isso, foram utilizados na etapa exploratória (familiarização do equipamento) devido à maior facilidade de manuseio e escoamento.

A operação do equipamento com os derivados de petróleo requer condições de operação devidamente controladas, para que cada tipo de amostra seja monitorada sob determinadas condições de operação. Alguns cuidados devem ser tomados como limpeza do equipamento, supervisão das variáveis de controle e estabilidade da operação. Com relação aos controles de temperatura, as condições de aquecimento do evaporador e das linhas das correntes de produtos devem ser observadas, como também o monitoramento do sistema de banho termostático, tanto do evaporador quanto do condensador.

Procedimentos operacionais para a preservação do alto vácuo precisam ser observados, como o controle de funcionamento da bomba responsável pela alimentação contínua

estabelecida no sistema e avaliação de possíveis falhas do sistema de alto vácuo.

É válido ressaltar que o objetivo da etapa exploratória foi somente familiarizar-se com o equipamento. Entretanto, acrescentou-se, nessa etapa, a técnica estatística de planejamentos experimentais com o propósito de enriquecer os dados obtidos, experimentalmente. Desse modo, planejamentos experimentais foram realizados em todas as corridas experimentais.

4.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

A matéria-prima utilizada no destilador molecular de filme descendente em vidro foi o óleo lubrificante cujo nome fantasia é W, para sigilo dos fornecedores.

4.1.1 Óleo Lubrificante W

O planejamento de experimentos empregado foi o fatorial Completo do tipo 2^2 com três pontos centrais. Nesse planejamento, um total de sete corridas foram realizadas, das quais três foram efetuadas no ponto central.

Somente foram avaliadas a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Todas as demais variáveis foram fixadas. A temperatura do condensador respeitou a diferença de temperatura mínima com relação à temperatura do evaporador, necessária para uma troca térmica eficaz. Novamente, de acordo com estudos anteriores, a temperatura do condensador não influenciou significativamente a variável resposta para óleos lubrificantes (WINTER, 2007) e, portanto, não haveria problemas em manipulá-la de acordo com a diferença de temperatura mínima necessária, caso realmente houvesse necessidade. A Tabela 4.1 fornece o valor das variáveis que foram fixadas nesse experimento.

O planejamento fatorial completo 2^2 com três pontos centrais é quantitativo e fornece a equação do modelo dentro da faixa de trabalho empregada. O emprego desse tipo de

planejamento, que foi explorado em alguns trabalhos na literatura com óleos lubrificantes e resíduos de petróleo (SBAITE, 2006; WINTER, 2007), permitiu conhecer e aprimorar a técnica de planejamento experimental para os planejamentos posteriores, além de se obter um modelo estatístico a partir dele.

Tabela 4.1: Variáveis fixadas no experimento

Variáveis Fixadas	Valores
Pressão do sistema	0,00075 mmHg
Temperatura de Alimentação	60°C
Temperatura do Condensador	40°C
Temperatura do Resíduo	80°C
Rotação do prato giratório	350 rpm

A Tabela 4.2 esclarece quais são os valores das variáveis independentes em cada nível. Como o planejamento experimental se trata do fatorial completo 2^2 com três pontos centrais, três níveis foram empregados no experimento. São eles os níveis inferior (-1), central (0) e superior (+1). Em cada nível, há o valor correspondente de cada variável independente.

Tabela 4.2: Níveis do experimento para o óleo lubrificante W

Níveis	(-1)	(0)	(+1)
Q (mL/h)	400	550	700
T (°C)	85	112	139

Para simplificação e estética dos dados nas tabelas, a temperatura do evaporador, que é a temperatura de operação do destilador molecular, será chamada somente de T e a vazão de alimentação somente de Q . $\%D$ se refere à porcentagem mássica de destilado.

A Tabela 4.3 fornece os resultados da porcentagem mássica de destilado deste experimento em ordem crescente de cima para baixo. Cada linha corresponde a uma corrida, e os valores entre parênteses indicam os níveis associados aos seus respectivos valores experimentais.

Através da Figura 4.1, fica mais perceptível a configuração de cada corrida experimental. Cada círculo representa uma corrida. Para exemplificação, as três corridas no nível central (0) representam na Tabela 4.3 as três últimas linhas, e essas são, respectivamente, os três círculos centrais da Figura 4.1.

Tabela 4.3: Planejamento Experimental para o óleo lubrificante W

Q (mL/h)	T (°C)	%D	Corridas
700 (+1)	85 (-1)	8,54	2
400 (-1)	85 (-1)	18,02	1
700 (+1)	139 (+1)	55,70	7
400 (-1)	139 (+1)	77,93	6
550 (0)	112 (0)	44,60	5
550 (0)	112 (0)	41,93	4
550 (0)	112 (0)	43,89	3

A Tabela 4.3 fornece algumas informações relevantes acerca do comportamento das variáveis independentes diante da variável resposta. Quando a vazão de alimentação variou de 400 mL/h (-1) até 700 mL/h (+1) numa temperatura de 139°C (+1), houve uma diminuição de 22,23% de porcentagem mássica de destilado. Do mesmo modo, quando a vazão de alimentação variou de 400 mL/h (-1) até 700 mL/h (+1) na temperatura fixada de 85°C (-1), houve uma diminuição de 9,48% da porcentagem mássica de destilado. Já a temperatura do evaporador, numa mesma vazão a 400 mL/h (-1), fez com que a porcentagem mássica de destilado aumentasse quase 60%. Se considerarmos também a variação da temperatura do evaporador para o nível superior da vazão de alimentação, 700 mL/h (+1), há um acréscimo de 47,16% da porcentagem mássica de destilado. Assim, a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão de alimentação.

A Figura 4.2 mostra o gráfico de *pareto* das variáveis independentes. A linha vertical pontilhada determina o limite de significância de 95%. Quando a barra de cada variável independente fica à direita dessa linha vertical pontilhada, quer dizer que os efeitos ou a interação entre estes influenciam significativamente a variável resposta. Dessa forma, tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação tiveram uma influência signi-

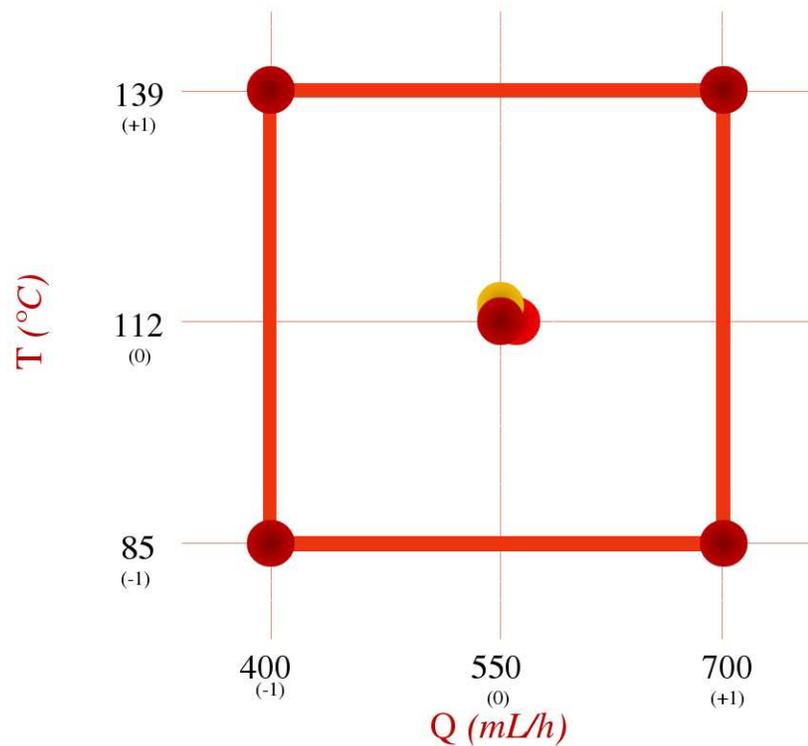


Figura 4.1: Esboço do planejamento fatorial completo 2^2 com três pontos centrais

ficativa na porcentagem mássica de destilado obtida no experimento. Além disso, existe influência da interação entre esses dois efeitos ($Q \cdot T$) dentro da faixa de significância de 95%. Dessa maneira, não se pode negligenciar o efeito de interação entre a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação no presente planejamento experimental. Nota-se, também, na Figura 4.2, que a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão de alimentação.

A Tabela 4.4 fornece os efeitos que cada variável independente apresenta na variável resposta.

O *erro puro* se trata do erro associado à dispersão dos dados em cada nível da variável resposta em torno de sua própria média. É o erro associado aos experimentos. Este é calculado pelas três corridas no ponto central. O *teste p* se refere à probabilidade de

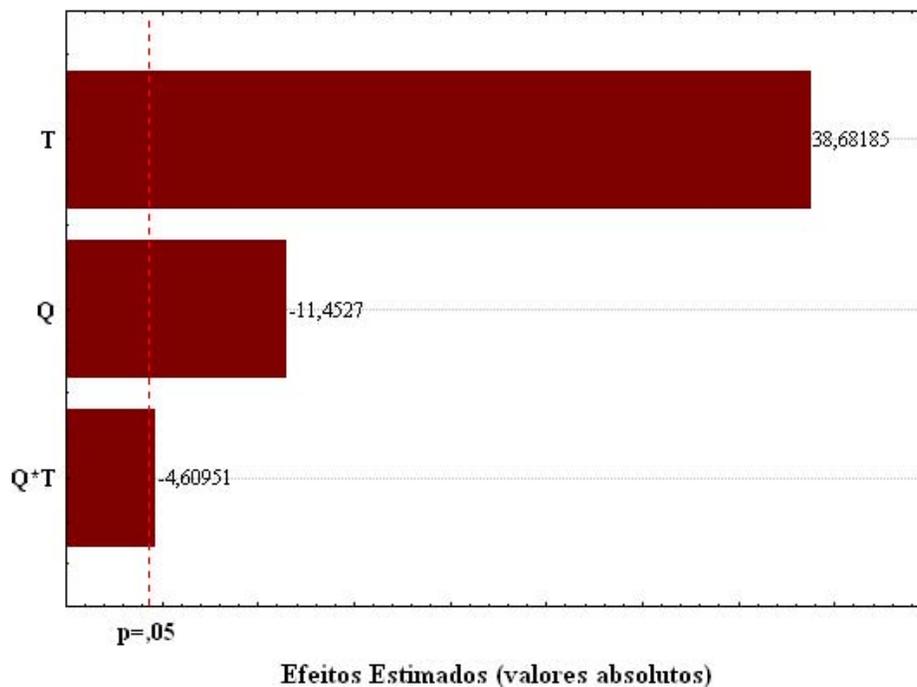


Figura 4.2: Gráfico de Pareto das variáveis independentes estudadas

significância que foi de 95%. O teste p requer que o seu valor máximo seja 0,05 (igual a 5%) para que o resultado seja significativo. A Tabela 4.4 mostra os efeitos significativos, cujo valor de p é inferior a 0,05.

Tabela 4.4: Efeitos do planejamento fatorial completo 2^2 para o óleo lubrificante W

	Efeitos	Erro puro	p
Média	41,5153	0,523138	0,000159
Q	-15,8516	1,384092	0,007538
T	53,5392	1,384092	0,000668
$Q \cdot T$	-6,3800	1,384092	0,043982

A Tabela 4.5 fornece a análise de variância – ou tabela ANOVA – do planejamento em estudo. Esta tabela mostra as contribuições da regressão e dos resíduos nos experimentos. As contribuições pela regressão se dão pela soma das variâncias dos efeitos significativos.

As contribuições pelo resíduo se dão pela soma das variâncias do erro puro e da falta de ajuste do modelo. Na terceira coluna da Tabela 4.5, *Nº de g.l.* significa *números de graus de liberdade*.

A porcentagem de variância explicável foi de 99,25%, o que significa que 99,25% da variância total é explicada pela regressão, ou seja, pela variância gerada através das variáveis independentes estudadas. Para os resíduos, apenas 0,75%. A porcentagem máxima de variância explicável mostra que 99,87% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,13%).

Tabela 4.5: Tabela ANOVA para o óleo lubrificante W

Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	3158,42	2	1579,2
Resíduos	23,9	3	7,9
Falta de Ajuste	20,1	1	20,1
Erro Puro	3,9	2	1,9
TOTAL	3182,3	6	530,4
%var. explicada	99,25		
%máx. var. explicável	99,87		

A Tabela 4.6 diz respeito ao teste F obtido nos experimentos. Ela evidencia as razões das médias quadráticas para avaliar se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não.

Tabela 4.6: Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)

MQ_R/MQ_r	198,28
$F_{2,8}$	9,55
MQ_{Faj}/MQ_{Ep}	10,47
$F_{6,2}$	18,51

Essa tabela mostra que a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 21 vezes maior que o valor de F

tabelado ($F_{2,8}$). Estatisticamente, a razão entre as médias quadráticas tem que ser *bem maior* do que o valor de F tabelado (NETO et al., 2003). Isso evidencia no experimento uma regressão significativa. A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) deve ser *menor* que o F tabelado ($F_{6,2}$) com seus respectivos graus de liberdade. Assim, o segundo teste F mostra que o modelo está bem ajustado às observações. Portanto, estatisticamente, pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial Completo 2^2 para o óleo lubrificante W.

O modelo estatístico inicial que descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional entre os níveis inferiores (-1) e superiores (+1) segue a Equação 4.1.

$$\%D = 41,51532 - 7,92580 \cdot Q + 26,76962 \cdot T - 3,18999 \cdot T \cdot Q \quad (4.1)$$

onde $\%D$ é a porcentagem mássica de destilado, *adimensional*; Q é a vazão de alimentação, em mL/h e T é a temperatura do evaporador, em $^{\circ}C$.

Os coeficientes no modelo estatístico se referem aos *estimadores* na análise de regressão (vide seção 3.3.1).

Neste modelo estatístico, previsto pela Equação 4.1, não se deve colocar o valor original das variáveis independentes, e sim o nível correspondente, com o auxílio da Tabela 4.2.

A Figura 4.3 se refere à predição e observação dos dados obtidos, experimentalmente, através do planejamento fatorial completo 2^2 com três pontos centrais. Os valores preditos (ordenada) são aqueles determinados a partir da curva que se sobrepõe aos pontos, ou seja, através do modelo estatístico. Os valores observados (abscissa) são aqueles obtidos durante o experimento. Esse gráfico permite facilitar o entendimento de quanto o modelo previsto (ou predito) está afastado ou não dos valores obtidos experimentalmente.

O coeficiente de correlação (R^2) foi de 99,249%, e este fica restrito somente ao intervalo dos níveis (-1) e (+1) do planejamento fatorial Completo 2^2 com três pontos centrais, uma vez que esta foi a faixa de trabalho empregada. Percebe-se, portanto, que o modelo está bem ajustado de acordo com a Figura 4.3.

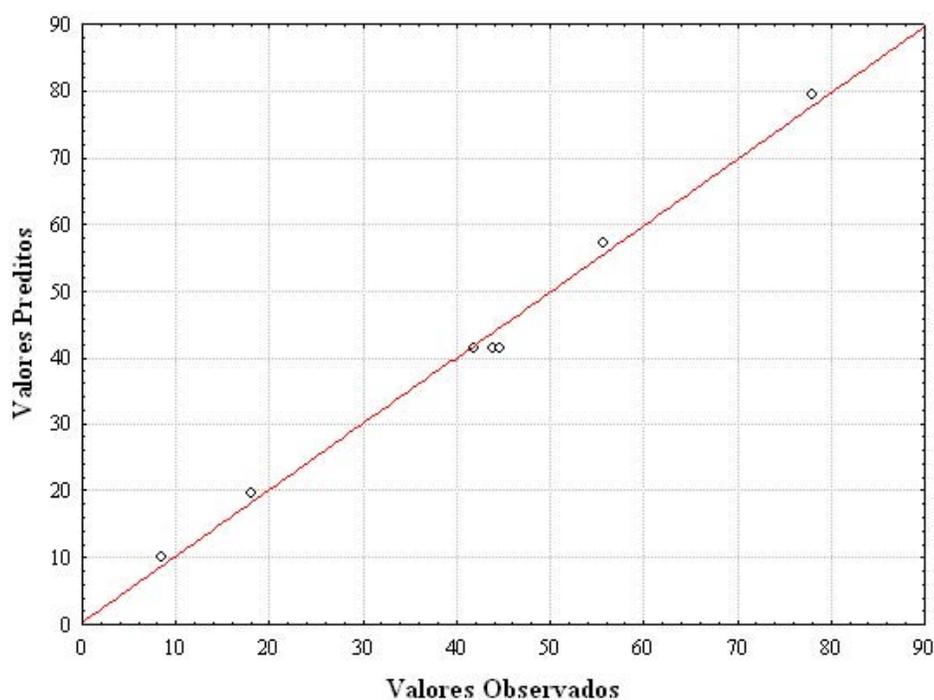


Figura 4.3: Gráfico dos dados Preditos vs. Observados

Na Figura 4.4, verifica-se a conformação dos níveis no formato do esboço feito através da Figura 4.1. Esta figura fornece o diagrama de contorno obtido nesse experimento. A legenda no canto inferior direito da Figura 4.4 fornece a intensidade da variável resposta – produzida pelo software *Statistica 7.0* – a fim de facilitar o entendimento da influência da vazão de alimentação e temperatura do evaporador na intensidade da porcentagem mássica de destilado. Como consequência disso, o diagrama de contorno produz curvas de nível devido a essa intensidade da variável resposta. Como se pode perceber, a intensidade da porcentagem mássica de destilado aumenta bastante do nível inferior da temperatura do

evaporador até o nível superior. Com relação a vazão de alimentação, existe um aumento do nível superior para o nível inferior (por isso o valor negativo do efeito devido à vazão de alimentação, conforme descrição na Tabela 4.4), embora esse aumento seja bem inferior ao da temperatura de alimentação.

Através da Figura 4.4, também pode ser observado que, no nível inferior da vazão de alimentação (400 mL/h), a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que no nível superior (700 mL/h). Para se notar mais claramente essa diferença, os pontos onde estão localizados o valor de maior temperatura do evaporador estão em curvas de níveis distintas, onde a corrida cuja vazão de alimentação corresponde a 400 mL/h apresentou uma maior quantidade de porcentagem mássica de destilado do que a corrida com vazão de alimentação a 700 mL/h.

Portanto, observa-se que tanto a vazão de alimentação quanto a temperatura do evaporador têm, isoladamente, efeitos significativos na intensidade da variável resposta, além da interação das duas variáveis independentes. O comportamento curvilíneo das curvas de nível confirma justamente a contribuição da interação destes dois efeitos, que não foram negligenciados. No entanto, deve-se esclarecer que a influência da temperatura do evaporador é bem maior que a vazão de alimentação na variável resposta.

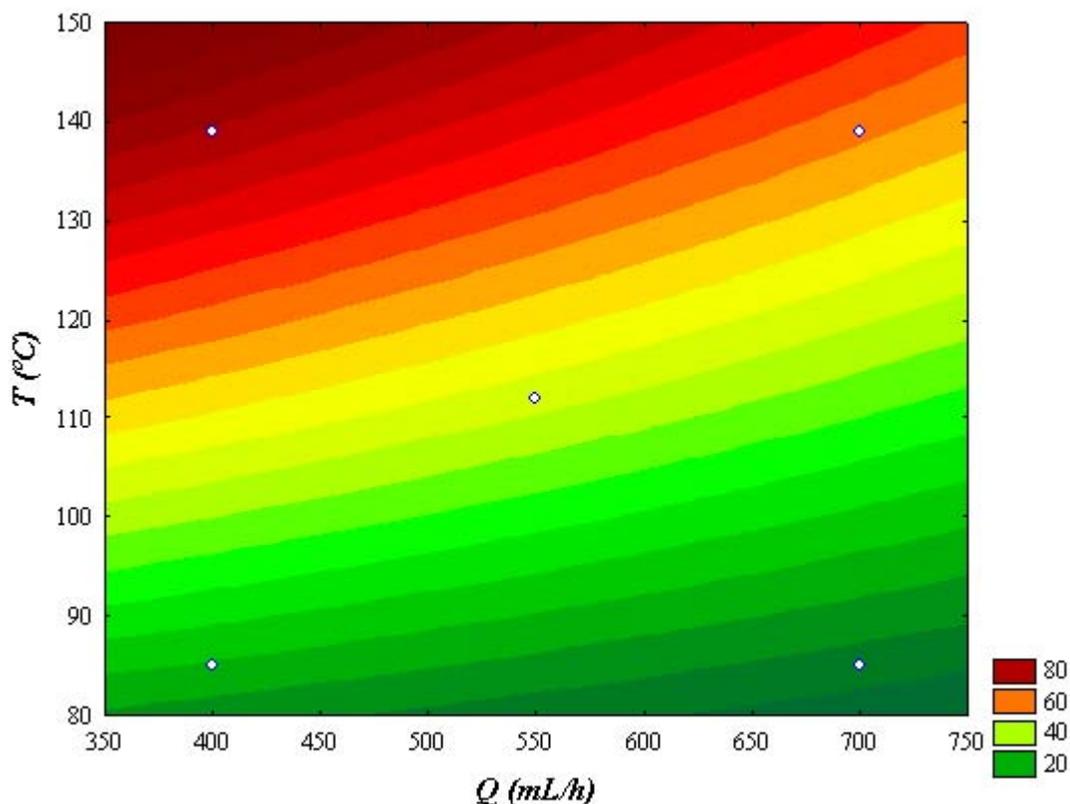


Figura 4.4: Diagrama de contorno do planejamento fatorial Completo do tipo 2^2 para o óleo lubrificante W

4.2 Destilador Molecular Centrífugo

Os valores das variáveis fixadas nos experimentos do destilador molecular centrífugo são mostrados na Tabela 4.7. Essas informações valem tanto para o experimento com o óleo lubrificante W quanto para o óleo lubrificante Z.

Claramente, percebe-se que as variáveis do destilador molecular centrífugo com seus respectivos valores são diferentes do destilador molecular de filme descendente, levando em consideração o uso da mesma matéria-prima. No destilador molecular centrífugo, a mínima pressão que o equipamento consegue atingir é 0,1 mmHg, ao contrário do desti-

lador molecular de filme descendente, onde a pressão atinge 0,00075 mmHg. Isto quer dizer que a pressão deste último é bem menor, o que favorece a separação das moléculas na região de evaporação. No destilador molecular de filme descendente, o filme tanto no evaporador quanto no condensador se forma através da força gravitacional, enquanto que no destilador molecular centrífugo – como o próprio nome deste tipo de equipamento diz – a força de formação do filme se deve à força centrífuga. Para isso, o evaporador dispõe de uma rotação fixa para que um fino filme líquido homogêneo seja formado. A rotação do evaporador não é controlada e foi especificada pelo fabricante. O seu valor se encontra, também, na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Variáveis fixadas no experimento

Variáveis Fixadas	Valores
Pressão do sistema	0,1 mmHg
Temperatura de Alimentação	25°C
Temperatura do Condensador	25°C
Rotação do Evaporador	1350 rpm

Dois óleos lubrificantes, W e Z (o óleo lubrificante W é menos viscoso que o Z), foram estudados no destilador molecular centrífugo. Da mesma forma que o destilador molecular de filme descendente em vidro, o propósito dessas matérias-primas derivadas de petróleo foi devido à facilidade de manuseio destes materiais, por apresentarem baixa viscosidade quando comparadas ao resíduo de petróleo estudado nessa dissertação de mestrado.

O planejamento fatorial de configuração axial, também conhecido como planejamento fatorial estrela, é bem mais detalhado que o fatorial completo do tipo 2^2 . Neste último, utilizado para o óleo lubrificante W no destilador molecular de filme descendente em vidro com três pontos centrais, cada variável independente varreu três níveis distintos. Já no planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais, cada variável independente varre cinco níveis distintos, permitindo um maior detalhamento do planejamento experimental.

Em cada óleo, foram realizadas onze corridas, sendo estas com três pontos centrais.

4.2.1 Óleo Lubrificante W

A Tabela 4.8 mostra os valores das variáveis independentes em cada nível estudado. São eles os níveis axial inferior (-1,4142), inferior (-1), central (0), superior (+1), e o nível axial superior (+1,4142). Em cada nível, tem-se o valor correspondente da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

Tabela 4.8: Níveis do planejamento experimental para o óleo lubrificante W

Níveis	(-1,4142)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,4142)
Q (g/h)	297,0	327,8	402,3	476,8	507,6
T (°C)	125	138	170	202	215

A Tabela 4.9 revela os resultados da porcentagem mássica de destilado deste experimento em ordem crescente de cima para baixo. Cada linha corresponde a uma corrida, e os valores entre parênteses indicam os níveis associados – conforme descrição da Tabela 4.8 – aos seus respectivos valores experimentais.

Tabela 4.9: Planejamento Experimental para o óleo lubrificante W

Q (g/h)	T (°C)	%D	Corridas
402,3 (0)	125 (-1,4142)	14,42	1
476,8 (+1)	138 (-1)	20,52	3
327,8 (-1)	138 (-1)	34,72	2
507,6 (+1,4142)	170 (0)	48,19	5
402,3 (0)	170 (0)	61,24	6
402,3 (0)	170 (0)	63,80	7
402,3 (0)	170 (0)	64,49	8
297,0 (-1,4142)	170 (0)	73,93	4
476,8 (+1)	202 (+1)	81,43	10
327,8 (-1)	202 (+1)	92,86	9
402,3 (0)	215 (+1,4142)	93,44	11

Através da Figura 4.5, fica mais compreensível a configuração de cada corrida experimental que foi mostrada na Tabela 4.8. Cada círculo representa uma corrida. Para melhor entendimento, as três corridas no nível central (0) representam na Tabela 4.9 as corridas 6,

7 e 8. Essas são, respectivamente, os três círculos centrais da Figura 4.5. Como pode ser percebido, os círculos externos correspondem às quatro corridas que foram incrementadas no planejamento fatorial de configuração axial que não haviam no planejamento fatorial completo do tipo 2^2 .

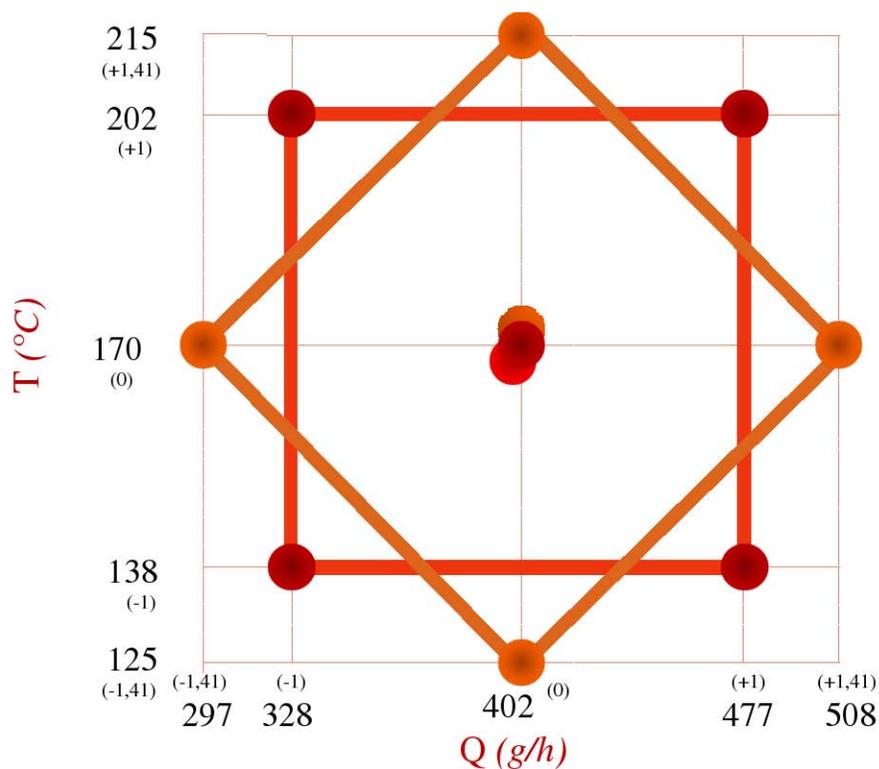


Figura 4.5: Esboço do planejamento fatorial de configuração axial

A Tabela 4.9 mostra várias informações relevantes a respeito do comportamento das variáveis independentes mediante a variável resposta. A vazão de alimentação, quando variou de 297,0 g/h (corrida 4) até 507,6 g/h (corrida 5) numa mesma temperatura do evaporador de 170°C, fez com que reduzisse quase 26% a porcentagem mássica de destilado. Ou seja, o aumento da vazão de alimentação promoveu a redução da porcentagem mássica de destilado. Já a temperatura do evaporador, quando foi de 125°C (corrida 1) até 215°C (corrida 11) numa mesma vazão de alimentação a 402,3 g/h, promoveu um

acréscimo de 79% na porcentagem mássica de destilado.

Assim, ambas as variáveis independentes contribuem na influência da porcentagem mássica de destilado e a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão de alimentação.

A Tabela 4.10 fornece a influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento experimental (entre os níveis -1,4142 e +1,4142). Ela mostra os *efeitos* significativos que cada variável independente tem na variável resposta, o *erro puro* e o *teste p*.

Tabela 4.10: Efeitos do planejamento experimental para o óleo lubrificante W

	Efeitos	Erro puro	p
Média	62,15306	0,7195	0,000134
Q	-15,5125	1,211436	0,006044
T	57,7019	1,21101	0,000440
T^2	-8,6632	1,377749	0,024371

Na Tabela 4.10, somente foram considerados os efeitos significantes, cujo valor de p é inferior a 0,05. Ainda, o sinal negativo do efeito na vazão de alimentação na Tabela 4.10 mostra que o aumento desta faz com que haja uma redução da porcentagem mássica de destilado.

O gráfico de *pareto* das variáveis independentes é mostrado na Figura 4.6. Como pode ser visto nesse gráfico, a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão de alimentação. Além do comportamento linear, a temperatura do evaporador apresenta um comportamento quadrático (vide Tabela 4.10) para com a porcentagem mássica de destilado.

Quando se aumenta, ao mesmo tempo, a vazão e a temperatura, nota-se um efeito insignificante de ambas as variáveis mediante a porcentagem mássica de destilado. Portanto, negligenciou-se o efeito de interação entre a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Da mesma maneira, negligenciou-se a influência quadrática do efeito

promovido pela vazão de alimentação.

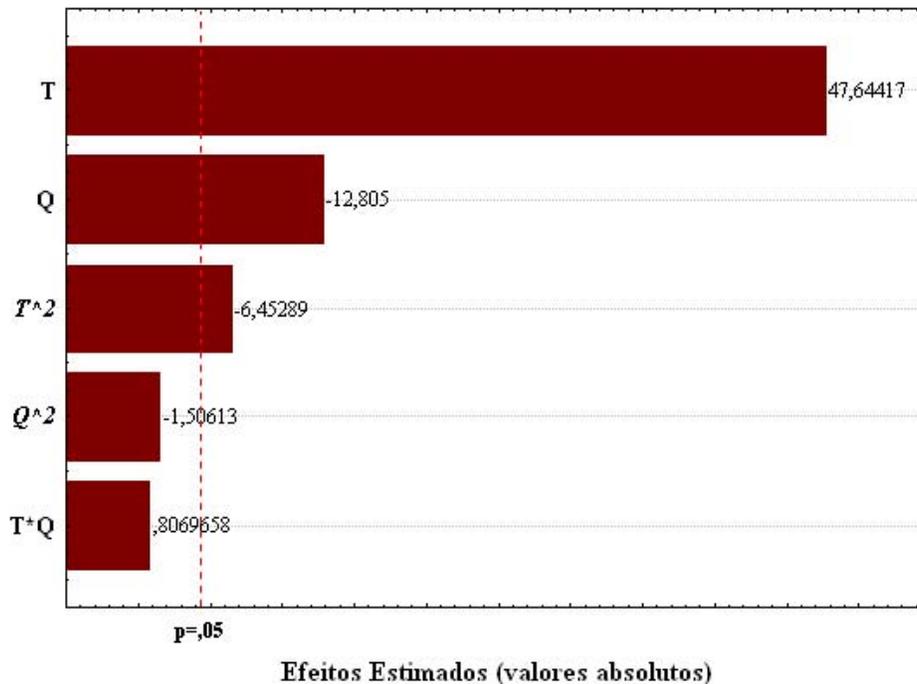


Figura 4.6: Gráfico de Pareto das variáveis independentes estudadas

A análise de variância é mostrada através da Tabela 4.11. Esta fornece as contribuições da variância da regressão e dos resíduos nos experimentos.

A porcentagem de variância explicável foi de 99,02%, o que significa que 99,02% da variância total é explicada pela regressão. Para os resíduos, apenas 0,98%. A porcentagem máxima de variância explicável mostra que 99,92% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,08%).

O teste F do presente planejamento experimental é mostrado na Tabela 4.12. Neste teste, é evidenciado se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não.

Essa tabela mostra que a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQR/MQ_r) é, aproximadamente, 109 vezes maior que o valor de F

tabelado ($F_{3,7}$). Isso evidencia no experimento uma regressão significativa, pois a razão entre as médias quadráticas, estatisticamente, tem que ser bem maior do que o valor de F tabelado.

Tabela 4.11: Tabela ANOVA para o Óleo lubrificante W

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	7220,3616	3	2406,7872
Resíduos	35,6462	7	5,0923
Falta de Ajuste	29,7792	5	5,9558
Erro Puro	5,8670	2	2,9335
TOTAL	7291,6539	10	729,1654
<hr/>			
%var. explicada	99,0223		
%máx. var. explicável	99,9195		

Tabela 4.12: Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)

MQ_R/MQ_r	472,63
$F_{3,7}$	4,35
MQ_{Faj}/MQ_{Ep}	2,03
$F_{5,2}$	19,30

A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) deve ser menor que o F tabelado ($F_{5,2}$) com seus respectivos graus de liberdade. Dessa maneira, observa-se na Tabela 4.12 que é 9,5 vezes menor. De acordo com Neto et al. (2003), quanto menor o valor de MQ_{Faj}/MQ_{Ep} , mais bem ajustado é o modelo.

Desse modo, pode-se validar estatisticamente o modelo produzido pelo planejamento fatorial de configuração axial para o óleo lubrificante W. O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue a Equação 4.2.

$$\%D = 62,15306 - 7,75443 \cdot Q + 28,85085 \cdot T - 4,33154 \cdot T^2 \quad (4.2)$$

onde $\%D$ é a porcentagem mássica de destilado, *adimensional*; Q é a vazão de alimentação, em g/h e T é a temperatura do evaporador, em $^{\circ}C$.

O efeito da vazão de alimentação (Q), tomado como exemplo, foi de $-15,5125$ (Tabela 4.10) e seu estimador (coeficiente da equação do modelo) corresponde à metade de seu valor ($-7,75443$). Neste modelo estatístico, previsto pela Equação 4.2, não se deve colocar o valor original das variáveis independentes, e sim o nível correspondente, com o auxílio da Tabela 4.8.

Assim, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo estatístico dentro da faixa de trabalho.

A Figura 4.7 se refere à predição e observação dos dados obtidos experimentalmente através do planejamento fatorial de configuração axial. Percebe-se, portanto, que o modelo está bem ajustado de acordo com a Figura 4.7.

Na Figura 4.8, verifica-se a conformação dos níveis no formato do esboço feito através da Figura 4.5. Esta figura fornece o diagrama de contorno obtido nesse experimento. A legenda no canto inferior direito da Figura 4.8 fornece a intensidade da variável resposta distribuída em curvas de nível produzida pelo software *Statistica 7.0*. Percebe-se, no diagrama de contorno, que as curvas de nível são praticamente lineares até valores de temperatura do evaporador a $170^{\circ}C$. A partir daí, as curvas de nível começam mais nitidamente a apresentarem comportamento não linear devido a contribuição quadrática da temperatura do evaporador na variável resposta. Além disso, as curvas de nível aumentam a intensidade no sentido do aumento da temperatura do evaporador e diminuição da vazão de alimentação.

Outra informação bastante relevante no diagrama de contorno diz respeito às duas cor-

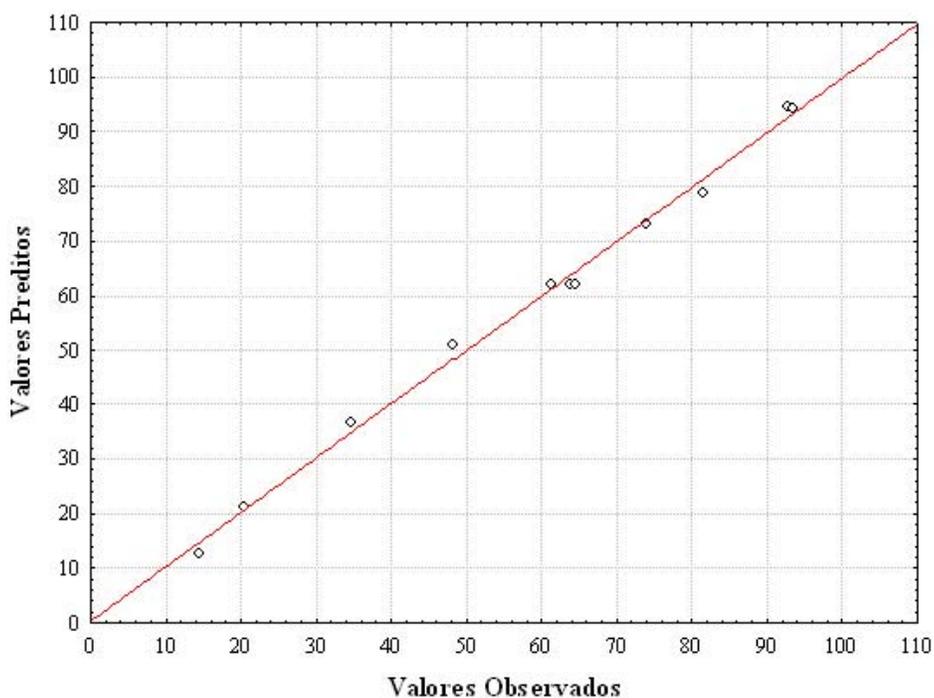


Figura 4.7: Gráfico dos valores Preditos vs. Observados

ridas (9 e 11) que apresentaram os maiores valores de porcentagem mássica de destilado. Elas estão, conforme a Figura 4.8, na mesma curva de nível. Em faixas de temperatura do evaporador maiores, mesmo tendo conhecimento de que o aumento da vazão reduz em pequena intensidade a porcentagem mássica de destilado, pode-se trabalhar com altas faixas de vazão maiores, desde que com temperaturas de operação mais elevadas, para que estas fiquem na mesma curva de nível, ou seja, que tenham a mesma porcentagem mássica de destilado.

Portanto, observa-se que tanto a vazão de alimentação quanto a temperatura do evaporador têm, isoladamente, efeitos significativos na intensidade da variável resposta, além da contribuição quadrática da temperatura do evaporador. No entanto, os efeitos linear e quadrático da temperatura do evaporador influenciam muito mais a porcentagem mássica de destilado do que os demais efeitos.

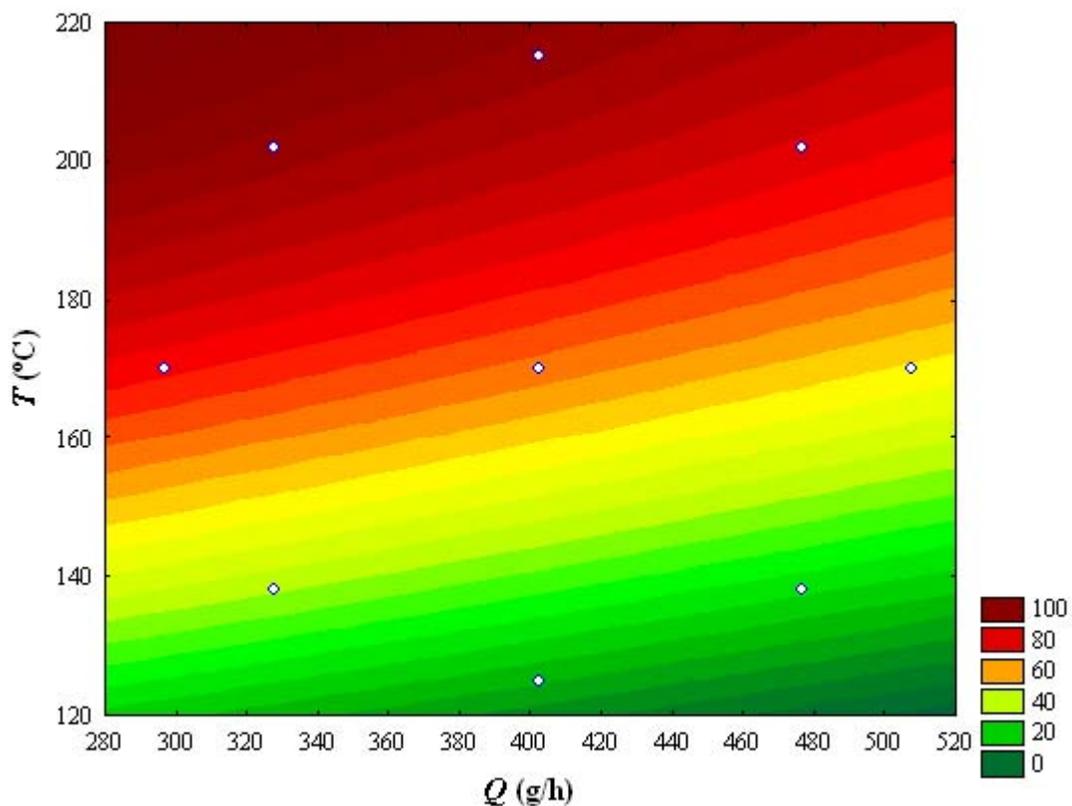


Figura 4.8: Diagrama de contorno do planejamento fatorial de configuração axial para o óleo lubrificante W

4.2.2 Óleo Lubrificante Z

Nesse planejamento experimental, o tipo de configuração também foi axial. A matéria-prima utilizada foi o óleo lubrificante Z.

A Tabela 4.13 mostra os valores das variáveis independentes em cada nível estudado. Como o planejamento experimental estudado foi o de configuração axial com três pontos centrais, cinco níveis foram empregados no experimento. Em cada nível, tem-se o valor correspondente da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

As condições de operação (Tabela 4.7) foram as mesmas para o óleo lubrificante W.

Como este é menos viscoso que o óleo lubrificante Z, percebeu-se a necessidade de maiores faixas de temperatura do evaporador – quando comparado com o óleo lubrificante W – para obter os rendimentos necessários da matéria-prima em estudo.

Tabela 4.13: Níveis do experimento com o óleo lubrificante Z

Níveis	(-1, 4142)	(-1)	(0)	(+1)	(+1, 4142)
Q (g/h)	297,0	327,8	402,3	476,8	507,6
T (°C)	150	163	195	227	240

Os resultados da porcentagem mássica de destilado deste experimento em ordem crescente de cima para baixo são mostrados na Tabela 4.14. Cada linha corresponde a uma corrida, e os valores entre parênteses indicam os níveis associados (Tabela 4.13) aos seus respectivos valores experimentais.

Tabela 4.14: Planejamento experimental para o óleo lubrificante Z

Q (g/h)	T (°C)	%D	Corridas
402,3 (0)	150 (-1, 4142)	9,47	1
476,8 (+1)	163 (-1)	15,84	3
327,8 (-1)	163 (-1)	22,95	2
507,6 (+1, 4142)	195 (0)	32,70	5
402,3 (0)	195 (0)	37,41	8
402,3 (0)	195 (0)	38,51	7
402,3 (0)	195 (0)	38,53	6
297,0 (-1, 4142)	195 (0)	46,49	4
476,8 (+1)	227 (+1)	54,25	10
327,8 (-1)	227 (+1)	60,41	9
402,3 (0)	240 (+1, 4142)	65,31	11

Através da Figura 4.9, fica mais nítida a configuração de cada corrida experimental que foi mostrada na Tabela 4.8. Cada círculo representa uma corrida. Para melhor entendimento, as três corridas no nível central (0) representam na Tabela 4.14 as corridas 6, 7 e 8. Essas são, respectivamente, os três círculos centrais da Figura 4.9.

A Tabela 4.14 permite várias informações importantes acerca do comportamento das

variáveis independentes com relação a variável resposta. A vazão de alimentação, quando variou de 297,0 g/h (corrida 4) até 507,6 g/h (corrida 5) numa mesma temperatura do evaporador de 195°C, fez com que reduzisse quase 14% a porcentagem mássica de destilado. Ou seja, o aumento da vazão de alimentação promoveu a redução da porcentagem mássica de destilado numa intensidade muito menor que o óleo lubrificante W (Tabela 4.9). Já a temperatura do evaporador, quando foi de 150°C (corrida 1) até 240°C (corrida 11) numa mesma vazão de alimentação a 402,3 g/h, promoveu um acréscimo de 56% na porcentagem mássica de destilado.

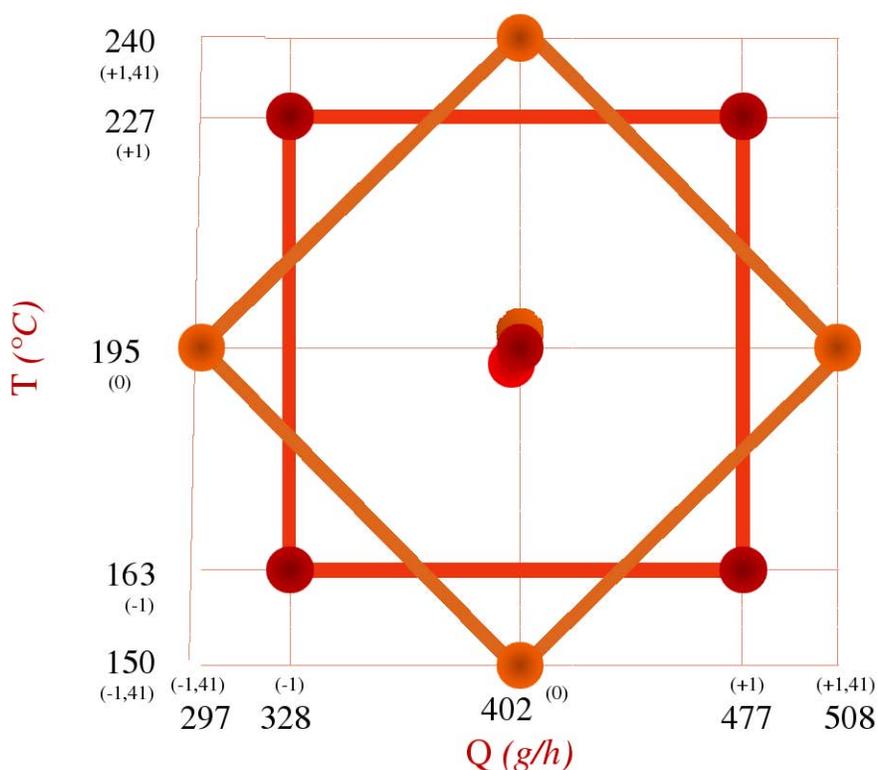


Figura 4.9: Esboço do planejamento fatorial de configuração axial

A Tabela 4.15 fornece a influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento experimental (entre os níveis -1,4142 e +1,4142). Ela evidencia os *efeitos* significativos que cada variável independente tem na variável resposta,

o erro puro e o teste p .

O sinal negativo do efeito na vazão de alimentação na Tabela 4.15 mostra que o aumento desta faz com que haja uma redução da porcentagem mássica de destilado. Já para a temperatura do evaporador ocorre o contrário: o seu aumento promove o aumento da porcentagem mássica de destilado.

Tabela 4.15: Efeitos do planejamento experimental para o óleo lubrificante Z

	Efeitos	Erro puro	p
Média	38,35245	0,192427	0,000025
Q	-8,19400	0,451408	0,003021
T	38,71073	0,451283	0,000136

O gráfico de *pareto* das variáveis independentes é mostrado na Figura 4.10.

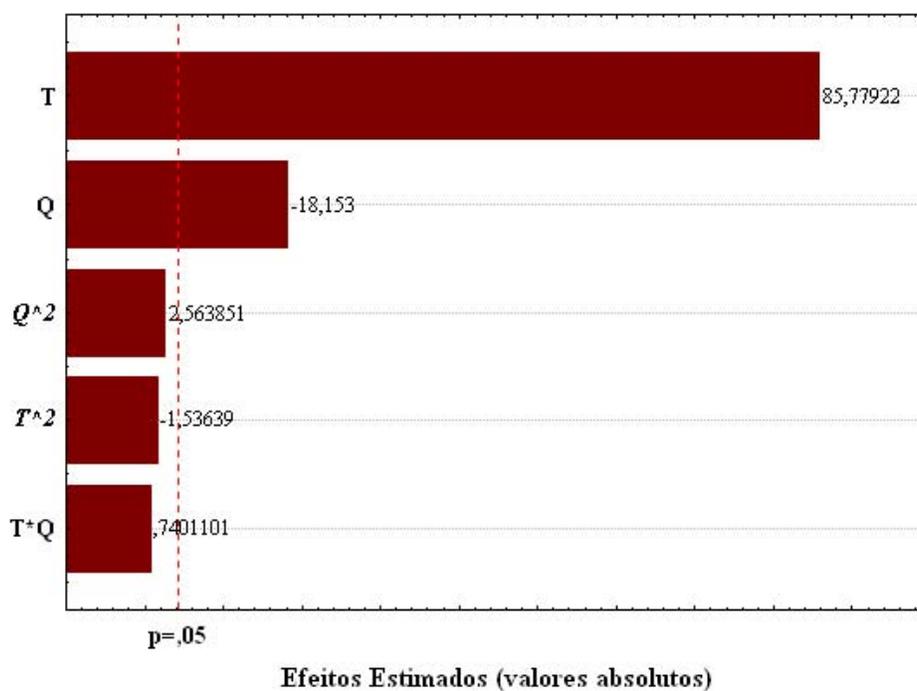


Figura 4.10: Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas

Como se percebe no gráfico de pareto (Figura 4.10), a temperatura do evaporador

influencia muito mais a variável resposta do que a vazão de alimentação. De acordo com as informações do gráfico de pareto, nem a temperatura do evaporador nem a vazão de alimentação apresentaram comportamento quadrático (vide Tabela 4.15).

Assim, ambas as variáveis independentes contribuem na influência da porcentagem mássica de destilado e a temperatura do evaporador influencia muito mais a intensidade da variável resposta do que a vazão de alimentação. Quando se aumenta, ao mesmo tempo, a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador, nota-se um efeito insignificante de ambas as variáveis frente à porcentagem mássica de destilado. Por isso, negligenciou-se o efeito de interação entre a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação.

A Tabela 4.16 fornece a análise de variânciado planejamento estudado. 99,61% da variância total é explicada por erros devido à regressão e a porcentagem máxima de variância explicável mostra que 99,97% da variância total é explicada pela regressão. O restante é dado pelo erro puro associado ao experimento (0,03%).

Tabela 4.16: Tabela ANOVA para o óleo lubrificante Z

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	3131,2463	2	1565,6231
Resíduos	12,1010	8	1,5126
Falta de Ajuste	11,2864	6	1,8811
Erro Puro	0,8146	2	0,4073
TOTAL	3143,3473	10	314,3347
%var. explicada	99,6150		
%máx. var. explicável	99,9741		

O teste F deste planejamento experimental é mostrado na Tabela 4.17 e evidencia as razões das médias quadráticas para avaliar se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não.

A razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQR/MQ_r) é aproximadamente 232 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{2,8}$). Isso

evidencia no experimento uma regressão significativa, pois a razão entre as médias quadráticas é ser bem maior do que o valor de F tabelado.

Tabela 4.17: Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)

MQ_R/MQ_r	1035,0341
$F_{2,8}$	4,46
MQ_{Faj}/MQ_{Ep}	4,6183
$F_{6,2}$	19,33

A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) deve ser menor que o F tabelado ($F_{6,2}$) com seus respectivos graus de liberdade. Dessa maneira, observa-se na Tabela 4.17 que é 4,2 vezes menor.

Desse modo, pode-se validar estatisticamente o modelo produzido pelo planejamento fatorial de configuração axial para o óleo lubrificante Z. O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue a Equação 4.3.

$$\%D = 38,35245 - 4,09700 \cdot Q + 19,35537 \cdot T \quad (4.3)$$

onde $\%D$ é a porcentagem mássica de destilado, *adimensional*; Q é a vazão de alimentação, em g/h e T é a temperatura do evaporador, em $^{\circ}C$.

Neste modelo estatístico, previsto pela Equação 4.3, não se deve colocar o valor original das variáveis independentes, e sim o nível correspondente, com o auxílio da Tabela 4.13.

Assim, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo estatístico dentro da faixa de trabalho.

A predição e observação dos dados obtidos experimentalmente através do planejamento fatorial de configuração axial é mostrada na Figura 4.11.

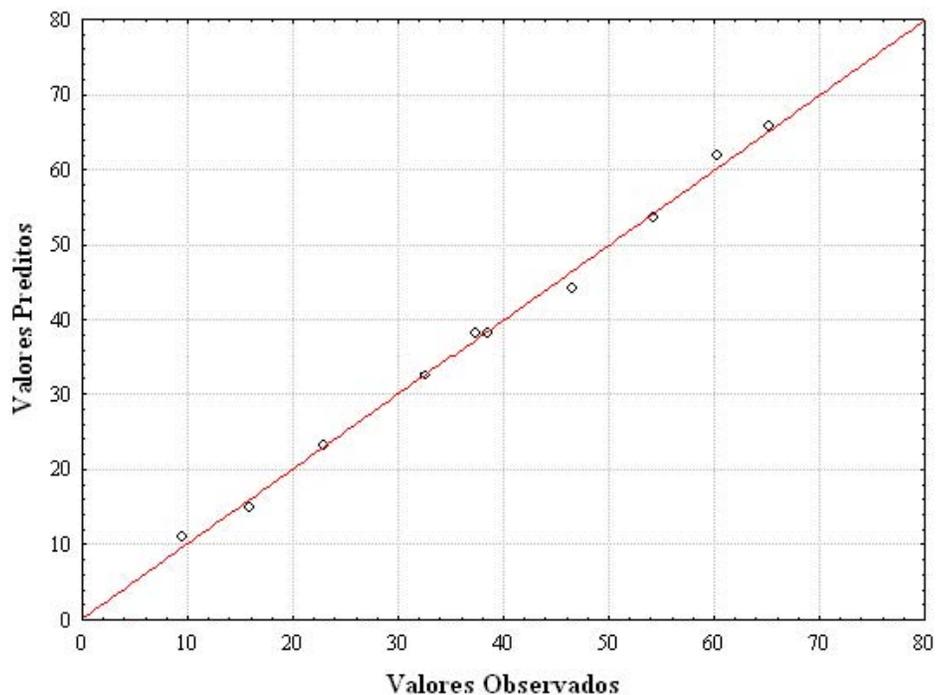


Figura 4.11: Gráfico dos valores Preditos vs. Observados

Como mostra a Figura 4.11, confirma-se o modelo bem ajustado obtido através do planejamento fatorial de configuração axial.

Na Figura 4.12, verifica-se a conformação dos níveis no formato do esboço feito através da Figura 4.9. Esta figura fornece o diagrama de contorno obtido nesse experimento. A legenda na Figura 4.12 fornece a intensidade da variável resposta distribuída em curvas de nível produzida pelo software *Statistica 7.0*. Como é visto na Figura 4.12, as curvas de nível são lineares ao longo de todo o diagrama de contorno e está de acordo com a linearidade do modelo estatístico apresentado na Equação 4.3.

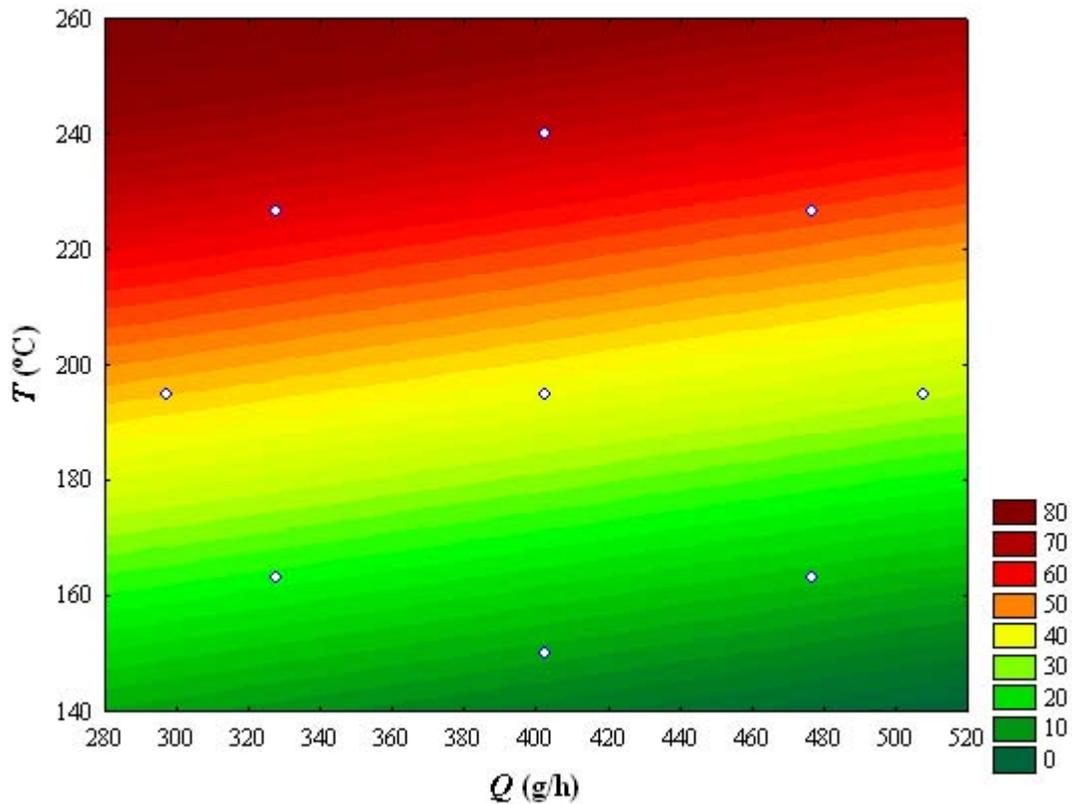


Figura 4.12: Diagrama de contorno para o óleo lubrificante Z

As curvas de nível aumentam a intensidade no sentido do aumento da temperatura do evaporador e diminuição da vazão de alimentação. No entanto, a influência da vazão de alimentação é muito menor que a temperatura do evaporador. Isso é mostrado no diagrama de contorno através da pequena inclinação das curvas de nível diante da abscissa. Mesmo assim, pode-se trabalhar com faixas de vazão de alimentação elevadas para se obter uma boa quantidade de destilado desde que se trabalhe com temperaturas de operação mais elevadas, para que estas fiquem na mesma curva de nível, ou seja, que tenham a mesma porcentagem mássica de destilado.

4.3 Conclusões

No planejamento experimental para o destilador molecular de filme descendente em vidro, cuja matéria-prima do equipamento foi o óleo lubrificante W, o planejamento fatorial completo 2^2 com três pontos centrais foi utilizado para avaliar o comportamento das variáveis independentes com relação a variável resposta. Tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação influenciaram, significativamente, a porcentagem mássica de destilado. Além da influência dessas variáveis isoladas na variável resposta, a interação entre elas dentro da faixa de significância de 95% também contribuiu para influenciar a variável resposta. Conseguiu-se um coeficiente de correlação 99,25% e o modelo estatístico foi obtido, já que pelos testes F este foi validado. Nesse experimento, a temperatura do evaporador influenciou muito mais a variável resposta que a vazão de alimentação, como todos os demais experimentos.

No destilador molecular centrífugo, os resultados também ficaram satisfatórios pelo fato de se ter trabalhado com um tipo de planejamento experimental mais robusto, o fatorial de configuração axial. Pelo teste F, em ambos os óleos lubrificantes, comprovou-se que modelos estatísticos são válidos dentro da faixa de trabalho empregada. No experimento com o óleo lubrificante W, a temperatura influenciou quadraticamente a variável resposta além da contribuição linear. Percebeu-se, também, que a vazão de alimentação influenciou mais a variável resposta para o óleo lubrificante W do que o óleo lubrificante Z.

5 Condução dos Planejamentos Experimentais em Resíduos de Petróleo

Neste Capítulo, são apresentados os resultados dos planejamentos experimentais efetuados em dois resíduos de petróleo: Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+. Para sigilo dos fornecedores, houve a necessidade de especificar as nomenclaturas dos resíduos de petróleo através de nomes fantasia.

Na etapa exploratória (Capítulo 4), o intuito da experimentação foi para familiarização operacional dos destiladores moleculares. Utilizaram-se matérias-primas (óleos lubrificantes) cujas viscosidades foram bem inferiores aos resíduos de petróleo que foram estudados nessa seção. Por essa característica, os óleos lubrificantes foram bastante úteis nessa etapa de familiarização e conhecimento das condições operacionais devido a sua facilidade de manuseio ao longo de todo o equipamento. Concluída essa etapa, após domínio operacional dos destiladores moleculares, como também a técnica estatística dos planejamentos experimentais, foi possível trabalhar com os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+.

Ademais, a etapa exploratória agregou muitas informações acerca das potencialidades de fracionamento de óleos lubrificantes em ambos os destiladores moleculares. Por causa disso, possibilitou o surgimento de vários trabalhos futuros a respeito do fracionamento de óleos lubrificantes no processo de destilação molecular.

Nessa etapa de condução dos experimentos dos resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+, utilizou-se o planejamento fatorial de configuração axial com três pontos centrais. Nesse planejamento, também foram realizadas onze corridas para cada resíduo de petróleo.

A primeira parte deste capítulo descreve a condução dos experimentos e suas respectivas análises estatísticas para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+. A outra parte trata da outra matéria-prima, o resíduo de vácuo Sigma 550°C+. Ambos os resíduos de petróleo foram conduzidos no destilador molecular de filme descendente em vidro.

5.1 Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+

Para se trabalhar com a manipulação das variáveis independentes, especificamente a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador, foi necessário deixar as demais fixadas para a condução do planejamento fatorial de configuração axial. Os valores das variáveis fixadas nos experimentos do destilador molecular de filme descendente em vidro são mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Variáveis fixadas no experimento

Variáveis Fixadas	Valores
Pressão do sistema	0,00075 mmHg
Temperatura de Alimentação	100°C
Temperatura do Resíduo	170°C
Temperatura do Condensador	80°C
Rotação do prato giratório	350 rpm

Os valores da temperatura do condensador, da temperatura do resíduo e da temperatura de alimentação fixados na condução dos experimentos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+ são bem maiores que os obtidos no óleo lubrificante W (Tabela 4.1). Como o resíduo atmosférico Lambda 400°C+ é bem mais viscoso que o óleo lubrificante, foi necessário trabalhar com temperaturas bem maiores para permitir o escoamento adequado

dessa matéria-prima no equipamento. Quanto maior a viscosidade do material, maior é a resistência que este dispõe para escoamento. Ou seja, menor é a velocidade que o material se apresenta para escoamento. Assim, com esses valores de temperatura, foi possível escoar, satisfatoriamente, o resíduo atmosférico Lambda 400°C+ no equipamento.

O valor da velocidade de rotação do prato giratório que distribui a matéria-prima na região de evaporação é controlável. Ele foi fixado em 350 rpm devido a trabalhos anteriores na literatura (SBAITE, 2005; WINTER, 2007).

Os valores das variáveis independentes em cada nível estudado são mostrados na Tabela 5.2. Tem-se o valor correspondente da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

Tabela 5.2: Níveis do experimento para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Níveis	(-1,4142)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,4142)
Q (mL/h)	387	420	500	580	613
T (°C)	150	176	240	307	330

A Tabela 5.3 exibe os resultados da porcentagem mássica de destilado (%D) deste experimento em ordem crescente, considerando esta de cima para baixo. O valor da porcentagem mássica de destilado em cada corrida é exposto na terceira coluna desta Tabela. Cada linha corresponde a uma corrida, e os valores entre parênteses das variáveis independentes indicam os níveis associados – conforme descrição da Tabela 5.2 – aos seus valores experimentais correspondentes. Em cada corrida, existe uma determinada configuração e essa é descrita através do planejamento fatorial de configuração axial. O resultado de cada corrida a partir de uma configuração das variáveis independentes, conforme a Tabela 5.2, está na terceira coluna correspondente e essa é a variável resposta.

Através da Figura 5.1, fica mais compreensível a configuração de cada corrida experimental que foi exibida nas Tabelas 5.2 e 5.3. Cada círculo representa uma corrida. Para melhor entendimento, as três corridas no nível central (0) representam na Tabela 5.3 as corridas 6, 7 e 8. Essas são, respectivamente, os três círculos centrais da Figura 5.1.

Tabela 5.3: Planejamento experimental para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Q (mL/h)	T (°C)	%D	Corridas
500 (0)	150 (-1,4142)	17,66	1
580 (+1)	176 (-1)	28,67	3
420 (-1)	176 (-1)	31,50	2
613 (+1,4142)	240 (0)	50,53	5
500 (0)	240 (0)	51,69	8
500 (0)	240 (0)	51,79	6
500 (0)	240 (0)	52,32	7
387 (-1,4142)	2400 (0)	52,92	4
580 (+1)	307 (+1)	65,63	10
420 (-1)	307 (+1)	67,14	9
500 (0)	330 (+1,4142)	70,71	11

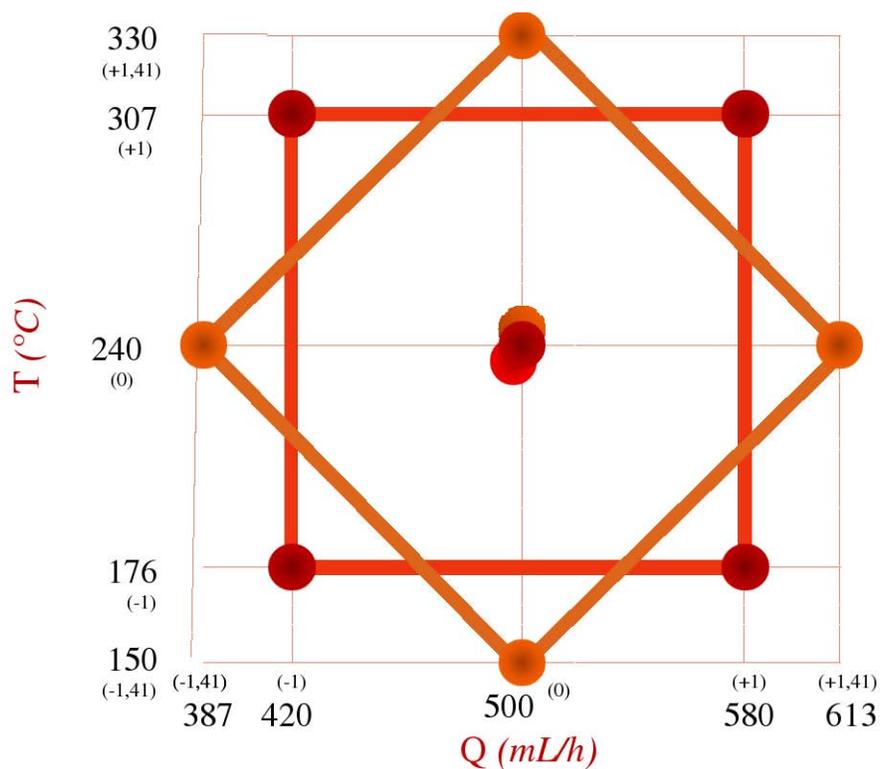


Figura 5.1: Esboço do planejamento fatorial de configuração axial

Tomando outro exemplo, a corrida 5 na Tabela 5.3 tem como temperatura do evaporador o valor de 240°C e vazão de alimentação de 613 mL/h. Nota-se na Figura 5.1 que a corrida 5 é justamente o círculo que está mais à direita nessa representação esquemática. Observa-se na abscissa desse gráfico que o valor da vazão de alimentação é justamente 613 mL/h, como também o valor da temperatura do evaporador é de 240°C na ordenada.

A Tabela 5.3 permite várias informações importantes sobre o comportamento das variáveis independentes com relação à variável resposta. A vazão de alimentação, quando variou de 387 mL/h (veja a corrida 4) até 613 mL/h (veja a corrida 5) numa mesma temperatura do evaporador de 240°C (no nível central), fez com que reduzisse apenas 2,39% da porcentagem mássica de destilado. Já a temperatura do evaporador, considerando a sua variação de 150°C (corrida 1) até 330°C (corrida 11) numa mesma vazão de alimentação a 500 mL/h (nível central), elevou em 53,05% a porcentagem mássica de destilado. A partir dessa análise se percebe que a temperatura do evaporador influencia a porcentagem mássica de destilado numa intensidade muito maior que a vazão de alimentação.

O gráfico de *pareto* das variáveis independentes é exibido na Figura 5.2. Dessa forma, tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação tiveram uma influência significativa na porcentagem mássica de destilado no presente experimento. É válido ressaltar que a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão de alimentação. Além disso, a temperatura do evaporador influencia tanto linear quanto quadraticamente a porcentagem mássica de destilado, como é exposto na Figura 5.2, apesar da contribuição linear ser muito maior que a contribuição quadrática.

Quando se aumenta, ao mesmo tempo, a vazão e a temperatura, nota-se um efeito insignificante de ambas as variáveis frente a porcentagem mássica de destilado. Omitiu-se, portanto, o efeito de interação entre a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Da mesma maneira, negligenciou-se a influência quadrática do efeito promovido pela vazão de alimentação.

A influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no pla-

nejamento experimental (entre os níveis -1,4142 e +1,4142) é exibida na Tabela 5.4. Ela evidencia os *efeitos* significativos que cada variável independente tem na variável resposta, o *erro puro* e o teste *p*.

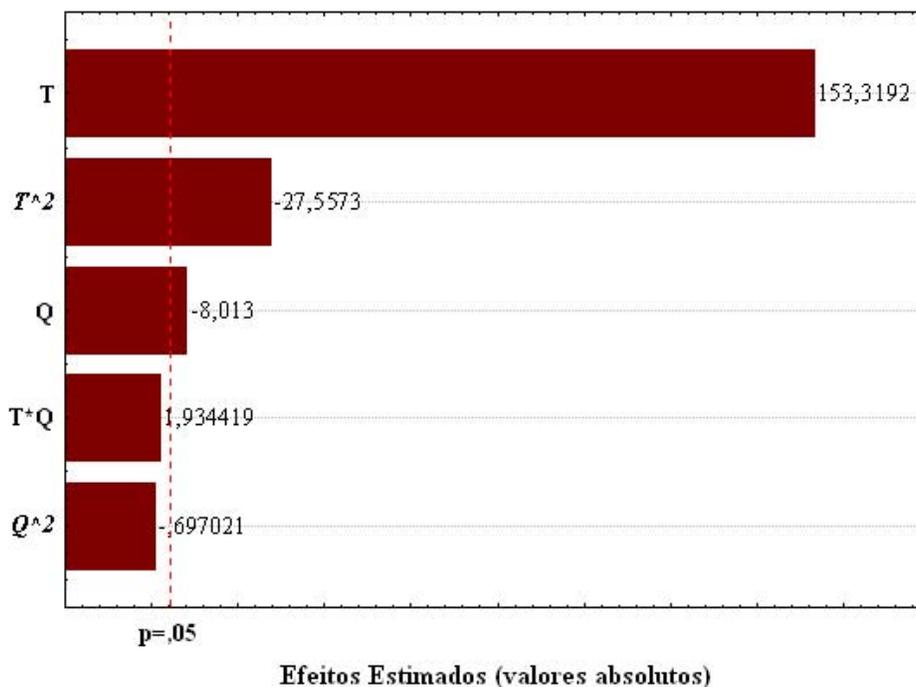


Figura 5.2: Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas

Tabela 5.4: Efeitos do planejamento experimental para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+

	Efeitos	Erro puro	p
Média	51,90010	0,142260	0,000008
Q	-1,92661	0,239459	0,015099
T	36,90946	0,239459	0,000042
T ²	-7,58592	0,272407	0,001287

A Tabela 5.5, conhecida também como Tabela ANOVA, fornece a análise de variância do planejamento em estudo. Esta mostra as contribuições da variância devido à regressão e aos resíduos nos experimentos.

A porcentagem de variância explicável foi de 99,88%, o que significa que 99,88% da variância total é explicada pela regressão. Para os resíduos, apenas 0,12%. A porcentagem máxima de variância explicável mostra que 99,99% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,01%).

Tabela 5.5: Tabela ANOVA para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	2819,3011	3	939,7670
Resíduos	1,6736	7	0,2390
Falta de Ajuste	1,4442	5	0,2888
Erro Puro	0,2293	2	0,1146
TOTAL	2822,6484	10	282,2648
<hr/>			
%var. explicada	99,8814		
%máx. var. explicável	99,9918		

A Tabela 5.6 diz respeito ao teste F obtido nos experimentos. Ela mostra as razões das médias quadráticas para avaliar se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não.

Tabela 5.6: Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)

MQ_R/MQ_r	3930,61
$F_{3,7}$	4,35
<hr/>	
MQ_{Faj}/MQ_{Ep}	2,52
$F_{5,2}$	19,30

A razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 904 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{3,7}$), evidenciando no experimento uma regressão bastante significativa.

A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) deve ser menor que o F tabelado ($F_{5,2}$) com seus respectivos

graus de liberdade. Dessa maneira, observa-se na Tabela 5.6 que é aproximadamente 7,66 vezes menor.

Desse modo, valida-se estatisticamente o modelo produzido pelo planejamento fatorial de configuração axial para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+. O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue a Equação 5.1.

$$\%D = 51,90010 - 0,96330 \cdot Q + 18,45473 \cdot T - 3,79296 \cdot T^2 \quad (5.1)$$

onde %D é a porcentagem mássica de destilado, *adimensional*; Q é a vazão de alimentação, em mL/h e T é a temperatura do evaporador, em °C. Os coeficientes se referem aos estimadores na análise de regressão no modelo estatístico. Neste modelo estatístico, previsto pela Equação 5.1, não se deve colocar o valor original das variáveis independentes, e sim o nível correspondente, com o auxílio da Tabela 5.2.

Dessa maneira, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo estatístico dentro da faixa de trabalho.

A predição e observação dos dados obtidos, experimentalmente, através do planejamento fatorial de configuração axial é exibida na Figura 5.3.

Como mostra a Figura 5.3, confirma-se visualmente o modelo bem ajustado obtido através do planejamento fatorial de configuração axial.

Na Figura 5.4, verifica-se a conformação dos níveis no formato do esboço feito através da Figura 5.1. Esta figura exibe o diagrama de contorno obtido nesse experimento. Como é visto na Figura 5.4, as curvas de nível são ligeiramente quadráticas ao longo de todo o diagrama de contorno e está de acordo com o modelo estatístico apresentado na Equação 5.1.

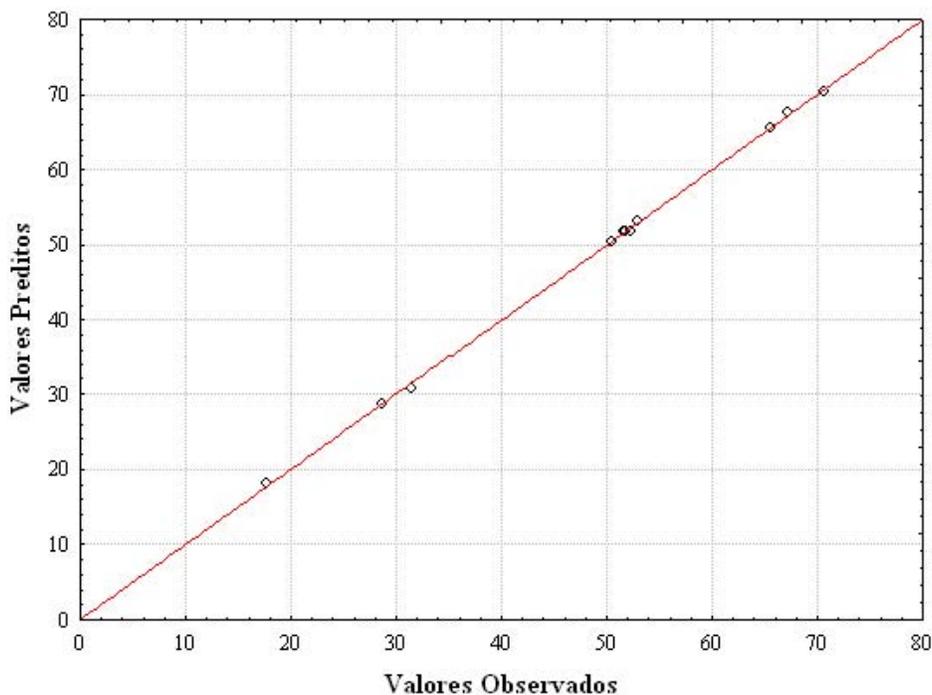


Figura 5.3: Gráfico dos valores Preditos vs. Observados

As curvas de nível aumentam a intensidade da variável resposta no sentido do aumento da temperatura do evaporador e uma leve diminuição da vazão de alimentação. No entanto, a influência da vazão de alimentação é muito menor que a temperatura do evaporador. Isso é mostrado no diagrama de contorno através da pequena inclinação das curvas de nível diante da abscissa. Com isso, é possível obter uma elevada porcentagem mássica de destilado para valores elevados de temperatura do evaporador. Nessas faixas, é possível até mesmo trabalhar com faixas de vazão de alimentação elevadas, pois esta tem uma influência bastante pequena quando comparada à temperatura do evaporador.

Cada faixa na curva de nível mostrada no diagrama de contorno tem uma mesma intensidade, ou seja, um mesmo valor em termos de porcentagem mássica de destilado. Na Figura 5.4, à medida que se aumenta o valor da temperatura do evaporador ao longo da ordenada, aumenta-se a largura da curva de nível. Isso quer dizer que é preciso interva-

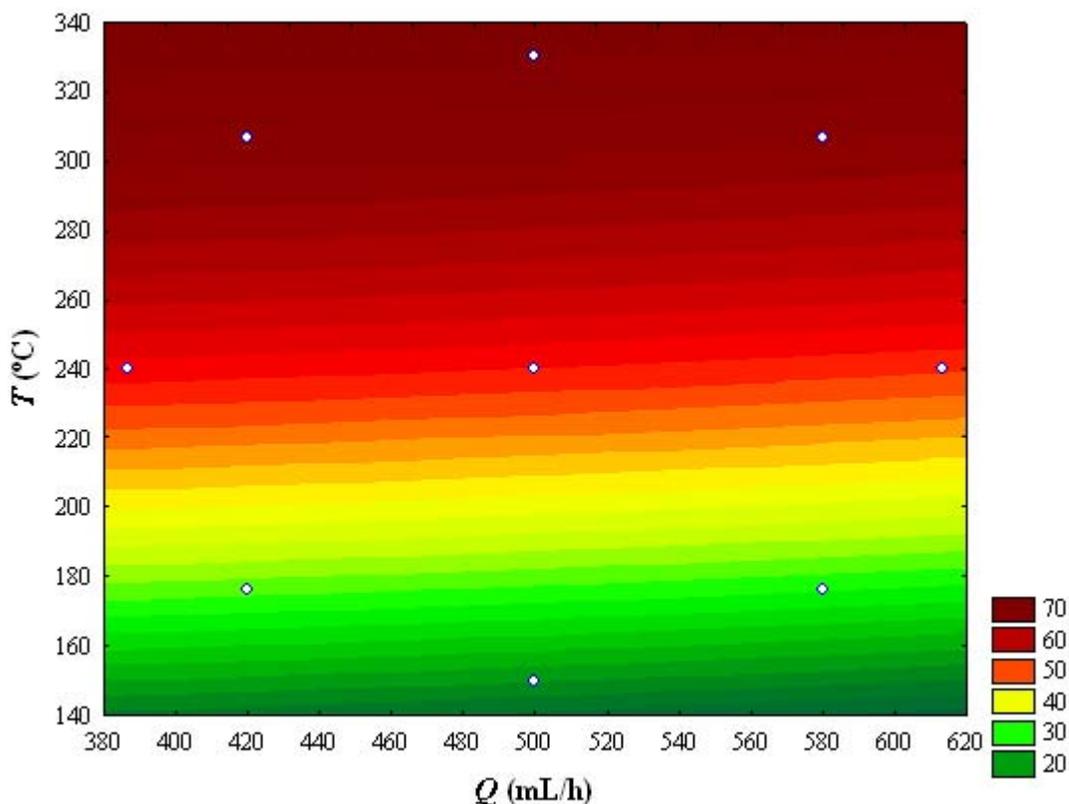


Figura 5.4: Diagrama de contorno para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+

los maiores de temperatura do evaporador para aumentar a intensidade da porcentagem mássica de destilado onde as faixas dessa mesma variável independente são maiores. Fazendo este mesmo raciocínio, nas faixas onde os valores da temperatura do evaporador são baixos, é preciso variar pouco esta para que se modifique a intensidade da porcentagem mássica de destilado.

O diagrama de contorno apresenta uma visão perpendicular e superior ao plano das duas variáveis independentes do *diagrama de superfície*. É como se fosse uma fotografia aérea tirada perpendicularmente de cima no diagrama de superfície. A Figura 5.5 exhibe o diagrama de superfície do resíduo atmosférico Lambda 400°C+ obtido através do planejamento fatorial de configuração axial.

Na Figura 5.5, nota-se claramente a influência quadrática da temperatura do evaporador na percentagem mássica de destilado. Isso pode ser visto no plano entre a percentagem mássica de destilado e a temperatura do evaporador, onde visualmente é evidenciada a formação de uma parábola com a concavidade para baixo.

Pelo diagrama de superfície, fica mais perceptível a observação da influência quadrática da temperatura do evaporador na percentagem mássica de destilado. Além disso, fica bastante perceptível a grande contribuição da temperatura do evaporador quando comparada à influência da vazão de alimentação na percentagem mássica de destilado.

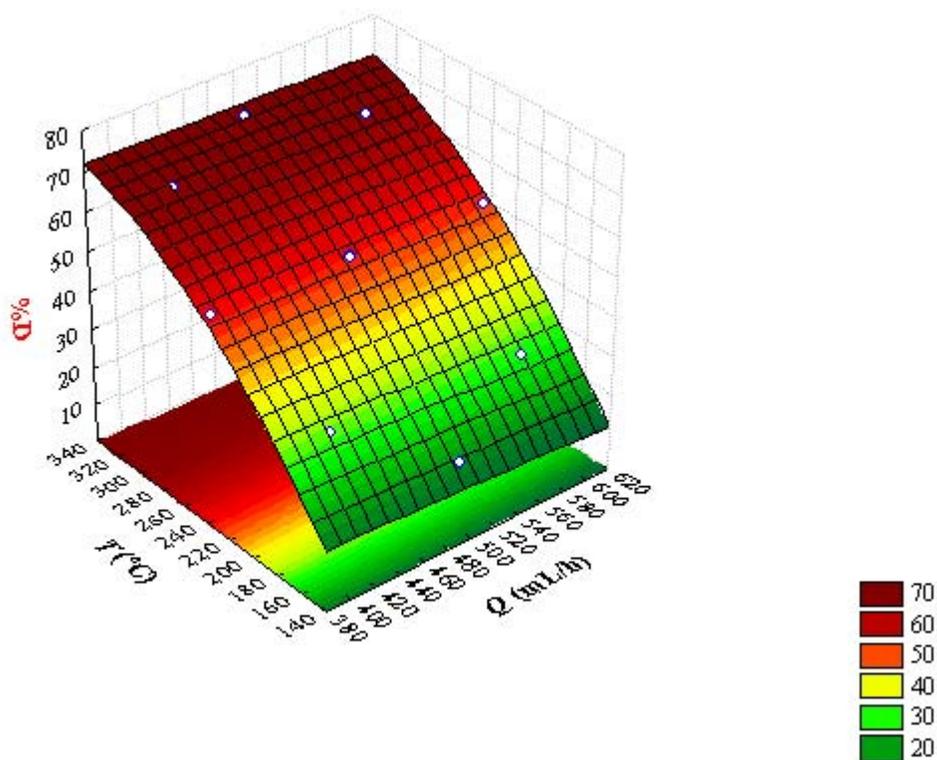


Figura 5.5: Diagrama de superfície para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+

5.2 Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+

Nesta parte do trabalho, é apresentada a condução dos experimentos do resíduo de vácuo Sigma 550°C+.

Para se trabalhar com a manipulação das variáveis independentes, especificamente a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador, foi necessário deixar as demais fixadas para a condução do planejamento fatorial de configuração axial. Os valores das variáveis fixadas nos experimentos do destilador molecular de filme descendente em vidro são mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Variáveis fixadas no experimento

Variáveis Fixadas	Valores
Pressão do sistema	0,00075 mmHg
Temperatura de alimentação	160°C
Temperatura do resíduo	197°C
Temperatura do condensador	90°C
Rotação do prato giratório	350 rpm

O resíduo de vácuo Sigma 550°C+, por ser mais viscoso que o resíduo atmosférico Lambda 400°C+ (Tabela 5.1), trabalhou com temperaturas maiores para permitir o escoamento adequado dessa matéria-prima no equipamento.

Os níveis das variáveis independentes são mostrados na Tabela 5.8. Cinco níveis foram empregados no experimento. Em cada nível tem-se o valor correspondente da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação, como mostra a Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Níveis do experimento para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Níveis	(-1,4142)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,4142)
Q (mL/h)	387	420	500	580	613
T (°C)	244	257	288	319	332

O valor do nível axial inferior da temperatura do evaporador, a 244°C é o primeiro

ponto obtido no destilador molecular de filme descendente em vidro. É justamente nesse momento em que se consegue o mínimo de destilado dentro das condições de trabalho.

A Tabela 5.9 exibe os resultados da porcentagem mássica de destilado (%*D*) deste experimento em ordem crescente, considerando esta de cima para baixo. O valor da porcentagem mássica de destilado em cada corrida é exposto na terceira coluna. Cada linha corresponde a uma corrida, e os valores entre parênteses das variáveis independentes indicam os níveis associados aos seus valores experimentais correspondentes.

Tabela 5.9: Planejamento experimental para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+

<i>Q</i> (mL/h)	<i>T</i> (°C)	% <i>D</i>	Corridas
500 (0)	244 (-1, 4142)	4,48	1
580 (+1)	257 (-1)	6,75	3
420 (-1)	257 (-1)	8,63	2
613 (+1, 4142)	288 (0)	16,16	5
500 (0)	288 (0)	17,33	6
500 (0)	288 (0)	17,58	7
500 (0)	288 (0)	17,78	8
387 (-1, 4142)	288 (0)	20,21	4
580 (+1)	319 (+1)	26,29	10
420 (-1)	319 (+1)	28,13	9
500 (0)	332 (+1, 4142)	31,14	11

Através da Figura 5.6, fica mais compreensível a configuração de cada corrida experimental que foi exibida nas Tabelas 5.8 e 5.9.

Para melhor entendimento, as três corridas no nível central (0) representam na Tabela 5.9 as corridas 6, 7 e 8. Essas são, respectivamente, os três círculos coloridos centrais da Figura 5.6. Tomando outro exemplo, a corrida 5 na Tabela 5.9 tem como temperatura do evaporador o valor de 288°C e vazão de alimentação de 613 mL/h. Nota-se na Figura 5.6 que a corrida 5 é justamente o círculo que está mais à direita (em laranja) nessa representação esquemática. Observa-se na abscissa desse gráfico que o valor da vazão de alimentação é justamente 613 mL/h, como também o valor da temperatura do evaporador é de 288°C na ordenada.

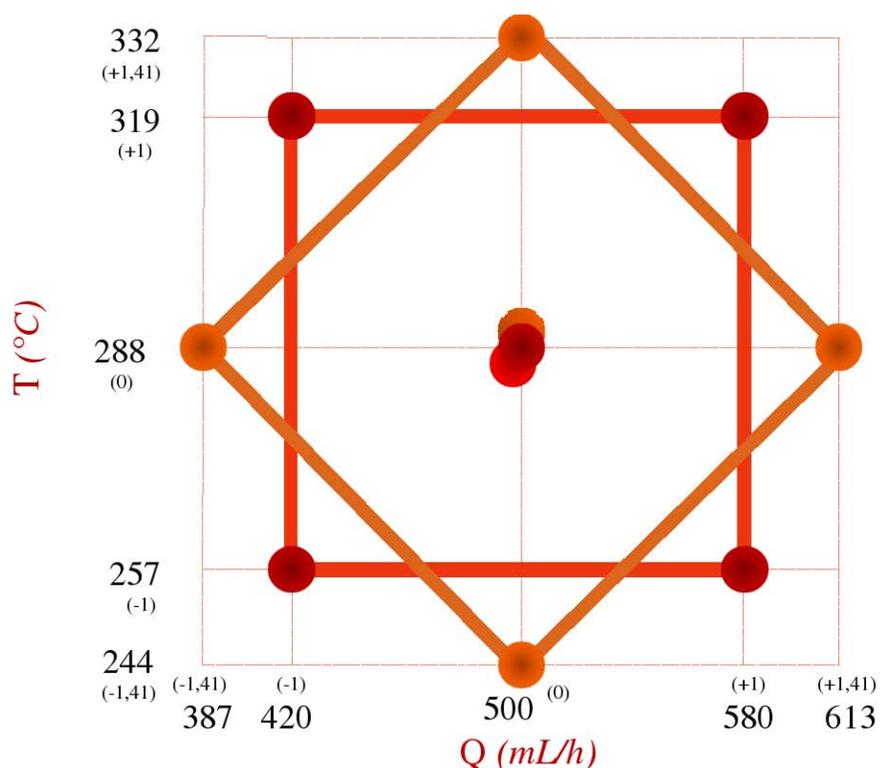


Figura 5.6: Esboço do planejamento fatorial de configuração axial

A Tabela 5.9 permite informações importantes sobre o comportamento das variáveis independentes com relação a variável resposta. A vazão de alimentação, quando variou de 387 mL/h (veja a corrida 4 correspondente ao nível axial inferior (-1, 4142) desta variável independente) até 613 mL/h (veja a corrida 5 correspondente ao nível axial superior (+1, 4142) desta variável independente) numa mesma temperatura do evaporador de 288°C (no nível central), fez com que reduzisse apenas 4,05% o valor da porcentagem mássica de destilado. Já a temperatura do evaporador, considerando a sua variação de 244°C (corrida 1) até 332°C (corrida 11) numa mesma vazão de alimentação a 500 mL/h, elevou em 26,67% a porcentagem mássica de destilado. A partir dessa análise se percebe que a temperatura do evaporador influencia a porcentagem mássica de destilado numa intensidade muito maior que a vazão de alimentação.

O gráfico de *pareto* das variáveis independentes é exibido na Figura 5.7.

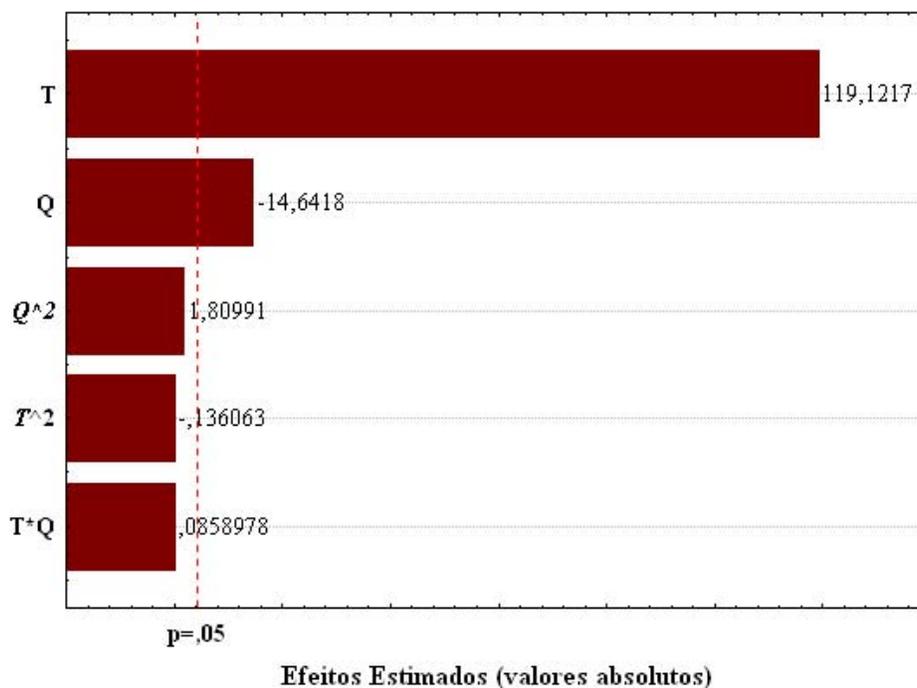


Figura 5.7: Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas

A influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento fatorial (entre os níveis -1,4142 e +1,4142) é exibida na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Efeitos do planejamento experimental para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+

	Efeitos	Erro puro	p
Média	17,68087	0,068686	0,000015
<i>Q</i>	-2,35852	0,161082	0,004632
<i>T</i>	19,18842	0,161082	0,000070

A Tabela 5.11 fornece a análise de variância do planejamento em estudo. A porcentagem de variância explicável foi de 99,78%, o que significa que 99,78% da variância total é explicada pela regressão. Para os resíduos, apenas 0,22%. A porcentagem máxima de

variância explicável mostra que 99,99% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,01%).

Tabela 5.11: Tabela ANOVA para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média Quadrática
Regressão	747,5158	2	373,7579
Resíduos	1,6357	8	0,2045
Falta de Ajuste	1,5319	6	0,2553
Erro Puro	0,1037	2	0,0519
TOTAL	749,1516	10	74,9152
<hr/>			
%var. explicada	99,7817		
%máx. var. explicável	99,9861		

A Tabela 5.12 exibe o teste F obtido neste experimento. Ela mostra as razões das médias quadráticas para avaliar se o modelo proposto é significativo e se está bem ajustado ou não.

Tabela 5.12: Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância)

MQ_R/MQ_r	1827,949
$F_{2,8}$	4,46
<hr/>	
MQ_{Faj}/MQ_{Ep}	4,9201
$F_{6,2}$	19,33

A razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 410 vezes maior que o valor de F tabelado ($F_{2,8}$) com seus respectivos graus de liberdade. Isso evidencia no experimento uma regressão bastante significativa, pois a razão entre as médias quadráticas, estatisticamente, tem que ser bem maior do que o valor de F tabelado (NETO et al., 2003). A razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) deve ser menor que o F tabelado ($F_{6,2}$). Dessa maneira, observa-se na Tabela 5.12 que é aproximadamente 4 vezes menor.

A Tabela 5.11 (ANOVA) mostra que o grau de liberdade 2 se refere ao grau de liberdade da variância da regressão, enquanto 8 é a soma dos graus de liberdade da variância da falta de ajuste (6) e do erro puro (8). Essa soma (8) fornece justamente a contribuição da variância devido aos resíduos (erro puro mais a falta de ajuste).

Desse modo, pode-se validar estatisticamente o modelo produzido pelo planejamento fatorial de configuração axial para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+. O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue a Equação 5.2.

$$\%D = 17,68087 - 1,17926 \cdot Q + 9,59421 \cdot T \quad (5.2)$$

onde $\%D$ é a porcentagem mássica de destilado, *adimensional*; Q é a vazão de alimentação, em mL/h e T é a temperatura do evaporador, em $^{\circ}C$.

Dessa maneira, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo estatístico dentro da faixa de trabalho.

A predição e observação dos dados obtidos experimentalmente através do planejamento fatorial de configuração axial é mostrada na Figura 5.8. Os valores preditos (ordenada) são aqueles determinados através do modelo estatístico. Ou melhor, valores da variável resposta determinados através do modelo estatístico. Os valores observados (abscissa) são aqueles obtidos no experimento, isto é, os valores obtidos experimentalmente da variável resposta. Esse gráfico permite facilitar visualmente o entendimento de quanto o modelo previsto (ou predito) está afastado ou não dos valores obtidos experimentalmente.

A Figura 5.8 revela visualmente que o modelo é bem ajustado através no planejamento fatorial de configuração axial.

Na Figura 5.9, verifica-se a conformação dos níveis no formato do esboço feito através

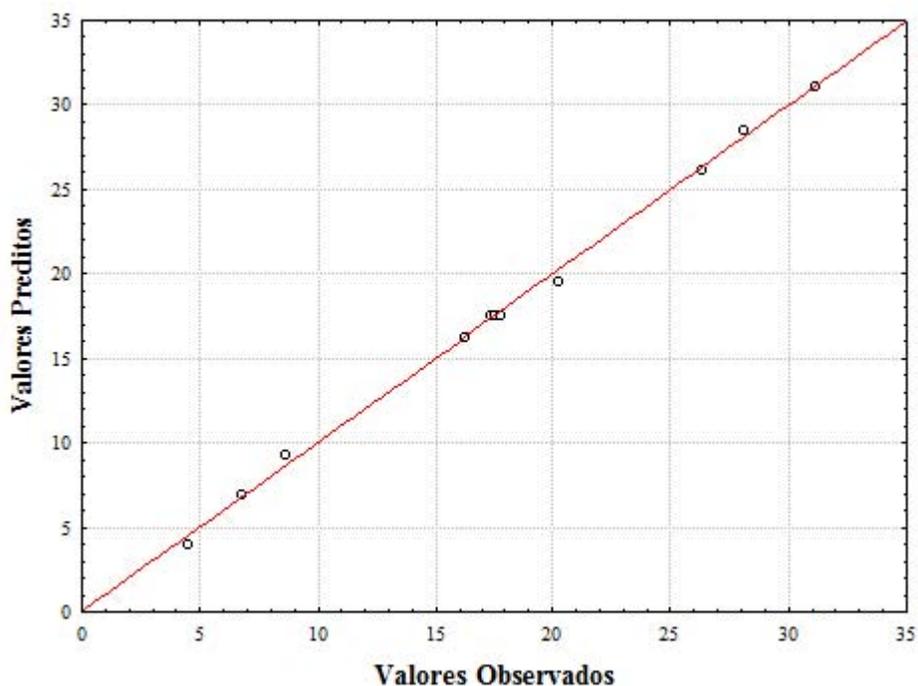


Figura 5.8: Gráfico dos valores Preditos vs. Observados

da Figura 5.6. As curvas de nível são lineares ao longo de todo o diagrama de contorno e está de acordo com o modelo estatístico linear apresentado nas Equações 5.2.

As curvas de nível aumentam a intensidade da variável resposta no sentido do aumento da temperatura no evaporador e diminuição da vazão de alimentação. No entanto, a influência da vazão de alimentação é muito menor que a temperatura do evaporador. Isso é mostrado no diagrama de contorno através da pequena inclinação das curvas de nível diante da abscissa. Com isso, é possível obter uma elevada porcentagem mássica de destilado para valores elevados de temperatura do evaporador. Nessas faixas (região superior do gráfico), é possível até mesmo trabalhar com faixas de vazão de alimentação elevadas, pois esta tem uma influência bastante pequena quando comparada à temperatura do evaporador neste experimento.

Cada faixa na curva de nível mostrada no diagrama de contorno tem uma mesma

intensidade.

A Figura 5.10 exibe o diagrama de superfície do resíduo de vácuo Sigma 550°C+ obtido através do planejamento fatorial de configuração axial.

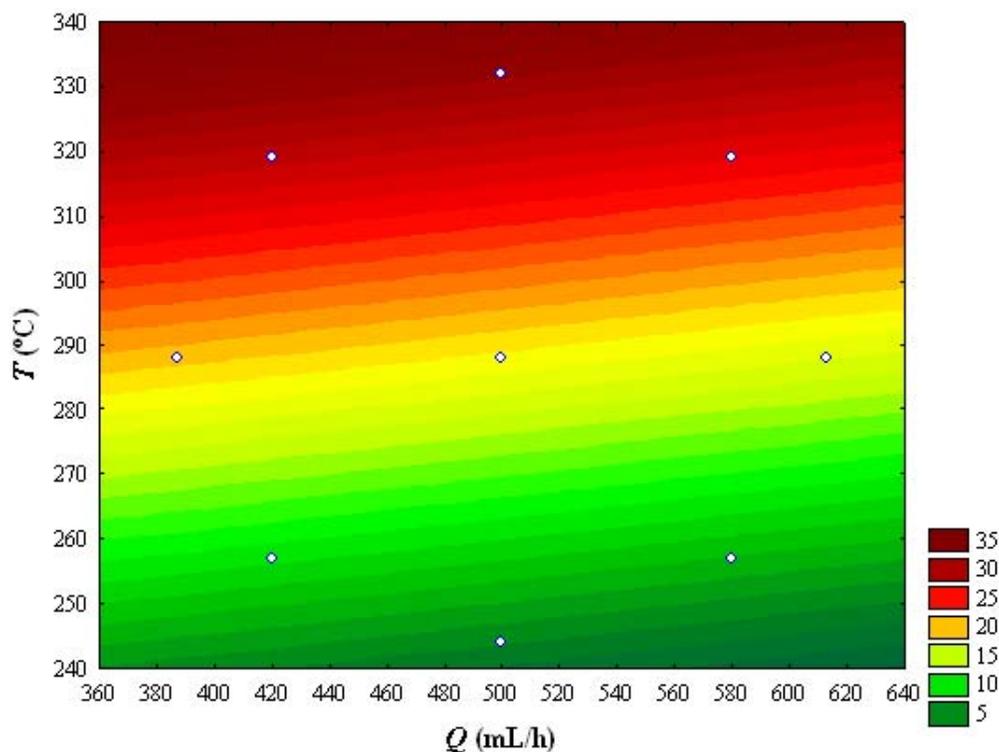


Figura 5.9: Diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Na Figura 5.10, percebe-se que não existe influência quadrática da temperatura do evaporador ou vazão de alimentação na porcentagem mássica de destilado.

Pelo diagrama de superfície, fica bastante perceptível a grande contribuição da temperatura do evaporador quando comparada à influência da vazão de alimentação na porcentagem mássica de destilado.

Nas Figuras 5.9 e 5.10, evidencia-se a conformação dos níveis no formato de uma estrela. Os dois gráficos são praticamente iguais, embora a única diferença entre eles seja o

formato tridimensional do gráfico de superfície. Ambos os gráficos foram produzidos pelo software utilizado, afim de facilitar o entendimento da influência da vazão de alimentação e temperatura do evaporador na intensidade da porcentagem mássica de destilado.

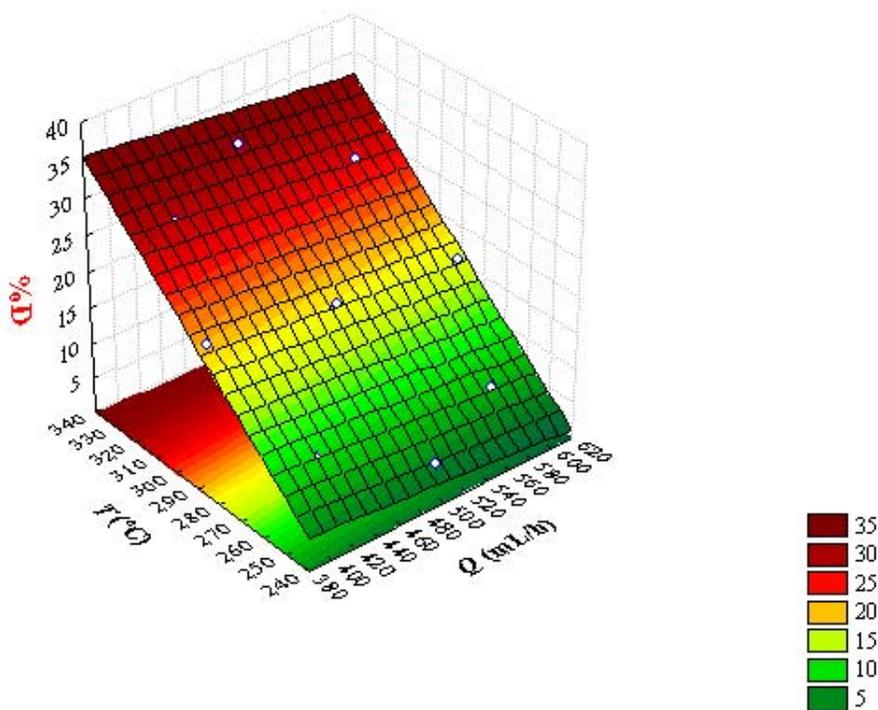


Figura 5.10: Diagrama de superfície para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+

5.3 Conclusões

Na condução dos experimentos com os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+, a temperatura do evaporador influencia muito mais a porcentagem mássica de destilado do que a vazão de alimentação. Além disso, como se trabalhou com faixas mais largas de temperatura com o resíduo atmosférico Lambda 400°C+, houve contribuições quadráticas e lineares da temperatura do evaporador na porcentagem mássica de destilado.

Esses resultados no planejamento experimental foram bastante satisfatórios, pois pôde-se concluir em resíduos de petróleo que a vazão de alimentação praticamente não influencia a porcentagem mássica de destilado, quando comparada com a temperatura de evaporação. À medida que se tem uma matéria-prima mais viscosa e consistente, menos a vazão de alimentação contribui para a variável resposta.

Outra conclusão importante que se pode tirar é que o aumento da vazão de alimentação provoca de maneira pouco perceptível, nas duas matérias-primas estudadas neste capítulo, a diminuição da porcentagem mássica de destilado. À medida que se aumenta a vazão de alimentação, maior é a espessura do filme formado na região de evaporação do destilador molecular. Quanto maior é a espessura, mais difícil é o arraste das moléculas que estão na região inferior do filme que seriam eventualmente evaporadas naquela temperatura. Por esse motivo, se consegue menos destilado com vazões de alimentação maiores. No entanto, o efeito obtido pela vazão de alimentação é praticamente desprezível quando comparado ao da temperatura do evaporador, já que a intensidade do efeito deste último é bem maior que o primeiro.

6 *Extensão da Curva PEV*

Nesse capítulo, são apresentadas as curvas PEV dos resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+, fornecidos pelo CENPES/PDP/TPAP, e todos os passos necessários para se obter a extensão dessas curvas para essas duas matérias-primas.

6.1 **Introdução**

A curva do ponto de ebulição verdadeiro, conhecida como curva PEV, é uma importante ferramenta utilizada para decisões referentes ao controle dos processos de refinarias e sobre a qualidade do petróleo produzido e comprado por empresas petrolíferas de todo o mundo. Pequenas variações na PEV podem ter um significativo impacto nos controles de processos e especialmente na rentabilidade do óleo. Conseqüentemente, é muito importante para a indústria do petróleo a utilização de métodos seguros e confiáveis capazes de fornecer Curvas PEV exatas e precisas.

A curva PEV fornece a quantidade de destilado acumulada em função dos pontos de ebulição verdadeiros. Os destilados acumulados podem ser expressos em termos mássicos ou volumétricos. Nesse trabalho, foram utilizados os destilados acumulados em termos mássicos, uma vez que no processo de destilação molecular é mais usual trabalhar com quantidades mássicas do que com quantidades volumétricas.

Como se sabe, a curva PEV está bem estabelecida para valores de *PEV* até 565°C

por métodos da *American Society for Testing and Materials*. O primeiro método – ASTM D 2892 (2001) – é satisfatório para a destilação até 400°C. Nesse método, utilizam-se pressões de 760 mmHg, 100 mmHg e 2 mmHg para se obterem os cortes necessários até *PEV* de 400°C. O segundo método, ASTM D 5236 (2002), é realizado a vácuo a 0,1 mmHg utilizando-se o produto de fundo da ASTM D 2892 (2001) com pontos de ebulição verdadeiros acima de 400°C como alimentação ou material a ser destilado. No entanto, esse método permite a destilação desses materiais até *PEV* de 565°C.

O CENPES/PDP/TPAP forneceu dois resíduos de petróleo, como também os dados convencionais da curva *PEV* utilizando as metodologias ASTM. Para o petróleo Lambda, utilizou-se o método ASTM D 2892 (2001) para obter o resíduo atmosférico Lambda 400°C+. Os dados são exibidos na Figura 6.1. Para o petróleo Sigma, utilizaram os métodos ASTM D 2892 (2001) e ASTM D 5236 (2002) para obter o resíduo de vácuo Sigma 550°C+, como mostra a Figura 6.2.

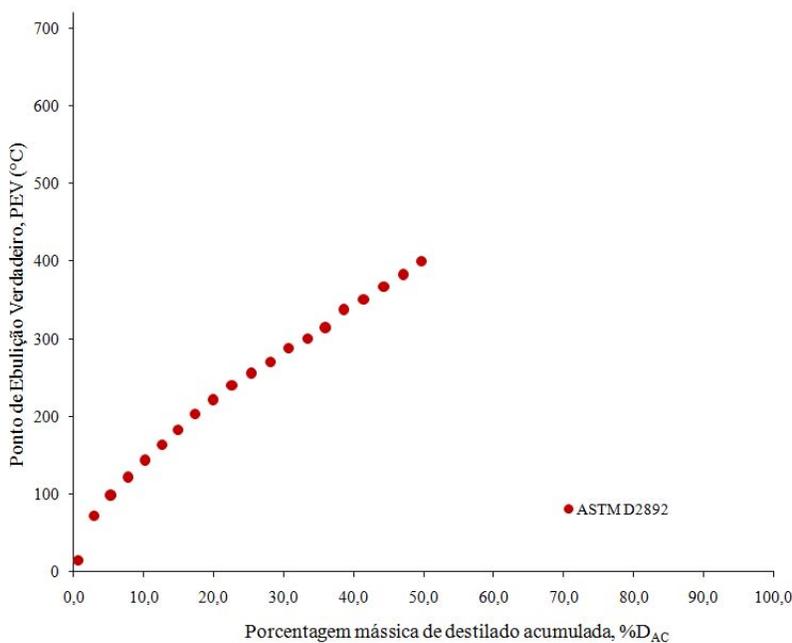


Figura 6.1: Curva *PEV* convencional do petróleo Lambda

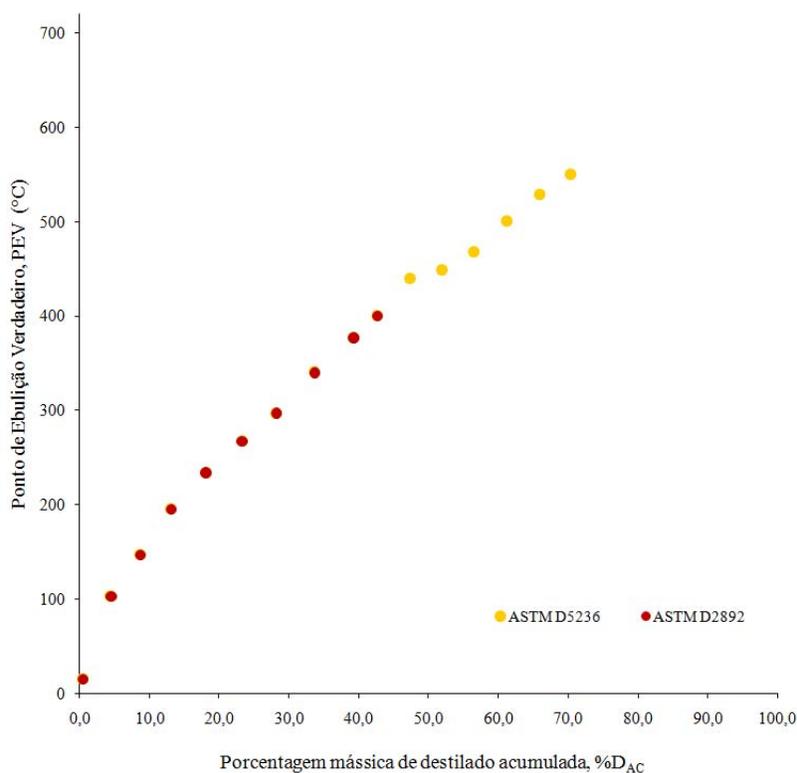


Figura 6.2: Curva PEV convencional do petróleo Sigma

Para que se promova a extensão da curva PEV é necessário, primeiramente, se dispor de PEV acima dos valores convencionais fornecidos pelo CENPES/PDP/TPAP (Figuras 6.1 e 6.2) e suas respectivas porcentagens mássicas de destilado acumuladas ($%D_{AC}$), para depois se fazer o ajuste destes pontos com os outros que compõem aquele petróleo e, assim, gerar a nova curva PEV, só que agora estendida. Recorre-se, portanto, ao processo de destilação molecular para obter essas novas informações.

6.2 Curvas Obtidas Pelos Pontos da Destilação Molecular

O Capítulo 4 mostrou a influência da temperatura do evaporador (T) e da vazão de alimentação (Q) na porcentagem mássica de destilado ($\%D$). Em resíduos de petróleo, a temperatura de evaporação influencia muito mais a porcentagem mássica de destilado do que a vazão de alimentação na faixa de trabalho estudada.

A avaliação da temperatura do evaporador em função da porcentagem mássica de destilado fornece a *curva obtida pelos pontos da destilação molecular*. Como a vazão de alimentação influencia bem menos a porcentagem mássica de destilado quando comparada à influência da temperatura do evaporador, o seu valor foi fixado em 500 mL/h. Com esse dado, pode-se ainda comparar os resultados apresentados neste capítulo com trabalhos anteriores (SBAITE, 2005). O valor fixado da vazão de alimentação representa o nível central (0) na condução dos planejamentos experimentais de ambos os resíduos de petróleo (Capítulo 4). O valor de 500 mL/h não é tão baixo a ponto de retardar o tempo de obtenção dos cortes e resíduos do destilador molecular nem é tão alto a ponto de se formar um filme espesso que dificulte a transferência das moléculas evaporadas da zona de evaporação para o condensador.

Foram feitas, portanto, as *curvas obtidas pelos pontos da destilação molecular* em cada resíduo de petróleo (Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+). Trata-se, portanto, de uma curva que fornece os pontos da temperatura do evaporador em função da porcentagem mássica de destilado.

6.2.1 Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+

A Tabela 6.1 informa os dados obtidos no destilador molecular de filme descendente em vidro para a obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular.

A temperatura do evaporador foi considerada a variável independente manipulada e

todas as demais variáveis foram fixadas na obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular, conforme a descrição da Tabela 6.2. As demais variáveis fixadas apresentaram valores idênticos aos estudados na condução dos planejamentos experimentais do resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

Tabela 6.1: Dados da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

<i>T</i> (°C)	<i>%D</i>
122	5,59
150	17,66
180	31,38
210	42,54
240	51,69
270	58,84
300	64,97
330	70,71
338	71,67

Tabela 6.2: Variáveis fixadas na obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Variáveis Fixadas	Valores
Vazão de alimentação	500 mL/h
Pressão do sistema	0,00075 mmHg
Temperatura de Alimentação	100°C
Temperatura do Resíduo	170°C
Temperatura do Condensador	80°C
Rotação do prato giratório	350 rpm

O mínimo valor da temperatura do evaporador foi de 122°C. Esse foi o primeiro ponto da destilação molecular obtido a partir do resíduo atmosférico Lambda 400°C+. Foi nessa temperatura de evaporação que se conseguiu fazer o primeiro corte a ser utilizado como primeiro ponto da curva obtida pelos pontos da destilação molecular. O valor máximo da temperatura do evaporador foi de 338°C, quando já foi possível trabalhar com faixas acima do valor máximo obtido no planejamento experimental, lembrando que este foi o limite

para se trabalhar com equipamento na obtenção desses dados da Tabela 6.1. Ao todo, foram coletados nove pontos para a montagem da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

Como pode ser visto, na Tabela 6.1, conseguiu-se mais de 70% de porcentagem mássica de destilado para valores elevados de temperatura do evaporador. À medida que se aumenta o valor dessa variável independente, aumenta-se a porcentagem mássica de destilado. Esse resultado é bastante valioso, uma vez que se consegue uma elevada porcentagem de destilado com temperaturas de operação relativamente baixas, quando comparadas com os equipamentos convencionais. Os derivados de petróleo são materiais termicamente sensíveis e faixas muito elevadas de temperatura promovem a degradação térmica do material. Por causa do alto vácuo, que no experimento foi de 0,00075 mmHg, foi possível trabalhar com essas faixas de temperatura relativamente baixas sem promover o craqueamento, ou quebra das moléculas, no processo de destilação molecular.

A Figura 6.3 exibe a curva obtida pelos pontos da destilação molecular que foi construída a partir da porcentagem mássica de destilado em função da variação da temperatura do evaporador, mostrada pela Tabela 6.1.

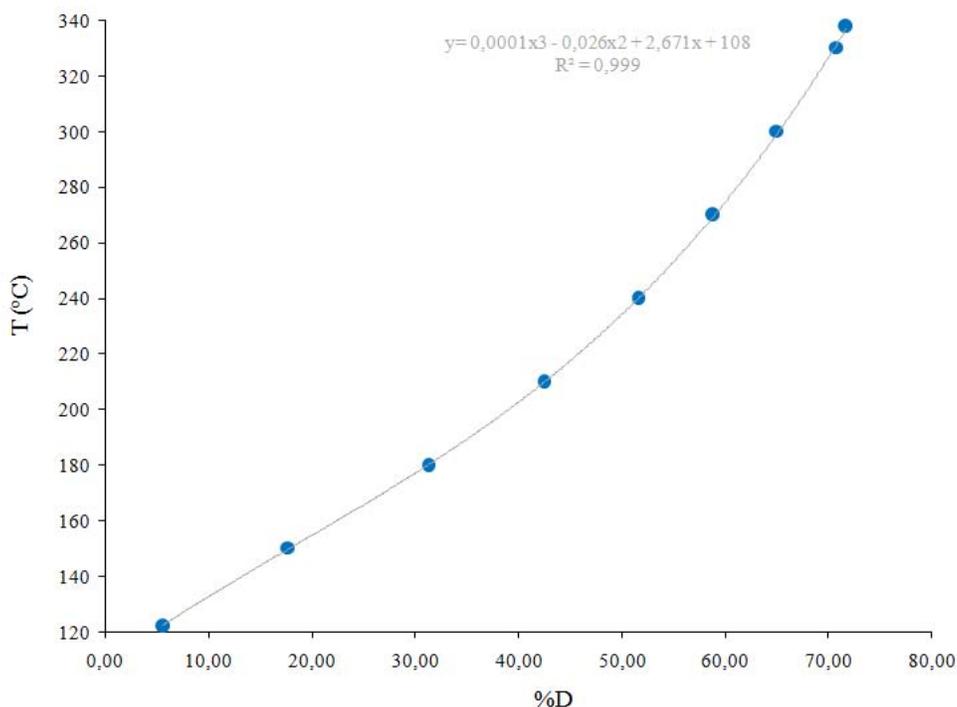


Figura 6.3: Curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

6.2.2 Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+

A Tabela 6.3 apresenta os dados obtidos no destilador molecular de filme descendente em vidro para a obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular.

A temperatura do evaporador foi considerada a variável independente manipulada e todas as demais variáveis foram fixadas na obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular, conforme a descrição da Tabela 6.4. As demais variáveis fixadas tiveram valores idênticos aos estudados na condução dos planejamentos experimentais do resíduo de vácuo Sigma 550°C+.

O mínimo valor da temperatura do evaporador foi de 244°C. Foi nessa temperatura

Tabela 6.3: Dados da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

<i>T</i> (°C)	%D
244	4,48
266	10,76
288	17,58
310	24,34
332	31,14
338	32,17

Tabela 6.4: Variáveis fixadas na obtenção da curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Variáveis Fixadas	Valores
Vazão de alimentação	500 mL/h
Pressão do sistema	0,00075 mmHg
Temperatura de alimentação	160°C
Temperatura do resíduo	197°C
Temperatura do condensador	90°C
Rotação do prato giratório	350 rpm

que se conseguiu fazer o primeiro corte na montagem da curva obtida pelos pontos da destilação molecular. O valor máximo da temperatura do evaporador foi de 338°C pela mesma razão que o resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

Como pode ser vista na Tabela 6.3, conseguiu-se mais de 30% de porcentagem mássica de destilado para valores elevados de temperatura do evaporador. À medida que esta aumenta, aumenta-se a porcentagem mássica de destilado. Esse resultado demonstra muito interesse na utilização do processo de destilação molecular como metodologia para estender a curva PEV, já que se consegue uma elevada porcentagem de destilado com temperaturas de operação relativamente baixas, quando comparadas com os equipamentos convencionais. Essa informação é de grande importância no que diz respeito ao aproveitamento de frações pesadas do petróleo nacional.

A quantidade de porcentagem mássica de destilado obtida no resíduo de vácuo Sigma

550°C+ foi bem menor que a obtida no resíduo atmosférico Lambda 400°C+. Isso quer dizer que existem materiais derivados de petróleo muito mais pesados no resíduo de vácuo Sigma 550°C+, pois foi mais difícil conseguir cortes maiores quando comparados ao resíduo atmosférico Lambda 400°C+. Isso é evidenciado pela diferença de temperatura de cada resíduo de petróleo.

A Figura 6.4 apresenta, portanto, a curva obtida pelos pontos da destilação molecular que foi construída a partir da porcentagem mássica de destilado em função da variação da temperatura do evaporador, cujos dados são fornecidos pela Tabela 6.3.

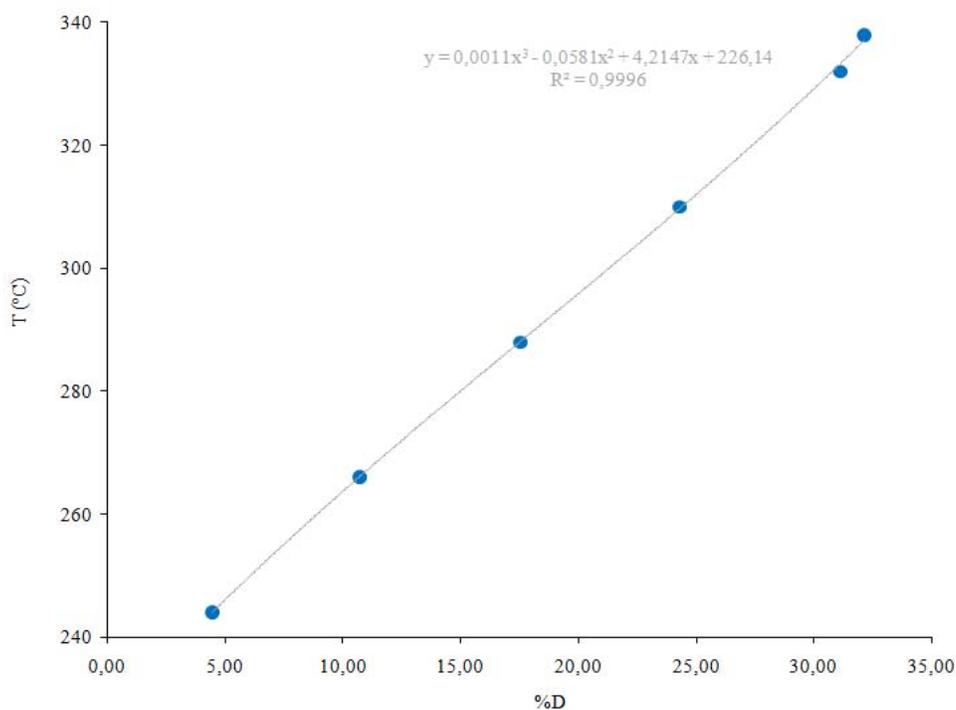


Figura 6.4: Curva obtida pelos pontos da destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

6.3 Extensão da Curva PEV

A curva PEV avalia a porcentagem mássica de destilado acumulada em função do ponto de ebulição verdadeiro correspondente. A curva PEV é, portanto, diferente da curva obtida pelos pontos da destilação molecular, pois esta última avalia a porcentagem mássica de destilado em função da temperatura do evaporador.

As Figuras 6.1 e 6.2 exibiram as curvas PEV convencionais (via ASTM) dos petróleos Lambda e Sigma e o objetivo deste capítulo é estender a curva PEV para esses dois tipos de petróleo. Além disso, já foram apresentados os pontos operacionais da metodologia estudada através do processo de destilação molecular. Esses pontos operacionais fornecem as informações necessárias para o preenchimento e extensão da curva PEV de cada tipo de petróleo.

Para isso, é preciso converter a temperatura de operação do destilador molecular (T) para o ponto de ebulição verdadeiro correspondente na montagem da curva PEV. Além disso, é necessário fazer um cálculo da porcentagem mássica de destilado ($%D$) da curva obtida pelos pontos da destilação molecular convertendo-a em porcentagem mássica de destilado acumulada ($%D_{AC}$).

No cálculo das porcentagens mássicas de destilado acumuladas ($%D_{AC}$), é preciso entender o balanço de massa destinado à montagem da curva PEV. O CENPES forneceu, primeiramente, os resíduos de petróleo. Estes atingiram um determinado ponto de ebulição verdadeiro e em cada um foi obtido a porcentagem mássica de destilado acumulada ($%D_{AC}$) correspondente.

Para exemplificação, o resíduo de vácuo Sigma 550°C+ atingiu uma *PEV* de 550°C. Desse modo, a sua porcentagem mássica de destilado acumulada a 550°C ($%D_{AC}^{550^{\circ}C}$) foi de 70,4%. O restante que ainda não foi destilado se trata do resíduo do petróleo cujos materiais ali presentes estão com pontos de ebulição verdadeiros acima de 550°C.

As porcentagens mássicas de destilado ($%D$) obtidas no destilador molecular estão

nessa faixa restante, proporcional entre a carga de 70,4% obtida por métodos convencionais a 550°C até 100% de porcentagem mássica de destilado acumulada ($\%D_{AC}$). Neste exemplo, a diferença entre 100% e 70,4%, que nos fornece um valor de 29,6%, é a proporção da porcentagem mássica de destilado acumulada ($100 - \%D_{AC}^{PEV}$), onde são recalculados os valores de $\%D$ obtidos no destilador molecular de filme descendente em vidro, como mostra a Equação 6.1.

$$\%D_{AC} = \%D_{AC}^{PEV} + [(100 - \%D_{AC}^{PEV}) \times (\%D/100)] \quad (6.1)$$

onde $\%D_{AC}$ é a porcentagem mássica de destilado acumulada; $\%D_{AC}^{PEV}$ é a porcentagem mássica de destilado acumulada num determinado valor de PEV , tratando-se do último ponto da curva PEV convencional; e finalmente $\%D$ é a porcentagem mássica de destilado obtida no destilador molecular.

O valor de $\%D_{AC}^{PEV}$ é fixo para cada resíduo de petróleo e somente a porcentagem mássica de destilado $\%D$ é variada para se calcular o valor de $\%D_{AC}$.

Portanto, a porcentagem mássica de destilado $\%D$ determinada no processo de destilação molecular é convertida, através da Equação 6.1, para a porcentagem mássica de destilado acumulada ($\%D_{AC}$), de modo que a extensão da curva PEV seja feita.

A temperatura do evaporador é convertida para o ponto de ebulição verdadeiro (PEV) através da *correlação DESTMOL*. Essa foi obtida a partir dos dados produzidos no destilador molecular em várias amostras de petróleo, permitindo a sua determinação experimental (BATISTELLA et al., 2005; SBAITE, 2005). Novamente, a correlação DESTMOL é apresentada como segue a Equação 6.2.

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \cdot T + 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \quad (6.2)$$

onde PEV é ponto de ebulição verdadeiro, em °C; e T é a temperatura do evaporador no

processo de destilação molecular, também em °C.

6.3.1 Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+

O primeiro ponto obtido pelo resíduo atmosférico Lambda 400°C+ como matéria-prima no processo de destilação molecular foi a 122°C. Um resíduo e um corte (o que foi destilado) foram produzidos como produtos da destilação molecular e a temperatura do evaporador a 122°C foi calculada através da correlação DESTMOL para se obter a *PEV* correspondente.

A Tabela 6.1 mostrou que foram obtidos 5,59% de porcentagem mássica de destilado à temperatura de evaporação de 122°C. Para calcular o valor da porcentagem mássica de destilado como acumulada nesse ponto, utiliza-se a Equação 6.3 para efetuar o balanço mássico.

$$\%D_{AC} = \%D_{AC}^{400^{\circ}C} + \left[\left(100 - \%D_{AC}^{400^{\circ}C} \right) \times (\%D/100) \right] \quad (6.3)$$

onde o valor de $\%D_{AC}^{400^{\circ}C}$ foi de 49,7% para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+, fornecido pelo CENPES/PDP/TPAP através do método ASTM D 2892 (2001). Esse dado é perceptível na Figura 6.1 através do último ponto obtido pela ASTM D 2892 (2001) (em vermelho). Projetando esse ponto na abscissa, o valor de 49,7% de porcentagem mássica de destilado acumulada é evidenciado no gráfico.

A Tabela 6.5 exhibe os dados de $\%D_{AC}$ obtidos através da Equação 6.3. Essa tabela é extremamente importante, pois permite que se compreenda na curva *PEV* o posicionamento dos dados obtidos pelo processo de destilação molecular.

Apesar do resíduo atmosférico Lambda ser 400°C+, o CENPES/PDP/TPAP também forneceu os seus dados via ASTM D 5236 (2002) até a *PEV* de 525°C, já que a correlação DESTMOL tem validade para valores da *PEV* acima de 550°C (BATISTELLA et

al., 2005; SBAITE, 2005). Por causa disso, usou-se da Tabela 6.5 apenas os valores de PEV acima de 525°C, ou seja, a partir da quarta corrida, a 537°C. Não existe, ainda, uma metodologia robusta que permite a conversão da temperatura de operação do destilador molecular para a sua respectiva PEV entre 400°C e 550°C. Por isso, aproveitou-se dos dados fornecidos pela ASTM D 5236 (2002) para promover a curva PEV do resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

Tabela 6.5: Dados da curva PEV do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

T (°C)	PEV (°C)	%D	%D _{AC}
122	487	5,59	52,5
150	499	17,66	58,6
180	516	31,38	65,5
210	537	42,54	71,1
240	563	51,69	75,7
270	595	58,84	79,3
300	633	64,97	82,4
330	678	70,71	85,3
338	691	71,67	85,7

A correlação DESTMOL converte os dados de temperatura do evaporador obtidos por destilação molecular para os pontos de ebulição verdadeiros correspondentes. Na Tabela 6.5, os pontos de ebulição verdadeiros são fornecidos na segunda coluna, onde se consegue atingir valores de PEV até quase 700°C. Com essas informações, é possível discriminar os cortes e resíduos obtidos através do processo de destilação molecular na extensão da curva PEV, como mostra a Tabela 6.6.

Nas duas primeiras colunas dessa tabela, são apresentados os cortes (ou destilados) obtidos. Nas duas últimas, os resíduos correspondentes. Na última coluna, a variável %R_{AC} se trata do resíduo acumulado, que representa no balanço mássico a diferença entre 100% e a porcentagem mássica de destilado acumulada obtida (%D_{AC}). Tomando como exemplo o penúltimo ponto obtido na extensão da curva PEV na Tabela 6.6, conseguiu-se 85,26% de porcentagem mássica de destilado acumulada cujo corte está entre os pontos de

Tabela 6.6: Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C na curva PEV

Cortes		Resíduo	
<i>PEV</i>	<i>%D_{AC}</i>	<i>PEV</i>	<i>%R_{AC}</i>
400–487°C	52,48	487°C+	47,52
400–499°C	58,55	499°C+	41,45
400–516°C	65,46	516°C+	34,54
400–537°C	71,08	537°C+	28,92
400–563°C	75,68	563°C+	24,32
400–595°C	79,28	595°C+	20,72
400–633°C	82,37	633°C+	17,63
400–678°C	85,26	678°C+	14,74
400–691°C	85,74	691°C+	14,26

ebulição de 400–678°C. Desse modo, foi obtido 14,74% de resíduo acumulado cuja faixa de ponto de ebulição é de 678°C+.

A Tabela 6.6 é muito importante na caracterização desses produtos obtidos no processo de destilação molecular, pois se distingue as faixas de *PEV* dos cortes e dos resíduos.

Portanto, com os pontos de ebulição verdadeiros (*PEV*) e suas respectivas porcentagens mássicas de destilado acumuladas (*%D_{AC}*), conforme a Tabela 6.5, estende-se a curva *PEV*, como mostra a Figura 6.5.

Os pontos acima de 525°C representam os dados de extensão da curva *PEV* que foram obtidos por destilação molecular em termos de pontos de ebulição verdadeiros e porcentagens mássicas de destilado acumuladas. Pela Figura 6.5 e também através da Tabela 6.5, o ganho acumulado, ou seja, a quantidade de destilado acumulado que se conseguiu obter adicionalmente pela metodologia utilizando o processo de destilação molecular, foi de 36,1% a partir de 400°C. Se considerarmos o valor de *PEV* de 525°C, onde o fornecedor já conseguiu obter cortes via ASTM D 5236 (2002), o ganho acumulado de destilado foi de 14,9%. Ou seja, este último ganho se refere à diferença entre 85,74% – ponto localizado na *PEV* a 691°C – e 70,8%, que foi o corte obtido pelo CENPES/PDP/TPAP via ASTM

D 5236 (2002) a 525°C, como é exibido pelo último ponto em amarelo na Figura 6.5.

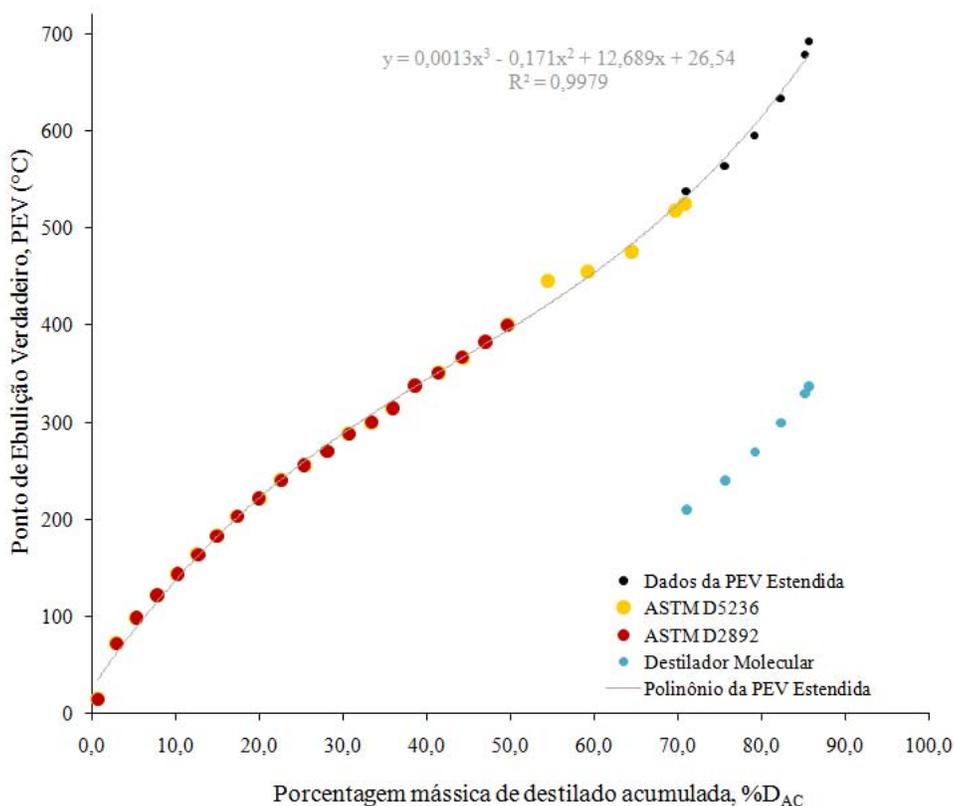


Figura 6.5: Extensão da curva PEV do petróleo Lambda

6.3.2 Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+

Para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+, o primeiro ponto da destilação molecular foi obtido à temperatura de evaporação de 244°C. Um resíduo e um corte foram produzidos como produtos da destilação molecular e a temperatura do evaporador a 244°C, como também todas as demais, foram calculadas através da correlação DESTMOL para se obter os valores de *PEV* correspondentes.

A Tabela 6.3 mostra que foram obtidos 4,48% de porcentagem mássica de destilado

à temperatura de evaporação de 244°C. Para calcular o valor da percentagem mássica de destilado como acumulada nesse ponto, utiliza-se a Equação 6.4.

$$\%D_{AC} = \%D_{AC}^{550^{\circ}C} + \left[\left(100 - \%D_{AC}^{550^{\circ}C} \right) \times (\%D/100) \right] \quad (6.4)$$

onde o valor de $\%D_{AC}^{550^{\circ}C}$ para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+ foi de 70,4%. Este dado foi fornecido pelo CENPES/PDP/TPAP, através do método ASTM D 5236 (2002), e é evidenciado na Figura 6.2 através do último ponto da ASTM D 5236 (2002) a 550°C. Projetando esse ponto na abscissa, é extraído o valor de 70,4% de percentagem mássica de destilado acumulada.

A Figura 6.6 mostra os dados da curva PEV obtidos através dos dois métodos ASTM fornecidos pelo CENPES/PDP/TPAP (pontos vermelhos e amarelos) e o posicionamento dos dados experimentais obtidos no destilador molecular (pontos em azul). Da mesma maneira que no resíduo atmosférico Lambda 400°C+ como matéria-prima, o destilador molecular de filme descendente trabalha com temperaturas de operação bem inferiores àquelas que seriam conduzidas à pressão atmosférica.

A Tabela 6.7 mostra os dados de $\%D_{AC}$ obtidos através da Equação 6.4 e os valores de PEV convertidos pela correlação DESTMOL (Equação 6.2). Essa tabela fornece os dados de extensão da curva PEV.

Tabela 6.7: Dados da curva PEV do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

$T (^{\circ}C)$	$PEV (^{\circ}C)$	$\%D$	$\%D_{AC}$
244	567	4,48	71,69
266	590	10,76	73,55
288	617	17,58	75,57
310	647	24,34	77,57
332	681	31,14	79,59
338	691	32,17	79,89

Na Tabela 6.7, os pontos de ebulição verdadeiros são fornecidos na segunda coluna,

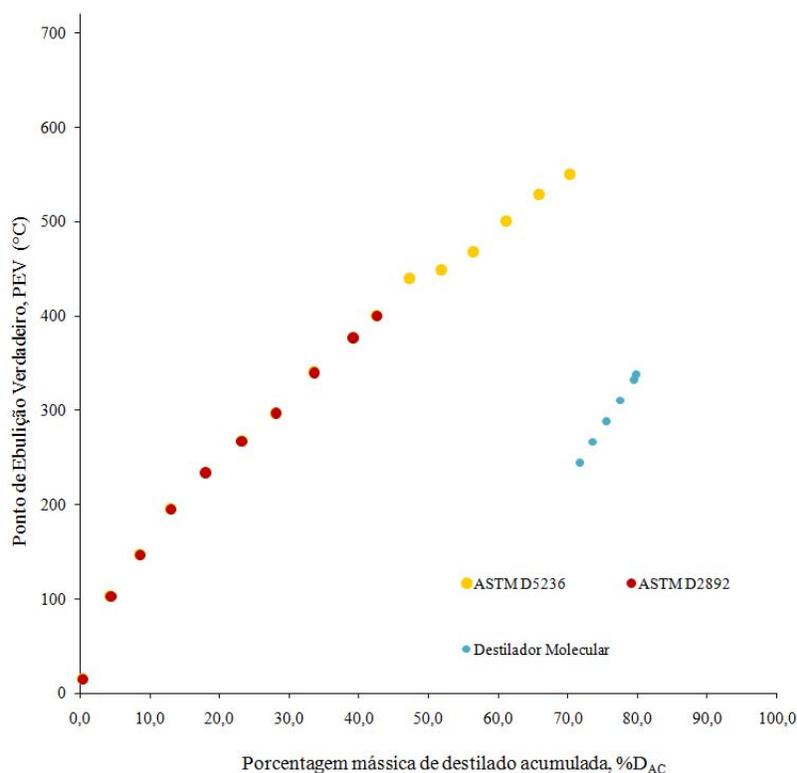


Figura 6.6: Dados do destilador molecular na curva PEV do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

onde se consegue atingir valores de *PEV* próximos a 700°C. Através desses dados, é possível discriminar os cortes e resíduos obtidos através do processo de destilação molecular na extensão da curva *PEV*, como mostra a Tabela 6.8.

Nas duas primeiras colunas dessa tabela, são apresentados os cortes (ou destilados) obtidos. Nas duas últimas, os resíduos correspondentes. A variável $\%R_{AC}$ é a porcentagem mássica de resíduo acumulada. Tomando como exemplo o penúltimo ponto obtido na extensão da curva *PEV* na Tabela 6.8, conseguiu-se 79,59% de porcentagem mássica de destilado acumulada cujo corte está entre valores de *PEV* de 550–681°C. Neste mesmo ponto, foi obtido 20,41% de resíduo acumulado cuja faixa de ponto de ebulição verdadeiro

é de 681°C+.

Tabela 6.8: Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular na curva PEV

Cortes		Resíduo	
<i>PEV</i>	<i>%D_{AC}</i>	<i>PEV</i>	<i>%R_{AC}</i>
550–567°C	71,69	567°C+	28,31
550–590°C	73,55	590°C+	26,45
550–617°C	75,57	617°C+	24,43
550–647°C	77,57	647°C+	22,43
550–681°C	79,59	681°C+	20,41
550–691°C	79,89	691°C+	20,11

Os resultados mostrados na Tabela 6.8 provenientes da caracterização desses produtos obtidos no processo de destilação molecular é imprescindível, pois se distingue as faixas de *PEV* dos cortes e dos resíduos na caracterização.

A Figura 6.7 apresenta a extensão da curva PEV do petróleo Sigma.

Os pontos acima de 550°C representam os dados de extensão da curva PEV que foram obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+. Pela Figura 6.7 e também através da Tabela 6.7, o ganho acumulado, ou seja, a quantidade de destilado acumulado que se conseguiu obter adicionalmente pela metodologia utilizando a destilação molecular, foi de 9,5%.

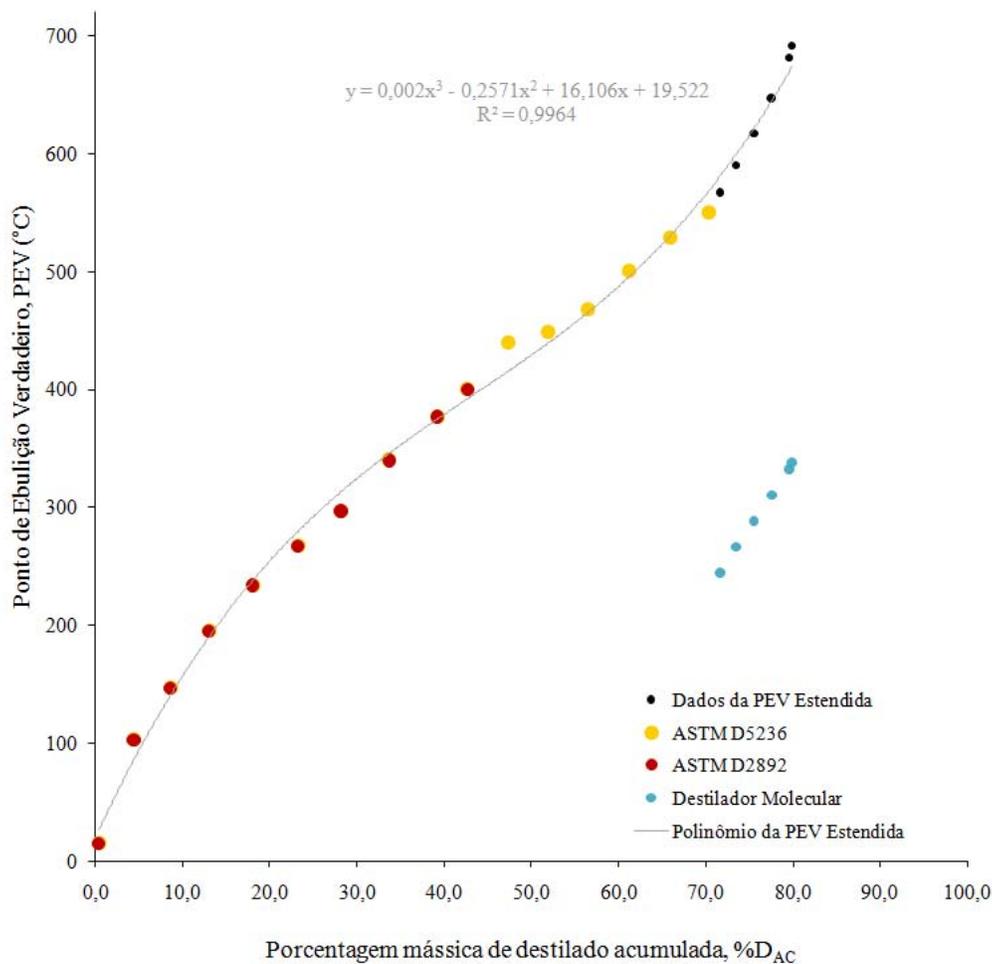


Figura 6.7: Extensão da curva PEV do petróleo Sigma

6.4 Conclusões

Este capítulo apresentou a extensão da curva PEV de dois petróleos – Lambda e Sigma – que nunca foram antes estudados na literatura. Neste capítulo, constatou-se que a metodologia do processo de destilação molecular é eficaz na extensão da curva PEV desses petróleos nacionais utilizando os resíduos de petróleo como matéria-prima.

Como se pode observar nas Figuras 6.5 e 6.7, a correlação DESTMOL é válida para os petróleos Lambda e Sigma, uma vez que os pontos da curva PEV de ambos os resíduos de petróleo permitiram boa continuidade após o último ponto obtido pelos métodos ASTM convencionais. Além disso, foi percebido que ocorreu uma tendência assintótica na região de extensão da curva PEV tanto no petróleo Lambda quanto Sigma. Essa informação indica o quanto a temperatura de operação no destilador molecular é importante para se conseguir a maior quantidade de destilado possível. A tendência assintótica na extensão da curva PEV indica que, à medida que se aumenta o valor da *PEV*, são necessários intervalos de temperatura de operação na destilação molecular muito maiores para conseguir o mesmo incremento de destilado acumulado se fosse comparado com valores de *PEV* menores.

A extensão da curva PEV para valores acima de 565°C é de bastante interesse para o processo de refino, uma vez que o óleo cru nacional tem como característica quantidades expressivas de frações pesadas na sua composição. A metodologia por destilação molecular permite o fracionamento na faixa estendida, de modo que se consiga cortes e resíduos da maneira que se desejar até valores de *PEV* próximos a 700°C, o que contribui demasiadamente para agregar valor ao petróleo.

A partir do resíduo atmosférico Lambda 400°C+, houve um ganho em porcentagem mássica de destilado acumulada de 36,1%. Esse valor é de bastante interesse, pois se aplicado em refinarias de petróleo, é possível conseguir uma quantidade expressiva de destilado a partir do resíduo de petróleo a 400°C, considerando uma produção em larga escala. Para o resíduo de vácuo sigma 550°C+, conseguiu-se obter um ganho bastante significativo de 9,5%, o que traz como consequência um melhor aproveitamento do petróleo, além de uma menor quantidade de resíduo de processamento gerado, sendo de grande importância do ponto de vista econômico e ambiental.

7 Caracterização Físico-Química dos Produtos do Processo de Destilação Molecular

Esse capítulo apresenta os resultados das caracterizações físico-químicas e analíticas dos produtos derivados do processo de destilação molecular de dois resíduos de petróleo que foram estudados nesse trabalho: Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+. Também, foram caracterizados os produtos obtidos no destilador molecular de óleos lubrificantes. Os produtos se referem aos cortes e resíduos.

7.1 Caracterização dos produtos dos Resíduos de Petróleo

Primeiramente, é válido ressaltar que os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+ foram as matérias-primas estudadas no processo de destilação molecular. Através desse processo, formaram-se dois produtos: cortes e resíduos. As Tabelas 6.6 e 6.8 mostraram estas correntes de produtos, assim como a faixa de *PEV* dos cortes e seus resíduos correspondentes.

Novamente, esses dados são apresentados aqui, de modo que os *cortes* estão estabelecidos entre a faixa de *PEV* da matéria-prima e da temperatura do evaporador no destilador molecular convertida em *PEV* através da correlação DESTMOL – e os *resíduos* formam

a corrente de produto no destilador molecular dos materiais que não foram destilados. Essas informações são obtidas através da Tabela 7.1, para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+, e Tabela 7.2 para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+.

Tabela 7.1: Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Cortes	Resíduos	T
400–499°C	499°C+	150°C
400–516°C	516°C+	180°C
400–537°C	537°C+	210°C
400–563°C	563°C+	240°C
400–595°C	595°C+	270°C
400–633°C	633°C+	300°C
400–678°C	678°C+	330°C
400–691°C	691°C+	338°C

Tabela 7.2: Cortes e Resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Cortes	Resíduos	T
550–567°C	567°C+	244°C
550–590°C	590°C+	266°C
550–617°C	617°C+	288°C
550–647°C	647°C+	310°C
550–681°C	681°C+	332°C
550–691°C	691°C+	338°C

A terceira coluna dessas duas tabelas reporta a temperatura do evaporador correspondente de cada corte e resíduo obtido no processo de destilação molecular. A porcentagem mássica acumulada de destilado aumenta com o aumento de sua respectiva *PEV* (Tabelas 6.6 e 6.8). À medida que se aumenta a faixa de *PEV* do corte, a porcentagem mássica de destilado acumulada também aumenta. Quando se avaliam os cortes 550–567°C e 550–691°C da Tabela 7.2, já se sabe, portanto, que o último produziu mais destilado do que o primeiro.

7.1.1 Método SARA

O método SARA promove uma análise semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama (TLC-FID). A norma ASTM D 4124 (2001) determina a separação dessas quatro categorias (SARA) para frações pesadas de petróleo, também considerado nesse trabalho para a caracterização das correntes de resíduo do destilador molecular de filme descendente em vidro.

A Tabela 7.3 apresenta os resultados do método SARA que foram realizados nos resíduos do processo de destilação molecular, cuja matéria-prima se tratou do resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

Tabela 7.3: Classificação dos resíduos, em %m/m, oriundos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+ através do método SARA

Resíduo	Saturados (S) (%m/m)	Aromáticos (A) (%m/m)	Resinas (R) (%m/m)	Asfaltenos (A) (%m/m)
499°C+	16	45	23	16
516°C+	11	47	23	19
537°C+	8,8	48	25	19
563°C+	5,9	45	27	22
595°C+	4,2	43	28	24
633°C+	2,9	38	34	26
678°C+	2,3	31	50	16
691°C+	2,3	33	40	24

A Tabela 7.4 mostra os resultados do método SARA feitos nas correntes de resíduo originárias do resíduo de vácuo Sigma 550°C+.

O método SARA, que é um método analítico, foi empregado tanto nas correntes de resíduo obtidas no destilador molecular de filme descendente do resíduo atmosférico Lambda 400°C+ quanto no resíduo de vácuo Sigma 550°C+, como mostram as Tabelas 7.3 e 7.4, respectivamente. Na primeira coluna, são apresentados os resíduos obtidos como produtos no processo de destilação molecular. Nas demais colunas de ambas as Tabelas

7.3 e 7.4, são apresentadas as porcentagens mássicas (%m/m) de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A). Essas porcentagens foram avaliadas através do método SARA para cada corrente de resíduo obtida por destilação molecular. O termo %m/m indica, no numerador, a massa de uma classe específica, e o termo no denominador indica a massa total (soma, em termos mássicos, de todas as classes) de cada contribuição avaliada pelo método SARA. Tomando o resíduo 567°C+ como exemplo na Tabela 7.4, tem-se 3,8 unidades de massa de saturados (S) em 100 unidades de massa total de resíduo (total de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos).

Tabela 7.4: Classificação dos resíduos, em %m/m, oriundos do resíduo de vácuo Sigma 550°C+ através do método SARA

Resíduo	Saturados (S) (%m/m)	Aromáticos (A) (%m/m)	Resinas (R) (%m/m)	Asfaltenos (A) (%m/m)
567°C+	3,8	39	36	22
590°C+	3,4	41	32	24
617°C+	2,7	33	37	27
647°C+	2,4	36	40	22
681°C+	1,8	35	42	21
691°C+	1,7	31	42	25

Os saturados se referem às moléculas que têm somente ligações simples, chamadas de σ (lê-se *sigma*), entre hidrogênio e carbono em hidrocarbonetos. Quando isso não ocorre, formam-se ligações π (lê-se *pi*), promovendo ligações duplas ou triplas somente entre carbonos. O termo saturação é originário desse comportamento, pois quanto menor o número de ligações π , mais a cadeia de hidrocarbonetos é preenchida por ligações simples entre carbono e hidrogênio, de modo que o número de hidrogênios para completar a valência dos átomos na molécula seja máximo, atingindo a saturação. Os hidrocarbonetos saturados, portanto, são os alcanos de cadeias lineares e ramificadas (parafínicos) e os cíclicos, que são os naftênicos.

Uma análise que permite ser feita tanto na Tabela 7.3 quanto na Tabela 7.4 é que, à medida que se aumenta a *PEV* dos resíduos obtidos como produtos do destilador molecular,

diminui a quantidade de saturados. Essa informação é de bastante interesse para a aplicação desses resíduos em cimento asfáltico de petróleo, pois quanto menor a quantidade de saturados, menos duro e consistente é o material.

A redução da quantidade de saturados à medida que se aumenta a *PEV* dos resíduos faz com que se aumente a concentração mássica das outras classes obtidas pelo método SARA. No entanto, o que se percebe no comportamento dos aromáticos é que há, também, uma tendência de redução da sua contribuição mássica mediante o aumento das temperaturas de corte do resíduo.

Na Tabela 7.3, há um aumento considerável de resinas com o aumento da *PEV* do resíduo assim como na Tabela 7.4.

Com relação aos asfaltenos, existe uma tendência de aumento destes até resíduos cujos valores de *PEV* são de, aproximadamente, 600°C na Tabela 7.3. Depois, nota-se que o teor de asfaltenos fica aproximadamente igual. Na Tabela 7.4, percebe-se o mesmo comportamento da quantidade de asfaltenos nos resíduos, apesar de flutuações na penúltima e antepenúltima amostragem. Essas flutuações podem ter ocorrido na determinação dos asfaltenos por precipitação e, conseqüentemente, estendeu-se o erro no cálculo de teor de resinas, uma vez que é calculado pela diferença entre o teor de compostos polares e de asfaltenos. Os asfaltenos, ao contrário dos saturados, favorecem a suscetibilidade térmica dos cimentos asfálticos de petróleo e contribuem para o aumento da viscosidade, além de apresentarem pesos moleculares bastante elevados.

O CENPES/PETROBRAS foi o responsável pela realização do método SARA nas correntes de resíduo provenientes do processo de destilação molecular.

7.1.2 Densidade

A densidade é determinada pelo método ASTM D 4052 (1996) para medição de densidade das correntes de destilado por meio de um densímetro digital, e pelo método ASTM

D 70 (1997) para as correntes de resíduo através de um picnômetro digital. Mediu-se a densidade relativa a 20/4°C, onde a temperatura da amostra está a 20°C e da água a 4°C.

As Tabelas¹ 7.5 e 7.6 mostram os resultados de densidade através dos cortes e resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

Tabela 7.5: Densidade dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Cortes	Densidade Relativa (20/4°C)	°API
400–499°C	0,9353	19,2
400–516°C	0,9363	19,0
400–537°C	0,9388	18,6
400–563°C	0,9415	18,2
400–595°C	0,9440	17,8
400–633°C	0,9463	17,4
400–678°C	0,9486	17,1
400–691°C	0,9492	17,0

Tabela 7.6: Densidade dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Resíduos	Densidade Relativa (20/4°C)	Densidade (°API)
499°C+	0,9816	12,1
516°C+	0,9905	10,8
537°C+	1,0010	9,3
563°C+	1,0100	8,1
595°C+	1,0200	6,7
633°C+	nd	nd
678°C+	nd	nd
691°C+	nd	nd

As Tabelas 7.7 e 7.8 mostram os resultados de densidade através dos cortes e resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+.

A primeira coluna de cada tabela apresenta os cortes submetidos ao ensaio de densidade. Na segunda coluna, é mostrado o valor das densidades relativas de cada corte e

¹nd – amostras não determinadas

resíduo obtido e na última coluna são apresentadas as densidades em grau API, comumente usada na área de petróleo.

Tabela 7.7: Densidade dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Cortes	Densidade Relativa (20/4°C)	Densidade (°API)
550–567°C+	nd	nd
550–590°C+	nd	nd
550–617°C+	0,9765	12,8
550–647°C+	0,9776	12,7
550–681°C+	0,9787	12,5
550–691°C+	0,9795	12,4

Tabela 7.8: Densidade dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Resíduos	Densidade Relativa (20/4°C)	Densidade (°API)
567°C+	1,023	6,3
590°C+	1,024	6,2
617°C+	1,027	5,8
647°C+	1,029	5,5
681°C+	1,037	4,4
691°C+	1,039	4,2

As Tabelas 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 mostram que tanto para os resíduos quanto para os cortes produzidos em ambos os resíduos de petróleo ocorreu o aumento da densidade relativa e, conseqüentemente, a diminuição do grau API, à medida que se elevou a temperatura dos cortes e resíduos obtidos pela destilação molecular.

Quanto maior o grau API, mais leve é o petróleo em estudo. Por causa disso, espera-se que se produza na destilação molecular cortes com graus API maiores, ou seja, produtos mais leves e, evidentemente, resíduos cuja densidade apresente graus em API menores. As Tabelas 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 informam, portanto, que os cortes produzidos têm maior grau API que os resíduos, o que comprova a eficiência do processo de destilação molecular.

A densidade de todos os produtos derivados do processo de destilação molecular foram realizadas no CENPES/PETROBRAS.

7.1.3 Análise Elementar

A análise elementar permite o conhecimento da porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) em uma determinada amostragem. Consiste, basicamente, na separação dos óxidos formados por cromatografia gasosa através da combustão da amostra em um forno a temperaturas elevadas com atmosfera controlada de oxigênio. 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 razão hidrogênio/carbono (H/C) é um dos parâmetros utilizados para a caracterização de diversas frações pesadas de petróleo, pois prediz o grau de aromaticidade das mesmas. Como já foi dito, os hidrocarbonetos aromáticos correspondem a cadeias cíclicas com ligações π , ao passo que os hidrocarbonetos saturados correspondem a alcanos de cadeias lineares e ramificadas e os cíclicos somente com ligações σ . Quanto mais hidrogênio tiver o hidrocarboneto, mais saturadas estarão as ligações. Desse modo, a razão H/C é um parâmetro de grande utilidade para evidenciar se a separação entre cortes e resíduos no destilador molecular é eficiente ou não devido ao grau de aromaticidade das amostras, uma vez que resinas, aromáticos e asfaltenos apresentam elevada aromaticidade.

As Tabelas 7.9 e 7.10 fornecem os resultados da análise elementar dos produtos oriundos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+. A segunda, terceira e quarta colunas dessas tabelas mostram a porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), respectivamente, e a última coluna fornece a razão hidrogênio/carbono (H/C).

Ao se comparar a razão hidrogênio/carbono (H/C) dos produtos oriundos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+, percebe-se que nos cortes a razão H/C apresenta valores

maiores que nos seus resíduos correspondentes. Isso comprova a eficiência do processo de separação, pois quanto menor a razão H/C, maior é o grau de aromaticidade da amostra, pois é menor o número de ligações simples entre hidrogênio e carbono e estas são substituídas por ligações π (ligações insaturadas) entre carbonos. Tomando como exemplo o corte 400–678°C e o resíduo 678°C+, a razão H/C do último é menor que o primeiro, o que mostra que existem mais saturados no corte obtido.

Tabela 7.9: Análise elementar dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Cortes	C	H	N	Razão H/C
400–499°C	87,0	11,9	0,4	0,13678
400–516°C	86,5	11,9	0,5	0,13757
400–537°C	87,1	11,9	0,5	0,13662
400–563°C	87,0	11,9	0,5	0,13678
400–595°C	87,1	11,8	0,6	0,13548
400–633°C	86,1	11,7	0,6	0,13589
400–678°C	87,2	11,8	0,6	0,13532
400–691°C	87,0	11,8	0,6	0,13563

Tabela 7.10: Análise elementar dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

Resíduos	C	H	N	Razão H/C
499°C+	86,6	11,1	0,9	0,12818
516°C+	85,3	10,8	0,7	0,12661
537°C+	85,5	10,7	0,8	0,12515
563°C+	86,3	11,7	0,8	0,13557
595°C+	86,3	11,5	0,8	0,13326
633°C+	86,1	10,5	1,1	0,12195
678°C+	86,3	10,2	1,3	0,11819
691°C+	85,0	9,8	1,2	0,11529

Mesmo assim, nos cortes, a razão hidrogênio/carbono (H/C) está na faixa de 0,14 a 0,12. Isso indica que existem misturas complexas com elevado grau de aromaticidade, pois se trata de um produto obtido através de um resíduo de petróleo pesado. Para os resíduos,

notam-se razões menores ainda quando comparadas aos cortes obtidos, o que mostra que estes resíduos têm grupos aromáticos bem mais complexos que seus respectivos cortes.

As Tabelas 7.11 e 7.12 fornecem os resultados da análise elementar dos produtos oriundos do resíduo de vácuo Sigma 550°C+. A segunda, terceira e quarta colunas dessas tabelas mostram a porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), respectivamente, e a última coluna fornece a razão hidrogênio/carbono (H/C).

Tabela 7.11: Análise elementar dos cortes obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Cortes	C	H	N	Razão H/C
550–590°C	87,3	11,3	0,6	0,12944
550–617°C	87,0	11,3	0,6	0,12989
550–647°C	87,3	11,4	0,6	0,13058
550–681°C	86,9	11,3	0,6	0,13003
550–691°C	87,1	11,4	0,6	0,13088

Tabela 7.12: Análise elementar dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Resíduos	C	H	N	Razão H/C
590°C+	86,3	10,5	1,2	0,12167
617°C+	87,4	10,5	1,3	0,12014
647°C+	87,2	10,4	1,3	0,11927
681°C+	86,6	10,2	1,3	0,11778
691°C+	86,3	10,2	1,3	0,11819

Da mesma maneira que os produtos referentes ao resíduo atmosférico Lambda 400°C+, percebe-se nas Tabelas 7.11 e 7.12 que os cortes apresentam razão H/C maiores que seus resíduos correspondentes. Dessa maneira, essa informação comprova a eficiência do processo de separação para a metodologia empregada no resíduo de vácuo Sigma 550°C+, pois quanto menor a razão H/C, maior é o grau de aromaticidade da amostra estudada, como se espera este comportamento para os resíduos obtidos como produto da destilação molecular.

Mesmo assim, nos cortes a razão hidrogênio/carbono (H/C) está na faixa de 0,14 a 0,12. Do mesmo modo que os produtos obtidos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+, existe a indicação de misturas complexas com elevado grau de aromaticidade, pois se trata de um produto obtido através de um resíduo de petróleo pesado, que é o Sigma 550°C+. Para os resíduos, nota-se razões menores ainda quando comparadas aos cortes obtidos, o que mostra que estes têm grupos aromáticos bem mais complexos que seus respectivos cortes.

O método da análise elementar foi determinado pelo CENPES/PETROBRAS.

7.1.4 Penetração e Ponto de Amolecimento

Os ensaios de penetração e ponto de amolecimento são importantes no sentido de classificar os resíduos obtidos a partir da destilação molecular e classificá-los, conseqüentemente, em cimentos asfálticos de petróleo. Para fazer o ensaio de penetração, utilizou-se a ASTM D 5 (1997). Para o ponto de amolecimento, o método ASTM D 36 (1995) foi empregado.

A Tabela 7.13 fornece os resultados de penetração e ponto de amolecimento das correntes de resíduo obtidas por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+.

Tabela 7.13: Ensaio de penetração e ponto de amolecimento dos resíduos obtidos por destilação molecular do resíduo de vácuo Sigma 550°C+

Resíduos	Penetração (1 dmm)	Ponto de amolecimento (°C)
567°C+	5	73,7
590°C+	4	76,2
617°C+	2	86,9
647°C+	1	89,9
681°C+	1	102,9
691°C+	1	99,4

Desse modo, o que se vê na Tabela 7.13 é que a penetração medida pela ASTM D 5

(1997) diminui com o aumento da temperatura do corte do resíduo até chegar a 1 dmm (é a unidade normalmente empregada para ensaios de penetração, equivalente a 0,1 mm) nas últimas 3 correntes de resíduo. O ponto de amolecimento, com exceção do último resíduo, aumentou com o aumento da temperatura de corte (que representa a temperatura em *PEV* que se separou o corte do resíduo). Esse resultado é bem representativo, pois o ponto de amolecimento está relacionado com a consistência e dureza da amostra. Quanto maior o ponto de amolecimento, mais consistente e mais duro é o material amostrado.

É válido salientar que os cimentos asfálticos de petróleo não possuem ponto de fusão definido, por se tratarem de materiais viscoelásticos. Como consequência disso, existe uma faixa de temperatura tal para que o material amoleça. O ponto de amolecimento se refere justamente ao primeiro momento pelo qual essa amostra começa a amolecer. Sob essa ótica, quanto maior a temperatura de ponto de amolecimento, maior a resistência do cimento asfáltico para imprimir essa mudança de fase e amolecer. Ou seja, mais duro e consistente é o material. O ponto de amolecimento reflete, também, o grau de aromaticidade do cimento asfáltico, pois quanto maior é a temperatura deste, maior é o grau de aromaticidade, e isso está diretamente relacionado com as contribuições químicas de resinas e asfaltenos em cimentos asfálticos de petróleo.

Por causa disso, foram obtidos valores de penetração tão pequenos na Tabela 7.13, pois esse teste está relacionado a uma agulha padronizada que penetra verticalmente a amostra de resíduo. Desse modo, quanto maior a temperatura, menor é a penetração, pois o resíduo será cada vez mais viscoso e duro. O ensaio de penetração mede justamente a distância em que a agulha conseguiu imergir dentro da amostra. Ou seja, quanto menor essa distância, mais viscoso e consistente é o material em estudo.

O cimento asfáltico de petróleo é especificado de acordo com o Regulamento Técnico do Departamento Nacional de Combustíveis - DNC Nº 05 DE 11/03/93 - REGULAMENTO TÉCNICO DNC Nº 01/92 - REV 02. No Brasil, especificam-se quatro tipos de CAP, e estes são classificados pelo ensaio de penetração utilizando o método ASTM

D 5 (1997). São estes os tipos: CAP 30/45, CAP 50/60, CAP 85/100 e CAP 150/200. Tomando como o exemplo o CAP 30/45, ele tem essa classificação uma vez que o seu valor do ensaio de penetração, segundo a ASTM D 5 (1997), está entre 30 a 45 dmm. Observando a Tabela 7.13, evidencia-se que, pelos ensaios de penetração, todos os resíduos obtidos por destilação molecular estão abaixo da classificação das misturas de alto módulo. O processo de destilação molecular, portanto, mostra o grande potencial dessa nova rota de produção de cimentos asfálticos de petróleo para novas classificações abaixo da mínima, que é a CAP 30/45.

Na União Européia, os cimentos asfálticos de petróleo também são classificados por penetração – pelo método ASTM D 5 (1997) – de acordo com a norma EN 12591, publicada oficialmente no ano de 2000. Segundo ela, os cimentos asfálticos de petróleo são classificados em grupos. O primeiro grupo apresenta nove tipos: 20/30, 30/45, 35/50, 40/60, 50/70, 70/100, 100/150, 160/220 e 250/330. O segundo tipo é voltado para ligantes moles e é também classificado por penetração. São eles: 250/330, 330/430, 500/650 e 650/900. E, finalmente, o quarto grupo se destina a ligantes duros e são considerados na França como produtos especiais, pois estão abaixo da faixa de penetração do ligante mais duro do primeiro grupo (20/30). São também classificados por penetração (ASTM D 5, 1997): 10/20 e 15/25.

Como pode ser visto na Tabela 7.13, os resíduos obtidos pelo processo de destilação molecular estão abaixo da classificação dos ligantes mais duros da norma EN 12591 da União Européia. Isso corrobora o grande potencial que a metodologia por destilação molecular tem na produção de novas rotas de cimentos asfálticos especiais de petróleo, atingindo valores por penetração bem abaixo das classificações vigentes, tanto na norma brasileira quanto na européia.

7.1.5 Destilação Simulada (SIMDIS)

Nesse trabalho de dissertação, são apresentados os resultados obtidos pela destilação simulada por HT-750 por meio de uma curva de massa de destilado acumulada em função da temperatura de ebulição verdadeira sobrepondo os pontos da curva PEV experimental. Essa avaliação é importante para verificar se os pontos obtidos pelo SIMDIS e os obtidos, experimentalmente, são coincidentes ou não e se houve arraste de produtos fora das faixas de ponto de ebulição verdadeiros. Todos esses dados foram simulados através de cortes obtidos no destilador molecular em ambos os resíduos de petróleo como matéria-prima (Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+).

O CENPES/PETROBRAS foi o responsável pela condução dos experimentos através da simulação destilada pelo método HT-750.

Resíduo Atmosférico Lambda 400°C+

As Tabelas 7.14 e 7.15 mostram os resultados de destilação simulada por HT-750 dos cortes provenientes do resíduo atmosférico Lambda 400°C+. A primeira tabela apresenta a simulação dos primeiros cortes obtidos e a outra com os cortes restantes. Ambas as tabelas informam os pontos de ebulição verdadeiros que foram obtidos no SIMDIS para cada corte em função da porcentagem mássica de destilado (%D).

Para projetar os dados do SIMDIS obtidos em cada corte nos pontos da curva PEV experimental, é preciso fazer o mesmo balanço mássico que o apresentado na extensão da curva PEV. Para fins de ilustração, foi obtido no corte 400–499°C do petróleo Lambda 17,66% (Tabela 6.5) de porcentagem mássica de destilado (%D) no destilador molecular. Esse valor corresponde a 58,6% (Tabela 6.5) de destilado em massa acumulado (%D_{AC}) obtido através da Equação 6.3.

Tabela 7.14: Dados do SIMDIS por HT-750 dos primeiros cortes derivados do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

(%D)	400-499°C	400-516°C	400-537°C
1,0	376,9	380,2	382,9
2,0	381,9	385,8	388,5
3,0	385,2	389,5	392,3
4,0	387,8	392,3	395,3
5,0	389,9	394,7	398,0
6,0	391,8	396,8	400,3
7,0	393,3	398,6	402,2
8,0	394,8	400,4	403,9
9,0	396,2	402,0	405,6
10,0	397,5	403,3	407,3
15,0	402,9	409,6	414,4
20,0	407,0	414,9	420,7
25,0	410,9	419,7	426,0
30,0	414,4	424,1	431,4
35,0	417,5	428,0	436,5
40,0	420,7	432,0	441,4
45,0	423,7	435,9	446,3
50,0	426,5	439,6	451,8
55,0	429,3	443,5	457,3
60,0	432,2	447,2	463,3
65,0	435,3	451,2	469,5
70,0	438,5	455,7	476,0
75,0	441,7	460,4	482,8
80,0	445,7	465,6	490,0
85,0	450,0	471,6	497,7
90,0	456,3	479,2	506,6
91,0	457,9	481,0	508,6
92,0	459,7	483,0	510,8
93,0	461,6	485,1	513,2
94,0	464,0	487,6	515,9
95,0	466,8	490,4	518,8
96,0	470,0	493,7	522,3
97,0	474,4	497,8	526,5
98,0	480,5	503,2	532,2
99,0	491,3	512,1	541,6
100,0	502,7	520,6	550,6

Tabela 7.15: Dados do SIMDIS por HT-750 dos últimos cortes provenientes do resíduo atmosférico Lambda 400°C+

(%D)	400-563°C	400-595°C	400-633°C	400-678°C	400-691°C
1,0	385,0	385,1	386,8	387,4	386,4
2,0	390,6	391,3	392,7	393,5	392,6
3,0	394,6	395,5	396,9	397,7	397,0
4,0	397,8	398,9	400,4	401,1	400,6
5,0	400,5	401,8	403,0	403,9	403,4
6,0	402,7	404,1	405,6	406,6	406,2
7,0	404,8	406,4	408,1	409,1	408,7
8,0	406,9	408,6	410,4	411,4	411,1
9,0	408,7	410,7	412,4	413,3	413,1
10,0	410,6	412,5	414,3	415,5	415,3
15,0	418,5	421,0	423,3	424,6	424,5
20,0	425,1	428,2	431,5	433,1	433,2
25,0	431,7	435,4	438,8	441,4	441,6
30,0	437,6	442,2	446,4	449,8	450,2
35,0	443,8	449,1	454,7	459,1	459,7
40,0	450,0	456,9	463,7	469,2	470,1
45,0	456,7	465,1	473,2	479,9	481,1
50,0	463,9	473,7	483,2	491,1	492,5
55,0	471,4	482,8	493,7	502,6	504,3
60,0	479,3	492,1	504,3	514,6	516,6
65,0	487,5	501,7	515,5	527,3	529,5
70,0	496,0	511,6	527,2	541,1	543,6
75,0	504,6	522,2	539,9	556,1	558,8
80,0	513,7	533,4	553,7	571,4	574,4
85,0	523,4	545,7	568,1	587,7	590,9
90,0	534,5	559,5	583,7	605,2	608,8
91,0	537,0	562,4	587,1	609,0	612,7
92,0	539,7	565,4	590,5	612,8	616,6
93,0	542,6	568,5	594,1	616,8	620,6
94,0	545,7	572,0	597,9	620,8	624,8
95,0	549,3	575,7	601,9	625,2	629,3
96,0	553,5	580,0	606,4	629,9	634,3
97,0	558,4	584,9	611,6	635,3	639,6
98,0	564,8	591,4	618,0	641,7	646,1
99,0	575,4	601,9	627,2	650,7	655,2
100,0	585,8	612,5	635,2	658,2	662,5

Os dados apresentados pelo SIMDIS do corte 400–499°C (primeira coluna da Tabela 7.14) estão, em termos de porcentagem mássica de destilado acumulada, entre os 49,7% ($%D_{AC}^{400^{\circ}C}$) obtidos pela ASTM D 2892 (2001) e os 58,6% ($%D_{AC}^{499^{\circ}C}$) obtidos a 499°C no destilador molecular. Esse intervalo de porcentagem mássica de destilado acumulada representa, na Tabela 7.14, os 100% de porcentagem mássica de destilado ($%D$) obtidos no SIMDIS. Desse modo, o mesmo cálculo de conversão para destilados em massa acumulados são feitos para os demais cortes com o propósito de sobrepor esses dados e compará-los com os valores experimentais obtidos pelo processo de destilação molecular.

As Figuras 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 apresentam os dados do SIMDIS (em vermelho) sobrepostos aos pontos da curva PEV experimental convertidos em termos de porcentagem mássica de destilado acumulada e pontos de ebulição verdadeiros.

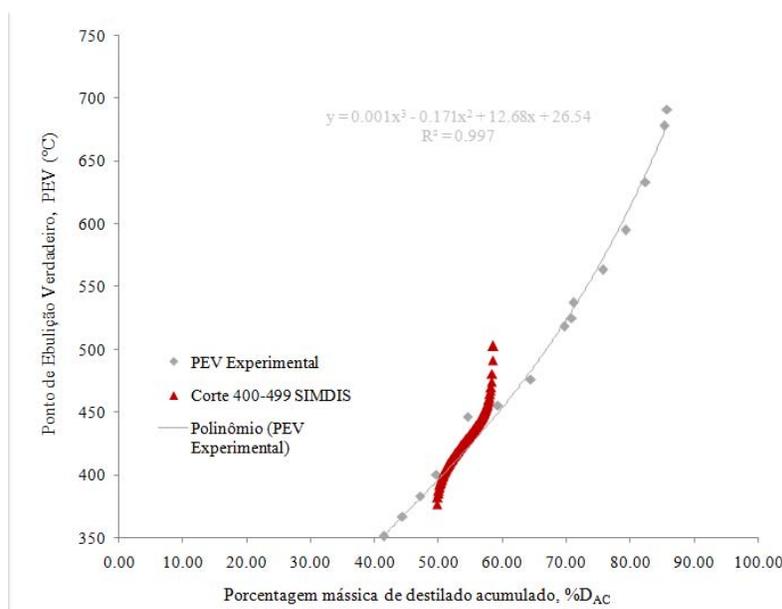


Figura 7.1: SIMDIS (HT-750) do corte 400–499°C proveniente de Lambda 400°C+

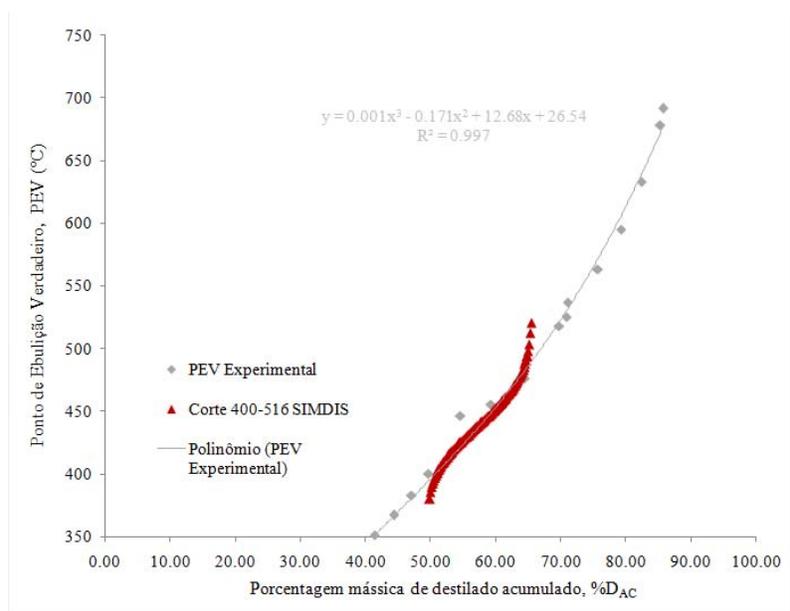


Figura 7.2: SIMDIS (HT-750) do corte 400–516°C proveniente de Lambda 400°C+

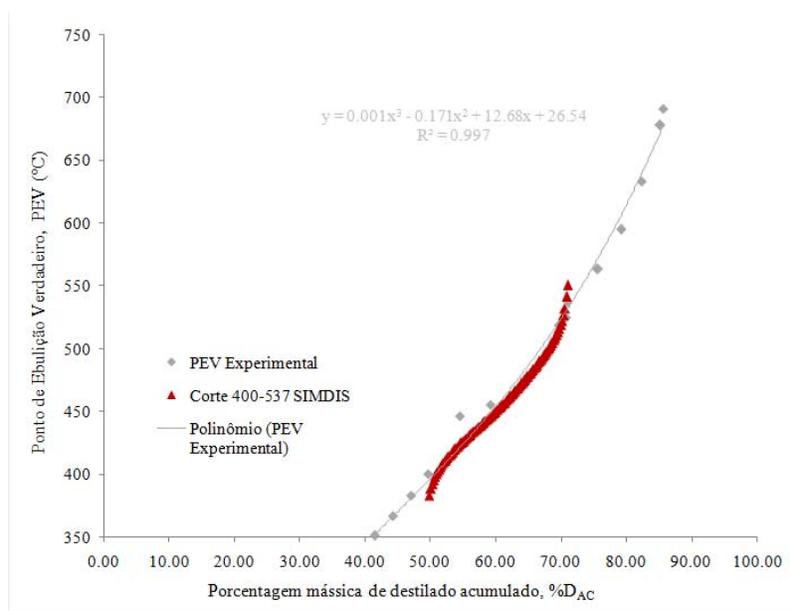


Figura 7.3: SIMDIS (HT-750) do corte 400–537°C proveniente de Lambda 400°C+

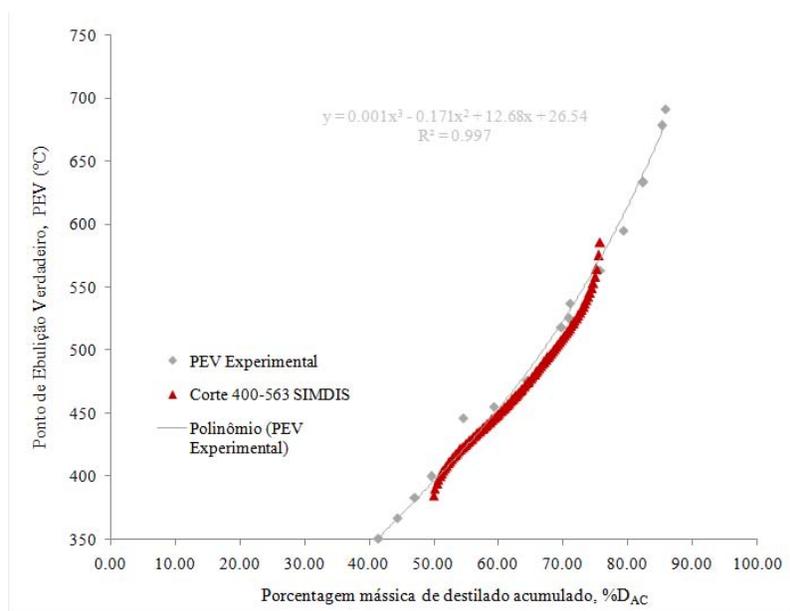


Figura 7.4: SIMDIS (HT-750) do corte 400–563°C proveniente de Lambda 400°C+

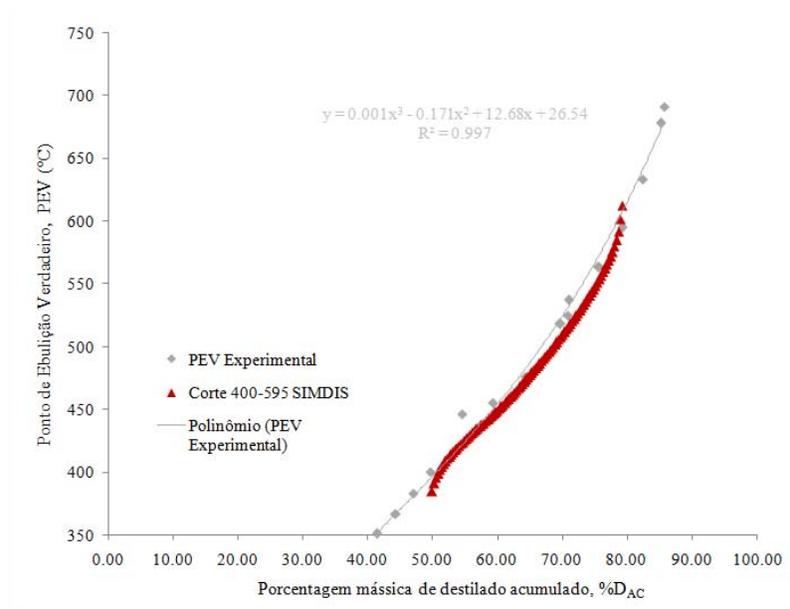


Figura 7.5: SIMDIS (HT-750) do corte 400–595°C proveniente de Lambda 400°C+

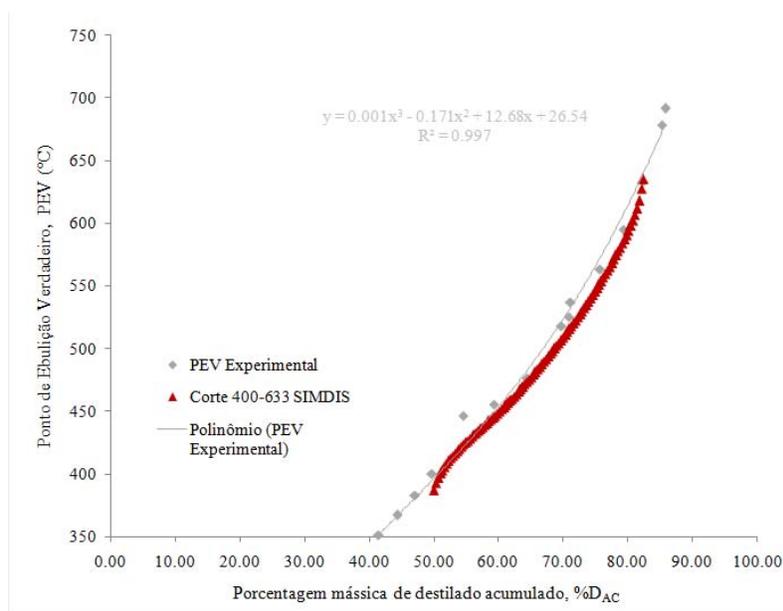


Figura 7.6: SIMDIS (HT-750) do corte 400–633°C proveniente de Lambda 400°C+

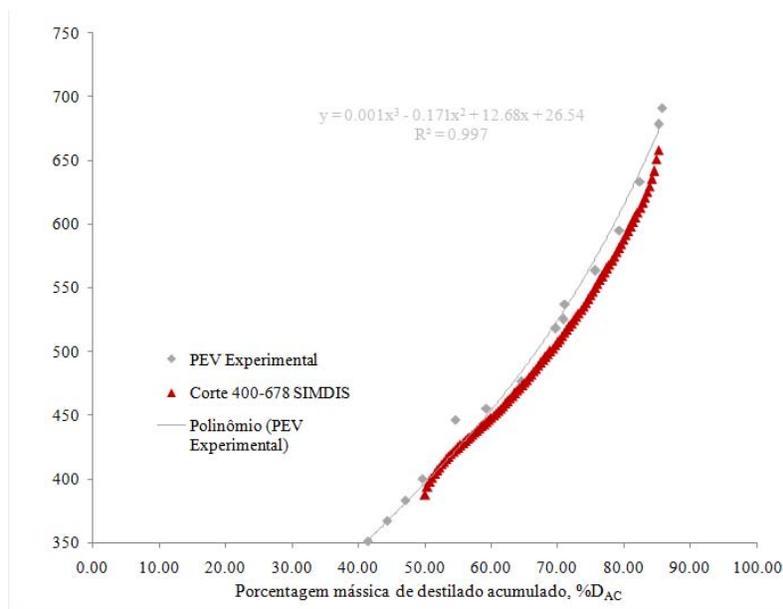


Figura 7.7: SIMDIS (HT-750) do corte 400–678°C proveniente de Lambda 400°C+

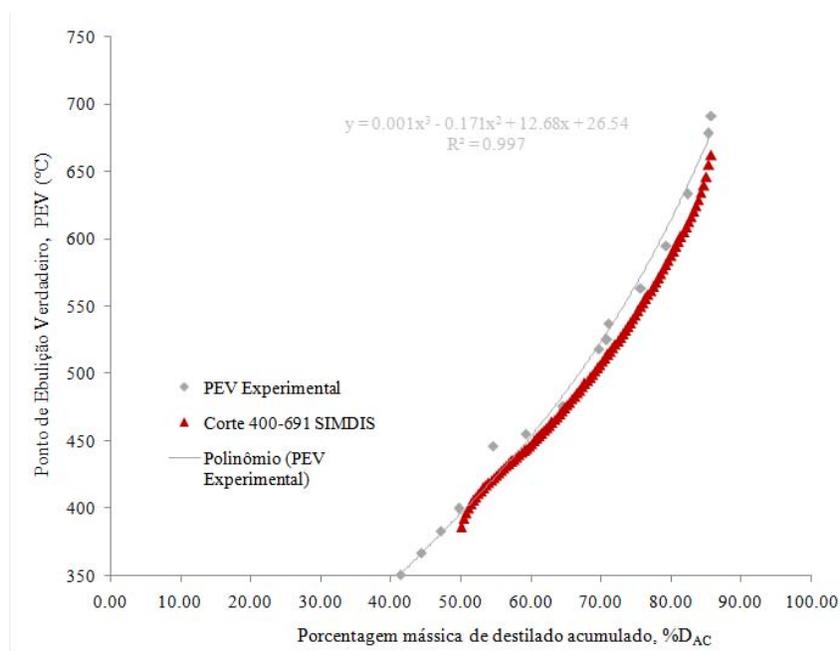


Figura 7.8: SIMDIS (HT-750) do corte 400–691°C proveniente de Lambda 400°C+

Observa-se, pelos dados da destilação simulada para os cortes provenientes do resíduo atmosférico Lambda 400°C+, que há uma boa aproximação em relação aos pontos da curva PEV experimental e estes estão muito bem definidos, mesmo levando em consideração que nos primeiros cortes (Figuras 7.1 e 7.2) houve um maior arraste de produtos mais leves e mais pesados entre as faixas de PEV estabelecidas. Pela sobreposição dos dados da destilação simulada sobre os pontos experimentais da curva PEV, evidencia-se que a separação dos cortes através do processo de destilação molecular mostrou-se eficaz.

Resíduo de Vácuo Sigma 550°C+

A Tabela 7.16 apresenta os resultados de destilação simulada por HT-750 dos cortes provenientes do resíduo de vácuo Sigma 550°C+. A tabela informa os pontos de ebulição verdadeiros que foram obtidos no SIMDIS para cada corte em função da porcentagem mássica de destilado.

Tabela 7.16: Dados do SIMDIS por HT-750 dos cortes oriundos do resíduo de vácuo Sima 550°C+

(%D)	550-590°C	550-617°C	550-647°C	550-681°C	550-691°C
0,0	446,1	460,0	477,3	463,4	486,1
1,0	476,0	490,9	503,0	498,5	508,4
2,0	501,9	510,4	516,4	517,4	520,5
3,0	511,0	517,6	522,7	524,6	526,6
4,0	516,2	522,2	527,0	529,4	531,0
5,0	520,0	525,7	530,5	533,2	534,6
6,0	522,9	528,6	533,3	536,4	537,6
7,0	525,4	531,1	535,9	539,2	540,3
8,0	527,6	533,3	538,2	541,8	542,8
9,0	529,6	535,3	540,3	544,0	545,0
10,0	531,3	537,1	542,2	546,2	547,1
15,0	538,5	544,7	550,3	555,3	556,1
20,0	544,0	550,7	556,8	562,3	563,1
25,0	548,7	555,8	562,2	568,4	569,3
30,0	552,8	560,1	567,2	574,2	575,1
35,0	556,6	564,1	571,8	579,5	580,5
40,0	559,9	567,8	576,1	584,5	585,7
45,0	563,1	571,4	580,2	589,5	590,8
50,0	566,3	575,0	584,2	594,4	595,8
55,0	569,4	578,3	588,1	599,2	600,9
60,0	572,5	581,6	592,1	604,0	605,9
65,0	575,7	585,0	596,1	608,9	611,0
70,0	579,1	588,6	600,1	613,9	616,2
75,0	582,7	592,4	604,4	618,8	621,4
80,0	586,8	596,5	609,1	624,2	627,0
85,0	591,7	601,4	614,3	630,1	633,2
90,0	598,3	607,6	620,7	637,3	640,7
91,0	600,0	609,1	622,3	639,0	642,4
92,0	601,9	610,8	623,9	640,9	644,4
93,0	604,0	612,7	625,8	643,0	646,5
94,0	606,4	614,8	627,9	645,3	649,0
95,0	609,4	617,2	630,3	648,1	651,8
96,0	613,1	620,1	633,2	651,5	655,3
97,0	617,8	623,9	636,9	655,9	659,8
98,0	624,6	629,3	642,0	662,3	666,2
99,0	637,0	638,8	650,6	674,5	678,4
100,0	650,8	649,3	659,3	690,1	692,7

As Figuras 7.9, 7.10, 7.11, 7.12 e 7.13 apresentam os dados do SIMDIS (em vermelho) sobrepostos à curva PEV experimental convertidos em termos de porcentagem mássica de destilado acumulada e pontos de ebulição verdadeiros.

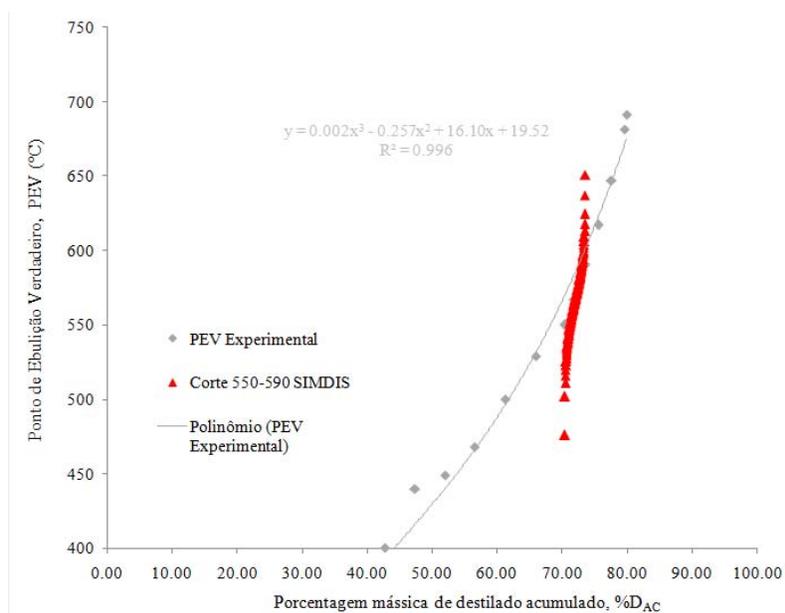


Figura 7.9: SIMDIS (HT-750) do corte 550–590°C proveniente de Sigma 550°C+

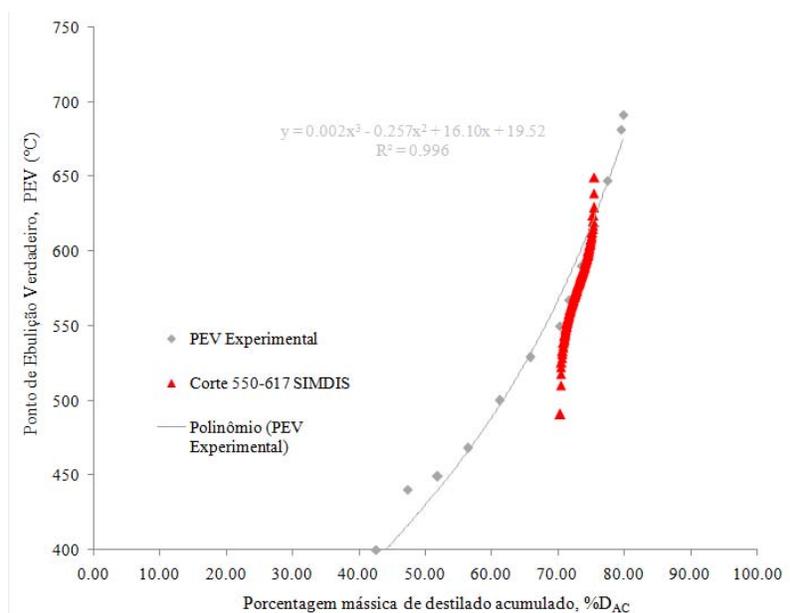


Figura 7.10: SIMDIS (HT-750) do corte 550-617°C proveniente de Sigma 550°C+

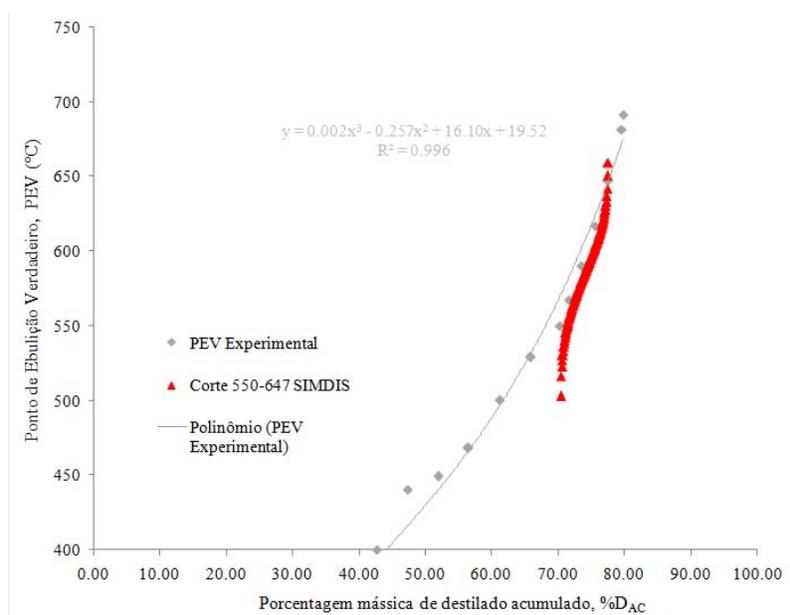


Figura 7.11: SIMDIS (HT-750) do corte 550-647°C proveniente de Sigma 550°C+

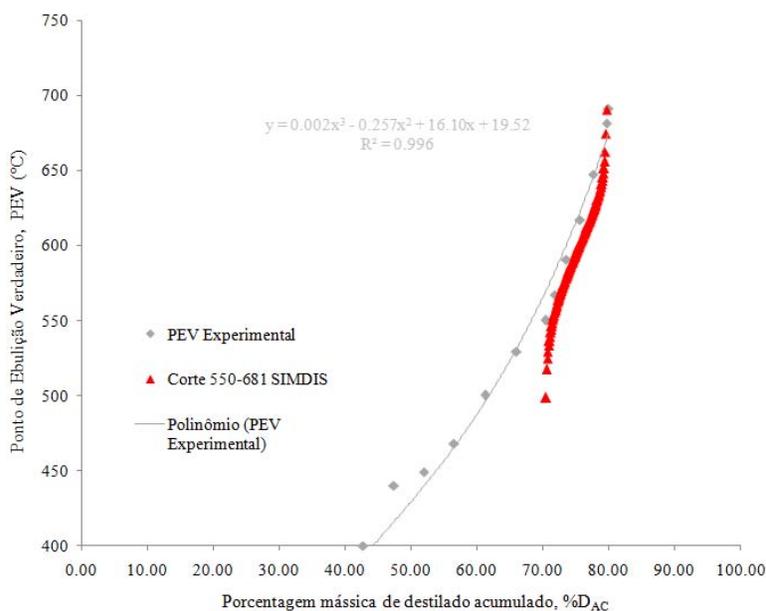


Figura 7.12: SIMDIS (HT-750) do corte 550-681°C proveniente de Sigma 550°C+

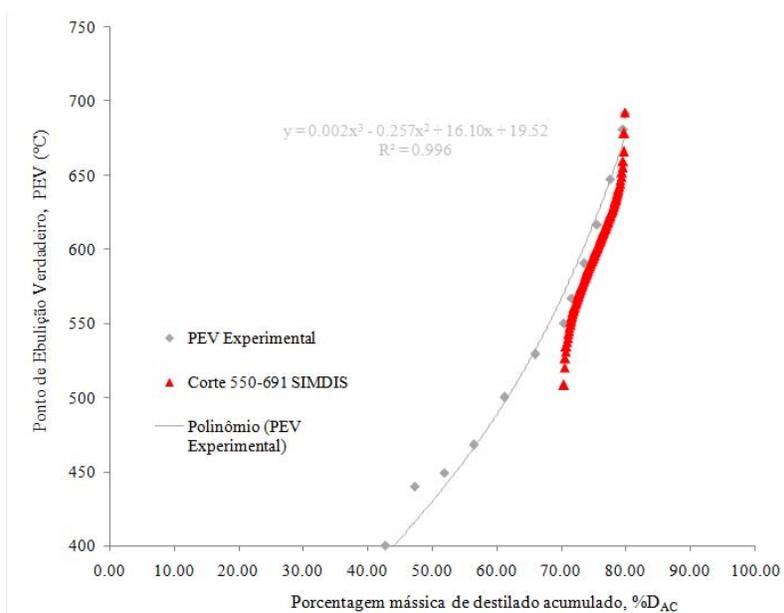


Figura 7.13: SIMDIS (HT-750) do corte 550-691°C proveniente de Sigma 550°C+

Percebe-se, pelos dados da destilação simulada para os cortes provenientes do resíduo de vácuo Sigma 550°C+ que há uma aproximação razoável em relação à curva PEV experimental. No entanto, existe a necessidade de otimização desses pontos, desde que feita uma análise comparativa entre os dois métodos (SIMDIS e destilação molecular) devido ao maior arraste de produtos mais leves com valores de *PEV* abaixo do valor inicial do corte, como também para os produtos mais pesados. Isso ocorre principalmente nos cortes situados em *PEV* menores (Figuras 7.9, 7.10 e 7.11). Mesmo assim, evidencia-se, na comparação entre a simulação destilada e os pontos experimentais da curva *PEV* (incluindo os dados do destilador molecular), que a separação dos cortes através do processo de destilação molecular mostrou-se também eficaz.

7.2 Caracterização dos Óleos Lubrificantes

Nessa seção, são apresentadas as caracterizações das amostras do óleo lubrificante Z que foram obtidas a partir dos planejamentos experimentais no destilador molecular centrífugo, descritos anteriormente no Capítulo 4.

O fracionamento do óleo lubrificante, gerando dois produtos (resíduo e destilado), se deu através do processo de destilação molecular. Esse fracionamento pode ser realizado tanto no destilador centrífugo como no de filme descendente. A idéia aqui foi avaliar a viscosidade cinemática das amostras resultantes do fracionamento obtido pelo destilador molecular centrífugo e compará-las com as amostras originais, antes de serem submetidas ao fracionamento.

7.2.1 Viscosidade Cinemática

Óleo Lubrificante Z

A Tabela 7.17 mostra os resultados da caracterização por viscosidade cinemática do óleo lubrificante Z através do viscosímetro Cannon-Fenske 200, de acordo com a norma ASTM D 445 (2003). O lado esquerdo da Tabela 7.17 fornece os valores da viscosidade cinemática a 25°C e 40°C tanto dos cortes quanto dos resíduos. Estas duas temperaturas estão dentro da faixa prevista pela norma ASTM D 445 (2003), mas sabe-se que a temperatura padrão utilizada na medição da viscosidade cinemática é de 40°C (SBAITE et al., 2003).

O lado direito da Tabela 7.17 fornece a porcentagem mássica de destilado e a fração correspondente à viscosidade cinemática obtida, experimentalmente. É necessário o auxílio da Tabela 4.14 (Capítulo 4) para comparar a variação da viscosidade cinemática com a temperatura do evaporador e vazão de alimentação correspondente, pois ela fornece essas informações quando se tem o valor obtido na porcentagem mássica de destilado e sua respectiva corrida experimental.

Tabela 7.17: Viscosidades cinemáticas de algumas amostras do óleo lubrificante Z

Viscosidade Cinemática (cSt)				Variáveis em estudo	
25°C		40°C		%D	Corridas
Resíduos	Cortes	Resíduos	Cortes		
51,55	22,78	26,86	12,55	9,47	1
56,52	23,77	29,07	15,61	22,95	2
59,17	33,78	30,69	18,36	38,53	6
62,31	41,18	31,42	20,74	60,41	9
64,25	41,44	32,42	21,34	65,31	11

A Tabela 7.18 fornece a viscosidade cinemática da amostra original, ou seja, do óleo lubrificante Z antes de ser submetido ao destilador molecular centrífugo.

Nas Tabelas 7.17 e 7.18 percebe-se que, a uma mesma vazão de alimentação (402,3

g/h), a viscosidade cinemática aumenta com o aumento da temperatura, tanto no resíduo quanto no destilado. Ou seja, à medida que se aumenta a temperatura do evaporador do destilador molecular em uma determinada corrida, aumenta também a viscosidade cinemática correspondente, desde que fixadas todas as outras variáveis operacionais do destilador molecular.

Tabela 7.18: Viscosidade cinemática do óleo lubrificante Z
Viscosidade Cinemática, óleo Z (cSt)

25°C	40°C
48,92	25,88

A partir da caracterização da viscosidade cinemática dos cortes e resíduos, vale ressaltar que o valor da viscosidade cinemática da amostra original do óleo lubrificante Z foi obtido, experimentalmente, entre o máximo valor dos cortes e mínimo valor dos resíduos, conforme as Tabelas 7.17 e 7.18.

Nota-se, portanto, através das Tabelas 7.17 e 7.18, que as viscosidades cinemáticas dos cortes e resíduos aumentam com o aumento da porcentagem de destilado das amostras caracterizadas, tanto a temperatura de 25°C quanto a 40°C.

7.3 Conclusões

Esse capítulo apresentou as caracterizações das correntes de produtos dos resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+ submetidos ao processo de destilação molecular de filme descendente. Também, foi apresentada a caracterização dos produtos do óleo lubrificante Z através da destilação molecular centrífuga.

Considerando-se, primeiramente, as caracterizações dos produtos derivados dos resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+, é evidenciado nos ensaios de densidade e análise elementar que a metodologia que utiliza o processo de destilação molecular é eficaz e válida o método de separação utilizado. Através desses ensaios conseguiu-se

produzir resíduos mais pesados e destilados mais leves que os resíduos, de acordo com a densidade em ambas as matérias-primas. A análise elementar mostrou que os resíduos apresentaram um grau de aromaticidade maior que os cortes obtidos, uma vez que a razão H/C para os resíduos foi bem inferior aos cortes.

No método SARA, foi percebido em ambas as matérias-primas submetidas ao processo de destilação molecular que a quantidade de saturados reduziu-se com o aumento da *PEV* dos resíduos e, conseqüentemente, o aumento da quantidade de resinas e asfaltenos. Na destilação simulada, constatou-se que os dados obtidos na simulação estão bem sobrepostos aos dados experimentais da curva *PEV*, mesmo levando em conta pequenos arrastes de produtos leves e pesados em cortes com valores de *PEV* baixos.

Com relação à caracterização do óleo lubrificante Z através da viscosidade cinemática, os resíduos apresentaram valores acima do correspondente à matéria-prima, ao passo que os cortes exibiram valores abaixo da viscosidade cinemática da matéria-prima. Fazendo-se uma análise com os cortes obtidos e a quantidade de destilado obtida, percebe-se que, à medida que se aumenta a porcentagem mássica de destilado (tanto à temperatura de 25°C quanto à 40°C), o valor da viscosidade cinemática dos cortes aproxima do valor da matéria-prima. Em pequenos valores de porcentagem mássica de destilado, poucas moléculas leves são separadas no corte correspondente. Isso implica uma grande diferença na viscosidade cinemática desse corte em relação à matéria-prima. Ao mesmo tempo, o resíduo produzido nessa mesma faixa de temperatura de evaporação praticamente não alterou sua composição em relação à matéria-prima, já que pouco destilado foi produzido. Por isso, a viscosidade cinemática do resíduo, cujo destilado em massa produzido foi de 9,47% (Tabela 7.17), tem um valor um pouco acima da matéria-prima, pois poucas moléculas leves foram separadas da sua composição original.

As caracterizações apresentadas nesse capítulo são de suma importância no sentido de se conhecer com mais detalhe as características físico-químicas das correntes de produtos do processo de destilação molecular, de modo que seja possível avaliar possíveis aplica-

ções desses novos produtos na indústria de refino. Sobre os cimentos asfálticos especiais, os ensaios de penetração e ponto de amolecimento mostraram a sua potencialidade na produção de ligantes especiais em alto módulo, que são materiais ainda mais duros e consistentes que os estabelecidos nas normas européia e brasileira. Para óleos lubrificantes, existe uma enorme potencialidade de aplicação do processo de destilação molecular no fracionamento de óleos lubrificantes com o intuito de obter, da mesma maneira que os resíduos de petróleo, novos produtos.

8 *Conclusões Finais e Sugestões Para Trabalhos Futuros*

Nessa dissertação de mestrado, dois resíduos de petróleo inéditos na literatura foram estudados. Um deles foi o resíduo atmosférico Lambda 400°C+ e o outro foi o resíduo de vácuo Sigma 550°C+. Essas duas matérias-primas foram empregadas no processo de destilação molecular e, a partir delas, duas correntes de produtos foram obtidas: cortes e resíduos. A metodologia utilizando o destilador molecular mostrou o seu enorme potencial de aplicabilidade na extensão da curva PEV para esses dois tipos de petróleo, produzindo cortes e resíduos em pontos de ebulição verdadeiros próximos a 700°C e ampliando o conjunto de dados para petróleos nacionais.

A metodologia apresentada no Capítulo 3 mostrou-se satisfatória para atender a todos os objetivos propostos nessa dissertação de mestrado. Foram descritas as metodologias para o processo de destilação molecular de filme descendente e, também, para o destilador molecular centrífugo. Foram apresentadas as descrições e procedimentos operacionais de ambos os equipamentos. A técnica estatística de planejamento experimental foi reportada, destacando-se o emprego dos planejamentos fatoriais completo e de configuração axial nos experimentos. Foram descritas as metodologias utilizadas para a caracterização físico-química dos cortes e resíduos obtidos no processo de destilação molecular.

O Capítulo 4 descreveu o emprego da técnica estatística de planejamentos experimentais para dois tipos de óleos lubrificantes. A técnica estatística foi útil para discriminar as

variáveis independentes que mais influenciaram a variável resposta nos dois tipos de destiladores moleculares. Em todos os experimentos presentes no Capítulo 4, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação influenciaram, significativamente, a porcentagem mássica de destilado. No entanto, a temperatura do evaporador influenciou muito mais a porcentagem mássica de destilado que a vazão de alimentação. Ainda, para o óleo lubrificante W, a interação entre a temperatura do evaporador e vazão de alimentação foi considerada significativa no destilador molecular de filme descendente e, no destilador molecular centrífugo, a temperatura influenciou quadraticamente a variável resposta, além da contribuição linear.

Na condução dos planejamentos fatoriais com os resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+ descritos no Capítulo 5, o destilador molecular de filme descendente em vidro foi utilizado. Foi constatado em ambos os experimentos que a temperatura do evaporador influenciou muito mais a porcentagem mássica de destilado do que a vazão de alimentação. Além disso, como se trabalhou com faixas mais largas de temperatura de evaporação com o resíduo atmosférico Lambda 400°C+, também houve contribuições quadráticas da temperatura do evaporador na porcentagem mássica de destilado. Os resultados no planejamento experimental foram bastante satisfatórios e, ainda, pôde-se concluir que em resíduos de petróleo a vazão de alimentação praticamente não influencia a porcentagem mássica de destilado, quando comparada com a temperatura de evaporação. À medida que se tem uma matéria-prima mais viscosa e consistente, menos a vazão de alimentação contribui para a porcentagem mássica de destilado.

O Capítulo 6 apresentou as extensões das curvas PEV dos petróleos Lambda e Sigma. A extensão da curva PEV se dá pela obtenção dos dados do destilador molecular e, através da correlação DESTMOL, as temperaturas de operação do destilador molecular são convertidas para pontos de ebulição verdadeiros correspondentes. Além disso, os rendimentos mássicos obtidos no destilador molecular são convertidos em rendimentos mássicos acumulados dentro da curva PEV. Neste capítulo, foi constatado que a metodologia do processo de destilação molecular é eficaz na extensão da curva PEV desses petróleos

nacionais, já que os pontos apresentaram boa continuidade e uma tendência assintótica foi observada. A extensão da curva PEV proporcionou ganhos consideráveis em termos de destilado em massa acumulado. Para o resíduo atmosférico Lambda 400°C+, o ganho foi de 14,9%. Para o resíduo de vácuo Sigma 550°C+, o ganho foi de 9,5%. São considerados ganhos significativos, pois se tratam de resíduos pesados de petróleo nacionais e, industrialmente, não existe ainda essa tecnologia para separar derivados de petróleo acima de 565°C. O incremento de quantidades de destilado na indústria petrolífera nacional é bastante significativo, pois o óleo cru nacional se caracteriza por apresentar quantidades expressivas de frações pesadas na sua composição. Com esses ganhos, os destilados obtidos contribuirão para suprir a necessidade do mercado petrolífero em derivados leves de petróleo proporcionando, inclusive, uma maior rentabilidade com o uso dessa tecnologia.

O Capítulo 7 apresentou as caracterizações das correntes de produtos obtidas no processo de destilação molecular. Também, foi apresentada a caracterização do óleo lubrificante Z através do processo de destilação molecular centrífugo. A caracterização por viscosidade cinemática comprovou a eficácia do método de separação para esse tipo de matéria-prima, pois valores inferiores de viscosidade cinemática foram obtidos para os cortes e valores superiores foram evidenciados nos resíduos. Existe, portanto, uma enorme potencialidade de aplicação do processo de destilação molecular centrífugo no fracionamento de óleos lubrificantes com o intuito de se obter novos produtos. Como sugestão para trabalhos futuros nessa área, uma caracterização detalhada dos produtos obtidos por destilação molecular de óleos lubrificantes é interessante no sentido de se conhecer, detalhadamente, as correntes obtidas e, conseqüentemente, formar novos produtos a partir dessa matéria-prima.

Considerando-se as caracterizações dos produtos derivados dos resíduos de petróleo Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+, é evidenciado nos ensaios de densidade e análise elementar que a metodologia utilizando o processo de destilação molecular é eficaz e válida o método de separação utilizado. Por estes ensaios, conseguiu-se produzir resíduos mais pesados e cortes mais leves que os resíduos de petróleo (Lambda 400°C+ e Sigma 550°C+)

submetidos no destilador molecular. A análise elementar mostrou que os resíduos apresentaram um grau de aromaticidade maior que os cortes, uma vez que a razão H/C para os resíduos foi bem inferior aos cortes obtidos. Pelo método SARA, foi percebido que a quantidade de saturados reduziu-se com o aumento da temperatura dos resíduos e, conseqüentemente, o aumento da quantidade de resinas e asfaltenos, já que os saturados foram direcionadas para as correntes de destilado.

Além disso, o SIMDIS mostrou a boa aproximação dos dados obtidos pela simulação sobrepostos aos dados experimentais da curva PEV, principalmente para os produtos oriundos do resíduo atmosférico Lambda 400°C+.

As caracterizações apresentadas no Capítulo 7 são de suma importância no sentido de se conhecer, detalhadamente, as características físico-químicas das correntes de produtos do processo de destilação molecular, de modo que seja possível avaliar possíveis aplicações desses novos produtos na indústria de refino, como a produção de gasóleo pesado a partir dos cortes obtidos e cimentos asfálticos de petróleo especiais pelas correntes de resíduo. Sobre os cimentos asfálticos especiais, os ensaios de penetração e ponto de amolecimento mostraram a sua potencialidade na produção de ligantes especiais de alto módulo, já que as análises evidenciaram que os resíduos obtidos são materiais ainda mais duros e consistentes que os estabelecidos nas normas européia e brasileira.

Uma sugestão para trabalhos futuros e que já está em andamento é o aprimoramento da correlação DESTMOL utilizando o novo conjunto de dados de petróleos nacionais estudados no destilador molecular. É sugerido, inclusive, a aplicação da correlação DESTMOL em faixas de PEV mais amplas, uma vez que nos últimos anos o conjunto de dados de petróleos nacionais aumentou consideravelmente. Uma outra proposta futura diz respeito ao estudo de viabilidade econômica e de scale up para permitir que o processo de destilação molecular seja aplicado em unidades industriais.

Referências Bibliográficas

ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. NY: Marcel Dekker, Inc., 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 36-95*: Standard method for softening point of bitumen (ring-and-ball apparatus). United States of America, oct. 1995. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 3710-95*: Standard test method for boiling range distribution of gasoline fractions by gas chromatography. United States of America, sep. 1995. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 4052-96*: Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter. United States of America, apr. 1996. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 5-97*: Standard test method for penetration of bituminous materials. United States of America, nov. 1997. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 5307-97*: Standard test method for determination of boiling range distribution of crude petroleum by gas chromatography. United States of America, jun. 1997. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 70-97*: Standard test method for density of semi-solid bituminous materials (pycnometer method). United States of America, aug. 1997. 3 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 2887-01a*: Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. United States of America, nov. 2001. 13 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 2892-01*: Standard test method for distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column). United States of America, dec. 2001. 32 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 4124-01*: Standard test methods for separation of asphalt into four fractions. United States of America, aug. 2001. 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 1160-02a*: Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure. United States of America, mar. 2002. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 5236-02*: Standard test method for distillation of heavy hydrocarbon mixtures (vacuum potstill method). United States of America, apr. 2002. 18 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 445-03*: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity). United States of America, mar. 2003. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 6352-04*: Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 to 700°C by gas chromatography. United States of America, jun. 2004. 17 p.

ANP: Site. 2007. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 25 jun. 2007.

BATISTELLA, C. B. *Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo*. Dissertação (Mestrado) — LDPS, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.

BATISTELLA, C. B. *Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina*. Tese (Doutorado) — LOPCA, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.

BATISTELLA, C. B.; SBAITE, P.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; WINTER, A.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. Heavy petroleum fractions characterization: A new approach through molecular distillation. *ENPROMER*, 2005. Costa Verde, RJ - Brazil.

BATISTELLA, C. B.; WOLF-MACIEL, M. R. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators. *Comput. Chem. Eng.*, v. 20, p. S19-S24, 1996.

BATISTELLA, C. B.; WOLF-MACIEL, M. R. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. *Comput. Chem. Eng.*, v. 22, p. S53-S60, 1998.

- BHANDARKAR, M.; FERRON, J. R. Transport processes in thin liquid films during high-vacuum distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 27, p. 1016–1024, 1988.
- BHANDARKAR, M.; FERRON, J. R. Simulation of rarefied vapor flows. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 998–1007, 1991.
- BODUSZYNSKI, M. M. Composition of heavy petroleums, molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400°F (760°C). *Energy and Fuels*, v. 1, n. 1, p. 1–11, 1987.
- BOX, G. E. P.; CONNOR, L. R.; COUSINS, W. R.; DAVIES, O. L.; HIMSWORTH, F. R.; SILLITTO, G. P. *The design and analysis of industrial experiments*. NY: Longman Inc., 1978.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistic for experimenters: An introduction to design, data analysis and model building*. NY: Wiley, 1978.
- BRONSTED, J. N.; HEVESY, G. The separation of the isotopes of mercury. *Nature*, v. 56, p. 114, 1920.
- BRUIN, S. Velocity distributions in a liquid film flowing over a rotating conical surface. *Chem. Eng. Scien.*, v. 24, p. 1647–1654, 1969.
- BURCH, C. R. Oils, greases, and high vacuum. *Nature*, v. 72, p. 729, 1928.
- CEPETRO: Site. 2008. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br>>. Acesso em: 27 ago. 2008.
- CERQUEIRA, C. P. *Estudo do aproveitamento energético de óleos lubrificantes usados*. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Engenharia Química, UNIFACS, 2004.
- CVENGROS, J.; MRÁZEK, M.; KMETTY, G. Vitamin k1 purification process in a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*, v. 53, n. 2, p. 102–106, 1999.
- FARAH, M. A. *Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade*. Tese (Doutorado) — Escola de Química, UFRJ, 2006.
- FERREIRA, A. A.; AQUINO, F. R. N. A destilação simulada na indústria do petróleo. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 478–482, 2005.
- FERRON, J. R. Evaporation and condensation of mixture under rarefied conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 25, p. 594–602, 1986.

FREGOLENTE, L. V. *Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular*. Dissertação (Mestrado) — LDPS, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006.

FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL, R. F.; WOLF-MACIEL, M. R. Response surface methodology applied to optimization of distilled monoglycerides production. *Jaocs*, v. 82, n. 9, p. 673–678, 2005.

GARY, J. H. *Petroleum Refining Technology and Economics*. 3rd. ed. New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 1994.

GERDING, M. *Fundamentals of petroleum*. 3st. ed. [S.l.]: The University of Texas at Austin, 1995.

HELM, R. V.; PETERSEN, J. C. Compositional studies of an asphalt and its molecular distillation fractions by nuclear magnetic resonance and infrared spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 40, n. 7, p. 1000–1003, 1968.

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*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1971.

LANGMUIR, I. The vapor pressure of metallic tungsten. *Physical Review*, v. 2, n. 5, p. 329–342, 1913.

LANZANI, A.; BONDIOLI, P.; MARIANI, C.; FOLEGATTI, L.; VENTRINI, S.; FEDLI, E.; BANETEAU, P. A. A new short-path distillation system applied to the reduction of cholesterol in butter and lard. *JAACS*, v. 71, n. 6, p. 609–614, 1994.

LUTISAN, J.; CVENGROS, J. Effect of inert-gas pressure on the molecular distillation process. *Separation Science and Technology*, v. 30, n. 17, p. 3375–3389, 1995.

MAA, J. R.; TSAY, S. Y. The separation efficiency of the molecular distillation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 10, p. 472–477, 1973.

- MACIEL, R. F.; BATISTELLA, C. B.; SBAITE, P.; WINTER, A.; G., V. C. J.; WOLF-MACIEL, M. R.; GOMES, A.; MEDINA, L. C.; KUNERT, R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization. *Petroleum Science and Technology*, v. 24, p. 000–000, 2006.
- MARIANO, J. B. *Impactos Ambientais no Refino de Petróleo*. Dissertação (Mestrado) — COPPE/UFRJ, 2001.
- MARTINS, P. F. *Estudos e experimentos para a concentração de tocoferóis e fitoesteróis por meio da destilação molecular*. Tese (Doutorado) — LDPS, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006.
- MOTHE, S. G.; JUNIOR, C. S. S. Petróleo pesado e ultrapesado: Reservas e produção mundial. *TN Petróleo*, v. 57, p. 76–81, 2007.
- NELSON, W. L. *Petroleum Refinery Engineering*. 4th. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1969.
- NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 2nd. ed. Campinas - SP: Editora UNICAMP, 2003.
- NETO, W. B. *Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis*. Tese (Doutorado) — LAQQA, Departamento de Química Analítica, UNICAMP, 2005.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual de Engenharia Química*. Rio de Janeiro - RJ: Ed. Guanabara Dois, 1980.
- RAMOS, A. C. da S. *Asfaltenos em petróleos brasileiros: Agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões*. Tese (Doutorado) — Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.
- RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 1ed. ed. Campinas: Casa do Pão, 2005.
- ROUSSIS, S.; FITZGERALD, W. P. Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils. *Analytical Chemistry*, v. 72, n. 7, p. 1400–1409, 2000.
- SBAITE, P. True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation. *Petroleum Science and Technology*, v. 24, p. 1–10, 2006.

SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; GOMES, A.; MEDINA, L. C.; KUNERT, R. Characterization of residue stream obtained through molecular distillation of heavy oil petroleum. *ICHEAP 7*, 2005. The 7th Italian Conference on Chemical Engineering. Giardini di Naxos, Taormina, Italy.

SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C.; KUNERT, R. True boiling point curve of heavy petroleum fractions through molecular distillation. *ICHEAP 7*, 2005. The 7th Italian Conference on Chemical Engineering. Giardini di Naxos, Taormina, Italy.

SBAITE, P. D. S. *Sínteses Química e Eletroquímica de Polianilina em meio de cloreto*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

SBAITE, P. D. S. *Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular*. Tese (Doutorado) — LDPS, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.

SBAITE, P. D. S.; VASCONCELOS, C.; BATISTELLA, C.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L.; KUNERT, R. Evaluation of some kinds of lubricants through molecular distillation and optimization. *CSCHE*, v. 1, p. 1–1, 2003. Hamilton, Canada.

TAVARES, M. E. E. *Análise do refino no Brasil: Estado e perspectivas – Uma análise Cross-Section*. Tese (Doutorado) — COPPE/UFRJ, 2005.

THOMAS, W. L. Distillation of lubricating oils using a single-stage centrifugal molecular still. *Energy and Fuels*, v. 36, n. 6, p. 1047–1054, 1964.

WINTER, A. *Caracterização de frações ultrapesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular*. Dissertação (Mestrado) — LDPS, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007.

WINTER, A.; LIÑAN, L. Z.; BATISTELLA, C. B.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Fracionamento de resíduos de petróleo através do processo de destilação molecular. *I TECNIC*, p. 17–19, Outubro 2006. Seminário Sobre Tecnologia na Indústria Química. São Paulo, SP.

WINTER, A.; LIÑAN, L. Z.; BATISTELLA, C. B.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Characterizing a brazilian petroleum residue by molecular distillation process. *ECCE 6*, p. 16–21, September 2007. European Congress of Chemical Engineering 6. Copenhagen.

WINTER, A.; SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL, R. F.; GOMES, A.; MEDINA, L. C.; KUNERT, R. Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleo obtidas pelo processo de destilação molecular. *III PD PETRO*, 2005. III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, BA.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. *Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros*. Rio de Janeiro, jan./mar. 2002. v. 45, n. 1, 21-25 p.

Trabalhos Publicados

1. Liñan, L. Z. ; Lima, N. M. N. ; Hernández, J. A. B. ; Tovar, L. P. ; **Rocha, R. S.**; Batistella, C. B. ; Wolf-Maciel, M. R. ; Maciel, R. F.; Medina, L. C. Simulation of Molecular Distillation Process. Formulation of Generalized Correlation for Predicting Heavy Liquid Petroleum Fractions Properties of Brazilian Oil Petroleum. *8th ICHEAP*, Ischia Island, Gulf of Naples, Italy, June, 2007.
2. **Rocha, R. S.**; Hernández, J. A. B.; Batistella, C. B.; Maciel, R. F.; Wolf-Maciel, M. R. ; Medina, L. C. Purificação de Óleos Lubrificantes Especiais Através do Processo de Destilação Molecular. *IV P&D PETRO*, Outubro, 2007. Campinas – SP, Brasil.
3. **Rocha, R. S.**; Batistella, C. B.; Wolf-Maciel, M. R.; Maciel, R. F.; Medina, L. C. Extensão da Curva de Destilação de Petróleos Pesados Através do Processo de Destilação Molecular e da Correlação FRAMOL. *XVII COBEQ, Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Recife, PE, Brasil, Setembro, 2008.
4. **Rocha, R. S.**; Batistella, C. B.; Wolf-Maciel, M. R.; Maciel, R. F.; Medina, L. C. Extensão da Curva PEV de Petróleos Extrapesados por Destilação Molecular e Ampliação da Caracterização. *RIO OIL AND GAS 2008 Expo and Conference*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Setembro, 2008.