

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

**Utilização de Protótipo Nacional de Destilador Molecular
Para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo**

Autora: Erica Roberta Lovo da Rocha

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

Co-orientador: Dr. César Benedito Batistella

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Abril de 2009

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

R582u Rocha, Erica Roberta Lovo da
Utilização de protótipo nacional de destilador
molecular para caracterização de frações pesadas de
petróleo / Erica Roberta Lovo da Rocha. --Campinas,
SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, César
Benedito Batistella.

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

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

Título em Inglês: Use of national molecular distiller prototype for
characterization of heavy oil fractions

Palavras-chave em Inglês: Petroleum waste, Molecular distillation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

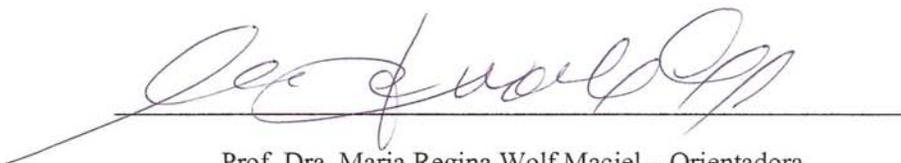
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Ana Clelia Ferreira, Paula Sbaite Duarte dos Santos

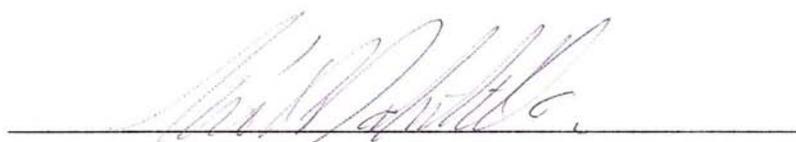
Data da defesa: 29/04/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

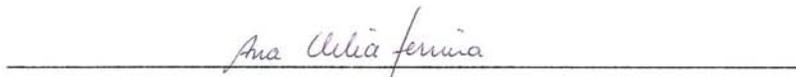
Dissertação de Mestrado defendida por Erica Roberta Lovo da Rocha e aprovada em 29 de abril de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



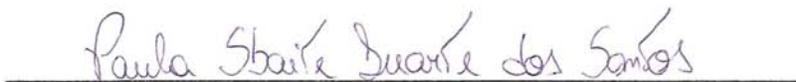
Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora



Dr. César Benedito Batistella – Co-orientador



Dra. Ana Clélia Ferreira



Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos

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

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, positioned above a horizontal line. The signature appears to read 'Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel'.

Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

Dedicatória

Para meus pais, Paulo e Rogéria, pelo apoio e incentivo sem medição de esforços, com todo amor e admiração.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pela orientação, apoio, carinho, oportunidade e motivação.

Ao Dr. César Benedito Batistella, pela co-orientação, ensinamentos e discussões que ajudaram este trabalho a ser concretizado.

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

Ao Professor Saul Suslik (in memoriam), por ter aceitado ser parte da banca desta dissertação, mas infelizmente não foi possível.

A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio financeiro.

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

À Lilian Carmem Medina pelas importantes discussões.

À Paula Sbaite Santos, pela imprescindível contribuição neste trabalho.

Aos amigos dos laboratórios LOPCA e LDPS, em especial à Ingrid, Carol, Alessandra, Érika, Melina, Lâmia, Julie e Rodrigo pela ajuda, amizade e companhia.

À amiga Vanessa, pelo apoio, convívio e risadas.

À Priscilla e ao Guilherme, pelos anos de amizade e companheirismo.

Ao André pelo carinho, companhia e paciência.

À minha família, minha maior riqueza, pela compreensão, incentivo, dedicação, amor, carinho e todas as outras formas possíveis de ajudar. Sempre incondicionais, constantes, e mesmo distante muito contribuíram para o meu equilíbrio e motivação. Sem dúvida é a minha referência.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

A Deus, pela força espiritual sempre presente.

RESUMO

A caracterização por meio da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) é uma das técnicas experimentais mais comuns na determinação das propriedades do petróleo. Esta curva 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. Devido ao considerável volume de petróleos pesados e ultrapesados encontrados no Brasil, a extensão da curva PEV a valores acima de 565°C tem sido bastante estudada. O protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente, projetado e construído pelo grupo de pesquisa de petróleo do LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP, é um equipamento de grande potencial, adequado para obtenção da extensão curva PEV e que permite a destilação de produtos de alto peso molecular e termicamente sensíveis, sem degradação dos mesmos. O objetivo geral deste trabalho foi obter experimentalmente cortes e resíduos de dois resíduos nacionais de petróleo, utilizando o protótipo nacional de destilador molecular. A extensão da curva PEV, para os resíduos de petróleo, foi realizada a partir dos dados operacionais do destilador molecular e da correlação DESTMOL, onde as temperaturas operacionais do destilador molecular foram convertidas em pontos de ebulição verdadeiros. Através da destilação molecular foi possível estender a curva PEV até valores próximos a 700 °C com coerência e continuidade em relação à curva PEV padrão. Além disso, uma quantidade de matéria-prima que estava sendo tratada como resíduo pôde ser recuperada.

Palavras-chave: Petróleo, Ponto de Ebulição Verdadeiro, Protótipo Nacional de Destilador Molecular.

ABSTRACT

The characterization through TBP (True Boiling Point) curve is one of the most common experimental techniques for determination of petroleum properties. This curve defines the yield of petroleum products as function of their true boiling points, supplying important information on decisions of refinery process control and on the quality of the produced oil. Due to the considerable volume of heavy and extra heavy oils that has been found in Brazil, the extension of TBP above 565 °C has been studied. A suitable high potential equipment to obtain the extension of TBP curve is a national falling film molecular distiller prototype that was designed and built up by the oil research group of LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP, which is appropriated for distillation of products of high molecular weight and thermally sensitive, without their degradation. The aim of this work was to obtain experimentally cuts and residues from two national petroleum fractions, using the national molecular distiller prototype. The extension of TBP curve for petroleum residues fractions was made from the molecular distiller data and the DESTMOL correlation. The operating temperatures of the molecular distiller were converted in the corresponding true boiling points in this correlation. Through molecular distillation process it was possible to extend the TBP curve up to temperatures close to 700 °C with consistency and continuity related to the standard TBP curve. In addition, a quantity of raw material that was being treated as waste could be recovered.

Keywords: Petroleum, True Boiling Point, National Molecular Distiller Prototype.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Organização da Dissertação	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 – Petróleo	5
2.1.1 – Lubrificantes	10
2.1.2 – A Curva PEV	11
2.2 – O Processo de Destilação Molecular	15
2.2.1 – Fundamentos do Processo de Destilação Molecular	23
2.2.1.1 – Livre Percurso Médio	23
2.2.1.2 – Taxa de Evaporação	23
2.2.1.3 – Eficiência e Efeito Térmico	24
2.2.1.4 – Camada Destilante	24
2.2.1.5 – Alto Vácuo	25
2.2.1.6 – Poder de Separação de uma Unidade de Destilação	25
2.3 – Destilação Simulada (SIMDIS)	25
2.4 – Planejamento de Experimentos	27
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 – Materiais	29
3.2 – Métodos	29

3.2.1 – Destilador Molecular de Filme Descendente Importado	30
3.2.2 – Protótipo Nacional de Destilador Molecular.....	34
3.2.2.1 – Curva de Calibração da Vazão de Alimentação	44
3.2.2.2 – Planejamento Experimental	44
3.2.2.3 – Extensão da Curva PEV	50
3.2.2.4 – Caracterização das Correntes de Destilado	52
CAPÍTULO 4 - EXPERIMENTOS NOS DESTILADORES MOLECULARES DE	
FILME DESCENDENTE E PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS.....	55
4.1 – Experimentos com Óleo Lubrificante no Destilador Molecular Importado....	55
4.2 – Experimentos no Protótipo Nacional de Destilador Molecular.....	56
4.2.1 – Curva de Calibração Volumétrica para a Vazão de Alimentação	56
4.2.2 – Experimentos com Óleos Lubrificantes.....	58
4.2.3 – Experimentos com os Resíduos de Petróleo 400 °C+	66
4.2.3.1 – Planejamento Experimental para o Resíduo ETA 400 °C+	66
4.2.3.2 – Planejamento Experimental para o Resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+	70
CAPÍTULO 5 - EXTENSÃO DA CURVA PEV	77
5.1 – Resíduo de Petróleo ETA 400 °C+	77
5.2 – Resíduo de Petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+	80
CAPÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CORTES DA	
DESTILAÇÃO MOLECULAR	83
6.1 – Densidade	83
6.2 – Método SARA	84
6.3 – Análise Elementar	85
6.4 – Destilação Simulada (SIMDIS)	86
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva PEV padrão estabelecida pelos métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236 (ROCHA, 2008).	13
Figura 2.2 - Curva PEV padrão e estendida por destilação molecular até próximo a 700 °C para os resíduos de vácuo Beta 460 °C+ e Beta 540 °C+ (WINTER, 2007).	14
Figura 2.3 - Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado - Vista lateral (A) e superior (B) (BATISTELLA, 1996).	17
Figura 2.4 - Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (BATISTELLA, 1996).	17
Figura 3.1 – Foto do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.	30
Figura 3.2 – Visão interna do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente.	31
Figura 3.3 – Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente.	32
Figura 3.4 – Foto do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.	35
Figura 3.5 – Sistema de alimentação.	36
Figura 3.6 – Sistema de evaporação.	37
Figura 3.7 – Sistema de coleta de resíduo e destilado.	38
Figura 3.8 – Sistema de geração de vácuo: 1 – Trap; 2 – Bomba Difusora; 3 – Bomba Mecânica	39
Figura 3.9 – Figura esquemática do sistema de controle e supervisão do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente.	40
Figura 3.10 – Diagrama esquemático do módulo de destilação molecular de filme descendente em escala Piloto.	42

Figura 4.1 – Curva de calibração da vazão de alimentação.....	58
Figura 4.2 – Gráfico Normal.	60
Figura 4.3 – Pareto das variáveis independentes estudadas para o lubrificante B.	63
Figura 4.4 – Diagrama de contorno para o lubrificante B.	65
Figura 4.5 – Pareto das variáveis independentes estudadas para o resíduo ETA 400 °C+...	68
Figura 4.6 – Diagrama de contorno para o resíduo ETA 400 °C+.	70
Figura 4.7 – Pareto das variáveis independentes estudadas para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+.	72
Figura 4.8 – Diagrama de contorno para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+.	74
Figura 5.1 – Extensão da curva PEV para o resíduo ETA 400 °C+.	79
Figura 5.2 – Extensão da curva PEV para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+.	82
Figura 6.1 – SIMDIS do corte 400 – 510 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.	86
Figura 6.2 – SIMDIS do corte 400 – 545 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.	87
Figura 6.3 – SIMDIS do corte 400 – 595 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.	87
Figura 6.4 – SIMDIS do corte 400 – 662 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo (WINTER, 2007)	9
Tabela 3.1 – Variações possíveis de temperatura no destilador	33
Tabela 3.2 – Níveis experimentais do planejamento para o lubrificante C	46
Tabela 3.3 – Níveis experimentais do planejamento para o lubrificante B	47
Tabela 3.4 – Níveis experimentais do planejamento para o resíduo de petróleo	48
ETA 400 °C+	48
Tabela 3.5 – Níveis experimentais do planejamento para o resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+	49
Tabela 3.6 – Condições de operação do destilador molecular nacional para o resíduo ETA 400 °C+	51
Tabela 3.7 – Condições de operação do destilador molecular nacional para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+	51
Tabela 3.8 – Cortes obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo de petróleo ETA 400 °C+	52
Tabela 4.1 – Porcentagens de destilado e de resíduo do óleo lubrificante C	55
Tabela 4.2 – Ensaio e resultados da destilação molecular para construção da curva de calibração volumétrica.....	57
Tabela 4.3 – Dados do planejamento experimental fracionário para o lubrificante C	59
Tabela 4.4 – Dados do planejamento experimental estrela para o lubrificante B	61
Tabela 4.5 – Efeitos do planejamento experimental estrela para o lubrificante B	62
Tabela 4.6 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela para o lubrificante B	64
Tabela 4.7 – Dados do planejamento experimental estrela para o resíduo de petróleo ETA 400 °C+	66

Tabela 4.8 – Efeitos do planejamento experimental estrela para o resíduo ETA 400 °C+....	67
Tabela 4.9 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela para o resíduo ETA 400 °C+	68
Tabela 4.10 – Dados do planejamento experimental estrela para o resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+	71
Tabela 4.11 – Efeitos do planejamento experimental estrela para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+	72
Tabela 4.12 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+	73
Tabela 5.1 – Dados da destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+.....	77
Tabela 5.2 – Dados para extensão da curva PEV do resíduo ETA 400 °C+	78
Tabela 5.3 – Dados da destilação molecular do resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+	80
Tabela 5.4 – Dados para extensão da curva PEV para o resíduo de GAMMA+SIGMA 400 °C+	81
Tabela 6.1 – Densidade dos cortes obtido na destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+	83
Tabela 6.2 – Classificação dos cortes, em %m/m, do resíduo ETA 400 °C+ através do método SARA	84
Tabela 6.3 – Análise elementar dos cortes obtidos na destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+	85

NOMENCLATURA

Letras Gregas

v – Vazão de Alimentação Volumétrica

Abreviações

% D – Porcentagem Mássica de Destilado

% D_{ac} – Porcentagem Mássica de Destilado Acumulada

% R – Porcentagem de Resíduo

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society of Testing Materials

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello

DDOS - Destilado Desodorizado de Óleo de Soja

DDOV - Destilado Desodorizado de Óleos Vegetais

FEQ – Faculdade de Engenharia Química

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

IV – Índice de Viscosidade

LDPS – Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação

LOPCA – Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado

MQ_{faj} – Média Quadrática da Falta de Ajuste

MQ_{ep} – Média Quadrática do Erro Puro

MQ_r – Média Quadrática do Resíduos

MQ_r – Média Quadrática da Regressão

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro

PFE – Ponto Final de Ebulição

Q – Vazão de Alimentação

RAT – Resíduo da Destilação Atmosférica

RV – Resíduo da Destilação a Vácuo

SFC – Cromatografia por Fluido Supercrítico

SIMDIS – Destilação Simulada

SQ_{ep} – Soma Quadrática do Erro Puro

SQ_R – Soma Quadrática da Regressão

SQ_T – Soma Quadrática Total

T_{cond} – Temperatura do condensador

T_{DM} – Temperatura de operação do destilador molecular

TLC-FID – Cromatografia em Camada Fina e Detecção por Ionização de Chama

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

VTGA – Análise Termogravimétrica a Vácuo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A maior parte dos recursos de petróleo do mundo corresponde a hidrocarbonetos viscosos e pesados. Segundo ALBOUDWAREJ (2007), as estimativas do total de reservas de petróleo no mundo oscilam entre 9 a 13 trilhões de barris, incluindo óleos pesados, ultrapesados e o betume que, somados, representam cerca de 70% dos recursos petrolíferos. A América do Sul e Central são as regiões com maiores jazidas de petróleo pesado, em torno de 61% do montante.

A constante evolução da busca por qualidade dos derivados, simultaneamente à disponibilidade cada vez maior de petróleos pesados e com maior teor de contaminantes, requer uma caracterização mais detalhada do petróleo nacional bruto. Esta caracterização mais detalhada irá permitir estabelecer estratégias e condições de processamento mais favoráveis, resultando em aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. (WINTER *et al.*, 2005).

O aproveitamento comercial de jazidas de óleos pesados e viscosos no mar representa um desafio econômico e tecnológico para as grandes companhias de petróleo. Assim, é de grande importância o desenvolvimento de projetos com enfoque em separação, tratamento e caracterização de óleos pesados para determinação de seu potencial em relação ao tratamento, refino e viabilidade econômica. Isto trará benefícios para otimização do parque existente, mediante o aumento da conversão de frações residuais e maximização do volume de combustíveis nobres e produtos de alto valor agregado.

A obtenção da curva de destilação PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro é uma das técnicas experimentais mais comuns na determinação das propriedades do petróleo. A partir da curva de destilação do petróleo, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sobre a condição operacional do fracionamento do petróleo antes do mesmo ser processado. Os métodos para construção da curva PEV são descritos nas normas ASTM D 2892 (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, 1999_a) e ASTM D 5236 (AMERICAN SOCIETY

OF TESTING MATERIALS, 1999_b). O primeiro método é satisfatório para a destilação de petróleo até 400 °C e é chamado de destilação atmosférica. O segundo método é realizado a vácuo utilizando-se o produto de fundo da destilação atmosférica com pontos de ebulição acima de 400 °C. No entanto, este método se aplica a petróleo com temperatura final de 565 °C.

O grupo de pesquisa de petróleo dos Laboratórios de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Universidade de Campinas (UNICAMP) tem desenvolvido, com sucesso, estudos, metodologias e procedimentos para a obtenção da curva PEV por meio da destilação molecular de frações pesadas até valores próximos a 700°C. Esses estudos mostram o potencial da destilação molecular aplicada à separação e à caracterização de petróleo (SANTOS, 2005).

A destilação molecular é uma operação análoga à evaporação e com o importante diferencial de operar em alto vácuo, o que possibilita a utilização de temperaturas mais baixas do que no processo de destilação convencional. Essa condição de operação é fundamental para que materiais termicamente sensíveis possam ser separados nesse processo, de forma a impedir a degradação de material e consequente perda das características, como é o caso das frações pesadas de petróleo. Como a produção de petróleo nacionais pesados e ultrapesados tem aumentado consideravelmente, tornou-se imprescindível aplicar a metodologia de extensão da curva PEV para esses óleos.

A partir dos dados de processos e dos dados das correntes de destilado (cortes) e de resíduo obtidos por meio do destilador molecular de filme descendente importado (unidade de vidro), foi desenvolvida por BATISTELLA *et al.* (2005), uma correlação aplicável a um grupo de petróleo. A correlação DESTMOL, como foi chamada, é robusta e apresenta continuidade entre a curva PEV advindas de metodologias convencionais e a extensão da mesma. Contudo, certamente, sua precisão poderá ser melhorada quando for possível considerar um universo maior de petróleo (SANTOS, 2005).

Como o processo de destilação molecular para a caracterização de petróleo deve ser realizado segundo rigorosas condições operacionais, o design do equipamento é decisivo para uma eficiente operação. Para tanto, foi projetada e construída pelo mesmo

grupo de pesquisa, em parceria com o Laboratório de Processos de Valoração do CENPES/PETROBRAS, um protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente (unidade metálica). Este destilador é específico para trabalhos de caracterização de petróleos pesados e ultrapesados e visa atingir valores de PEV superiores a 700°C, aumentando, assim, o grau de fracionamento e caracterização dos petróleos pesados. O desenvolvimento de equipamentos e sistemas que tenham facilidades operacionais para se obter e caracterizar frações pesadas contribui significativamente para o conhecimento e valoração de petróleos nacionais.

Dentro deste contexto, o objetivo geral desta dissertação é a obtenção experimental de correntes de destilado, também chamado de cortes na indústria petrolífera, e de resíduo de dois petróleos nacionais ultrapesados, utilizando o protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente (unidade metálica). Também, através de dados operacionais do processo, pretende-se utilizar a correlação DESTMOL desenvolvida por BATISTELLA et al. (2005) para a extensão da curva PEV dos petróleos em estudo. A partir do estudo dos dados operacionais do processo, bem como do comportamento da extensão da curva PEV, é possível avaliar o desempenho do protótipo nacional de destilador aplicado à caracterização de petróleos pesados.

A caracterização dos resíduos pesados de petróleo obtidos por destilação molecular representa um considerável avanço no sistema de análise destas frações que traz como consequência imediata, um melhor aproveitamento do óleo cru e ganhos na qualidade do produto final.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Familiarização com o processo de destilação molecular, incluindo experimentos com óleo lubrificante, para estudo do funcionamento do destilador molecular importado;
2. Experimentos com óleo lubrificante para avaliação das variáveis significativas do processo analítico utilizando-se o protótipo nacional de destilador molecular;
3. Condução dos experimentos no destilador nacional com resíduos de petróleos ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ (nomes fantasias), fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS;

4. Extensão da curva PEV a partir dos dados das correntes de destilado (cortes) obtidas no item 3 e da correlação DESTMOL;

5. Caracterização físico-química dos cortes da destilação molecular do resíduo de petróleo ETA 400 °C+, realizados pelo CENPES/PETROBRAS.

1.1 – Organização da Dissertação

As principais atividades desenvolvidas para atingir os objetivos propostos apresentam-se nesta dissertação, com a seguinte organização:

O Capítulo 1 apresenta a introdução e os principais objetivos do trabalho.

A revisão bibliográfica para a contextualização do tema em estudo é apresentada no Capítulo 2.

No Capítulo 3, são apresentados os materiais e equipamentos utilizados, assim como a metodologia para a condução dos experimentos e para caracterização das amostras obtidas.

Os resultados e discussões são apresentados nos Capítulos 4, 5 e 6.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados e discussões referentes aos planejamentos experimentais no protótipo nacional de destilador molecular utilizando os lubrificantes B e C e os resíduos de petróleo 400 °C+ ETA e GAMMA+SIGMA.

As extensões das curvas PEV para os resíduos de petróleo ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ são mostradas no Capítulo 5.

O Capítulo 6 mostra a caracterização dos cortes obtidos na destilação molecular do resíduo de petróleo ETA 400 °C+.

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 7.

Por fim, serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação de mestrado.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para contextualizar o trabalho, a revisão bibliográfica foi dividida de forma a contemplar conceitos relevantes acerca do petróleo e seus derivados, bem como sobre o processo de destilação molecular e a curva de pontos de ebulição verdadeiros.

2.1 – Petróleo

O petróleo é um composto orgânico oleoso, inflamável, com cor variando do negro ao castanho escuro formado, basicamente, por hidrocarbonetos saturados (parafinas normais, isoparafinas e cicloparafinas) e aromáticos, além de resinas e de asfaltenos. Também pode conter quantidades pequenas de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio. A composição química do petróleo é dada, geralmente, em termos de parafinas (alcanos), naftenos (cicloalcanos) e aromáticos, podendo o petróleo ser também dividido em parafínico, naftênico ou ainda aromático de acordo com os compostos que predominem em sua composição (SOARES, 2005).

O petróleo é classicamente definido como uma mistura de hidrocarbonetos. TISSOT e WELTE (1978) descrevem os hidrocarbonetos do petróleo como saturados, aromáticos, asfaltenos e resinas.

Os saturados dividem-se em normais (parafinas), ramificados (isoparafinas) e cíclicos (naftênicos). As parafinas formam o principal grupo de compostos na maioria dos petróleos, exceto naqueles biodegradados, que possuem teores maiores de naftênicos e ramificados (isoparafinas). Hidrocarbonetos insaturados (olefinas) não existem no petróleo (FARIA, 2003).

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos orgânicos que contém seis átomos de carbono dispostos numa cadeia cíclica cujas duplas ligações estão alternadas às ligações simples formando um fenômeno chamado de ressonância que faz com que essas ligações sejam mais difíceis de serem quebradas (SOARES, 2005).

As resinas e os asfaltenos são estruturas complexas que possuem átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, ligados a estruturas hidrocarbônicas naftênicas ou aromáticas. Os asfaltenos são importantes constituintes dos petróleos crus sendo aromáticos polinucleares, macromoléculas complexas, altamente polares, insolúveis em normal heptano e solúveis em compostos aromáticos. São, predominantemente, compostos de carbono e hidrogênio e, em menor quantidade, compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Estão dissolvidos no petróleo como um sistema coloidal, estabilizados por resinas que são responsáveis por mantê-los dispersos no óleo (SALAZAR *et al.*, 1995).

As resinas, quando comparadas aos asfaltenos, possuem um teor menor de aromáticos, porém, são ricas em heteroátomos, principalmente em compostos oxigenados. Embora contenham heteroátomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, as resinas e os asfaltenos não são considerados contaminantes, pois são os principais constituintes do asfalto e de óleos combustíveis pesados. Os contaminantes orgânicos são constituídos por hidrocarbonetos onde ocorre a substituição do hidrogênio por elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais ou a adição de algum destes elementos à molécula. A ocorrência dos contaminantes no petróleo é variável, podendo aparecer em toda a faixa de ebulição; de forma geral, eles tendem a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas (FARAH, 2003).

Consideram-se óleos pesados os que têm menos de 19 °API (entre 10 °- 20 °API), densidade maior que 0,90 g/mL e viscosidade maior que 10 cP , entre 10 cP e 100 cP no fundo do poço de petróleo e viscosidade de 100 cP a 10.000 cP na superfície. Essas características aumentam as dificuldades e tornam sua exploração onerosa, pois atrapalha sua movimentação dentro do reservatório e do reservatório até a superfície. Os óleos pesados são muito viscosos e têm elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, em geral com mais de 15 átomos de carbono por molécula. Também têm como característica índices elevados de aromáticos, parafinas, asfaltenos, enxofre, nitrogênio e metais pesados. Além disso, os óleos pesados têm um ponto de ebulição bem maior que os óleos leves (OBREGÓN, 2001).

Além das maiores dificuldades para produção, o óleo pesado tem menor valor de mercado quando comparado a um óleo leve, pois gera menos derivados nobres. Outro fator

de desvalorização dos óleos pesados é o elevado teor de ácidos naftênicos, os quais, se não forem eliminados, podem causar graves problemas de corrosão nas refinarias.

Dos novos óleos nacionais em fase de exploração, uma parcela significativa está se apresentando cada vez mais pesada, necessitando de alta capacidade das unidades de conversão para seu processamento. Estes óleos apresentam, ainda, algumas contaminações, as quais, em geral, prejudicam os processos catalíticos do refino e provocam aumento de corrosão fazendo com que o esquema de refino tenha que ser adaptado e otimizado. As grandes quantidades de petróleos brutos processados em refinarias produzem grandes quantidades de resíduos que possuem baixo valor comercial (WINTER *et al.*, 2005).

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

Segundo SANTOS (2005), os processos normalmente empregados nas refinarias modernas para o processamento do petróleo (óleo cru) são: destilação, craqueamento, polimerização, alquilação, dessulfurização, dessalinização, desidratação e hidrogenação.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação atmosférica. O petróleo é aquecido e fracionado em uma torre que possui pratos perfurados em várias alturas. Como a parte inferior da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos sobem e se condensam ao passarem pelos pratos. Nessa etapa são extraídos a partir do topo, em ordem crescente de densidade: gases combustíveis, GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e um óleo pesado, chamado resíduo atmosférico, que é extraído do fundo da torre.

O fracionamento do resíduo da destilação atmosférica (RAT) em pressão atmosférica requer o emprego de temperaturas elevadas, o que acarreta no craqueamento térmico, rompendo as ligações químicas pela ação do calor. Para minimizar este efeito, o RAT é fracionado sob condições reduzidas de pressão (50-0,1 mmHg), o que proporciona uma diminuição do ponto de ebulição das frações a serem separadas. Na torre de destilação a vácuo será extraída mais uma parcela de óleo diesel e um produto chamado

genericamente de gasóleo, que não constitui um produto pronto. Ele servirá como matéria-prima para produção de gases combustíveis, GLP, gasolina, lubrificantes e outros. O resíduo de fundo da destilação a vácuo (RV) é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou será usado como óleo combustível pesado. Na Tabela 2.1 são mostradas as faixas de destilação de alguns dos principais compostos obtidos no refino.

O processo de craqueamento quebra as moléculas de hidrocarbonetos pesados, convertendo-as em gasolina e outros destilados com maior valor comercial. Os dois principais tipos são o craqueamento térmico e o catalítico. O térmico utiliza calor para efetuar a conversão de moléculas grandes em outras menores e o catalítico utiliza um catalisador, que é uma substância que facilita essa conversão, e condições de pressão reduzidas. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, bentanina ou sílica. Em ambos os tipos de craqueamento a utilização de temperaturas relativamente altas é essencial.

A alquilação é um processo semelhante ao da polimerização onde há conversão de moléculas pequenas de hidrocarbonetos em moléculas mais longas, porém difere da polimerização porque, neste processo, pode haver combinação de moléculas diferentes entre si. A gasolina obtida por meio da alquilação geralmente apresenta um alto teor de octanagem, sendo de grande importância na produção de gasolina para aviação.

O processo de dessulfurização é utilizado para retirar compostos de enxofre do óleo cru, tais como: gás sulfídrico, mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Este processo melhora a qualidade no produto final.

Na dessalinização e desidratação, o objetivo é remover sal e água, respectivamente, do óleo cru. Nestes processos, o óleo é aquecido e recebe um catalisador. A massa resultante é decantada ou filtrada para retirar a água e o sal contidos no óleo.

A hidrogenação é um processo desenvolvido por técnicos alemães para a transformação de carvão em gasolina. Por meio deste processo, as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e temperaturas elevadas, em presença de catalisadores.

Tabela 2.1 - Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo (WINTER, 2007)

Fração	Faixa de Destilação (°C)	Principais Aplicações Industriais
Gás Combustível	abaixo de -44	Gás combustível; Matéria para petroquímica
Gás Liquefeito do Petróleo	-44 a 0	Combustíveis domésticos e industriais; Petroquímica
Nafta Leve Atmosférica	30 a 90	Gasolina; Petroquímica; Solventes
Nafta Pesada Atmosférica	90 a 170	Gasolina; Obtenção de aromáticos; Óleo Diesel
Querosene	170 a 270	QI; QAV; Óleo diesel; Detergentes
Gasóleo Leve Atmosférico	270 a 320	Óleo diesel; Óleo de aquecimento, Lubrificante
Gasóleo Pesado Atmosférico	320 a 390	Óleo diesel; Gasóleo petroquímico
Gasóleo Leve de Vácuo	390 a 420	Lubrificantes; Óleo diesel
Gasóleo Pesado de Vácuo	420 a 550	Carga de FCC; Lubrificantes
Resíduo de Vácuo	acima de 550	Óleo combustível; Lubrificantes; Asfaltos

2.1.1 – Lubrificantes

Os óleos lubrificantes são substâncias utilizadas para reduzir o atrito, lubrificando e aumentando a vida útil das máquinas. Podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo, ainda, ser constituídos pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos).

Consistem, predominantemente, de hidrocarbonetos, mas também contêm alguns compostos de enxofre e nitrogênio com traços de metais. Os hidrocarbonetos são complexos e o óleo contém misturas variáveis de naftenos (cicloparafinas) e aromáticos tendo números de carbono entre 15 e 50. Componentes desse óleo produzido a partir de destilados a vácuo possuem ponto de ebulição ao redor de 300-600 °C, enquanto que os produzidos a partir de resíduos de vácuo podem conter componentes com ponto de ebulição tão elevado quanto 800°C (SANTOS, 2005).

As principais características dos óleos lubrificantes são a viscosidade, o índice de viscosidade (IV) e a densidade. A viscosidade mede a dificuldade com que o óleo escoar; quanto mais viscoso for um lubrificante, mais difícil de escoar, portanto, será maior a sua capacidade de manter-se entre duas peças móveis fazendo a lubrificação das mesmas. A viscosidade dos lubrificantes não é constante, ela varia com a temperatura. Quando esta aumenta, a viscosidade diminui e o óleo escoar com mais facilidade. O Índice de Viscosidade mede a variação da viscosidade com a temperatura. Já a densidade indica o peso de uma certa quantidade de óleo a uma certa temperatura e é importante para indicar se houve contaminação ou deterioração de um lubrificante.

Para conferir-lhes certas propriedades especiais ou melhorar alguma já existentes, porém em grau insuficiente, especialmente quando o lubrificante é submetido a condições severas de trabalho, são adicionados produtos químicos aos óleos lubrificantes, que são chamados aditivos. Os principais tipos de aditivos são: anti-oxidantes, anti-corrosivos, anti-ferrugem, anti-espumantes, detergente-dispersante, melhoradores do Índice de Viscosidade, agentes de extrema pressão, etc.

Os lubrificantes são, geralmente, aplicados nos setores automotivos, industriais, marítimos e ferroviários.

2.1.2 – A Curva PEV

Na indústria petrolífera, a caracterização de óleos crus ou de frações de petróleos desempenha um papel importante. Para obter informações sobre a composição dessas misturas complexas, a análise do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) é utilizada (PASQUINI e BUENO, 2007).

A 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 (ROCHA, 2008).

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

A curva PEV tem dado grande contribuição para a ciência e tecnologia do petróleo, auxiliando na classificação e correlação das propriedades dos produtos de petróleo. No entanto, quando aplicada a resíduos pesados, algumas dificuldades são freqüentemente encontradas. Uma dessas dificuldades é que a mais alta temperatura de destilação deve ser abaixo de 350 °C, ponto este onde o petróleo começa a se decompor (YANG e WANG, 1999).

Dois procedimentos constituem a metodologia clássica para determinação da curva PEV: a norma ASTM D 2892 (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, 1999_a) e a norma ASTM D 5236 (AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, 1999_b).

O primeiro método, chamado também de destilação atmosférica, é satisfatório para a destilação do petróleo 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 ponto de ebulição verdadeiro de 400 °C.

No segundo método processa-se o resíduo 400 °C+ da destilação atmosférica a pressão reduzida (50-0,1 mmHg) evitando, assim, craqueamento térmico. A nomenclatura dos resíduos de petróleo vem acompanhada com o símbolo +, indicando que somente hidrocarbonetos pesados com pontos de ebulição verdadeiros acima de 400 °C estão ali presentes. O método ASTM D 5236 permite a destilação de componentes que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400 °C. No entanto, esse método limita a destilação desses materiais até pontos de ebulição verdadeiros de 565 °C (ROUSSIS e FITZGERALD, 2000).

A Figura 2.1 mostra a curva de destilação obtida em função das ASTM D 2892 e ASTM D 5236 apresentada por ROCHA (2008). 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.

Para valores de temperaturas maiores que 565 °C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV. Mas a extensão do ponto final da curva PEV do petróleo para temperaturas acima deste valor é muito importante, pois para alguns petróleos o rendimento acima de 565 °C pode ser superior a 30% (LOPES, 2008).

No Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), ambos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (FEQ/UNICAMP) em parceria com o órgão Financiador de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia (FINEP) e o Centro de Pesquisa CENPES/ PETROBRAS, foi desenvolvida uma metodologia que, através do processo de destilação molecular, permite separar frações pesadas e ultrapesadas de petróleo e estender a curva PEV a temperaturas próximas aos 700 °C com boa precisão,

representando um considerável progresso no sistema de análise de frações pesadas do petróleo (SANTOS, 2005).

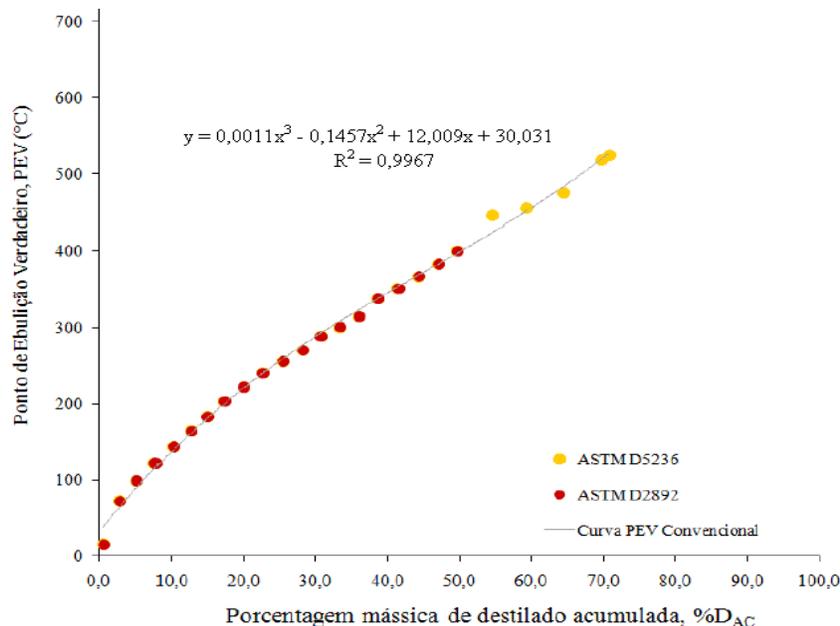


Figura 2.1 - Curva PEV padrão estabelecida pelos métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236 (ROCHA, 2008).

Em BATISTELLA (1999) pode ser verificada a robustez da destilação molecular uma vez que é um processo que apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevado peso molecular e termicamente sensíveis. No caso do petróleo, evita o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV.

Uma correlação para extensão da curva PEV a partir de 540 °C foi apresentada em BATISTELLA *et al.* (2005). A correlação DESTMOL, como foi definida, permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em pontos de ebulição verdadeiros, que são as que se utilizam nas curvas PEV convencionais.

A utilização da correlação DESTMOL, mostrada em SANTOS (2005) para 5 resíduos de petróleo, permitiu a extensão da PEV a próximos a 700 °C apresentando continuidade e substancial coincidência com a curva obtidas a partir dos pontos determinados pelos métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236.

WINTER (2007), LOPES (2008) e ROCHA (2008) testaram a correlação DESTMOL para resíduos de petróleos diferentes daqueles utilizados na elaboração da correlação e concluíram que, para a extensão da curva PEV de 540 °C até valores próximos a 700 °C, a correlação é bem ajustada para esta finalidade. A Figura 2.2 mostra a curva PEV e sua extensão para os resíduos Beta 460 °C+ e Beta 540 °C+ estudados por WINTER (2007).

Como a expressão foi desenvolvida para um determinado universo de petróleos, o estudo da mesma para outros petróleos e em equipamento diferente (protótipo nacional de destilador molecular) permitirá a avaliação e, se necessário, o ajuste da correlação para abranger todos os tipos de petróleos.

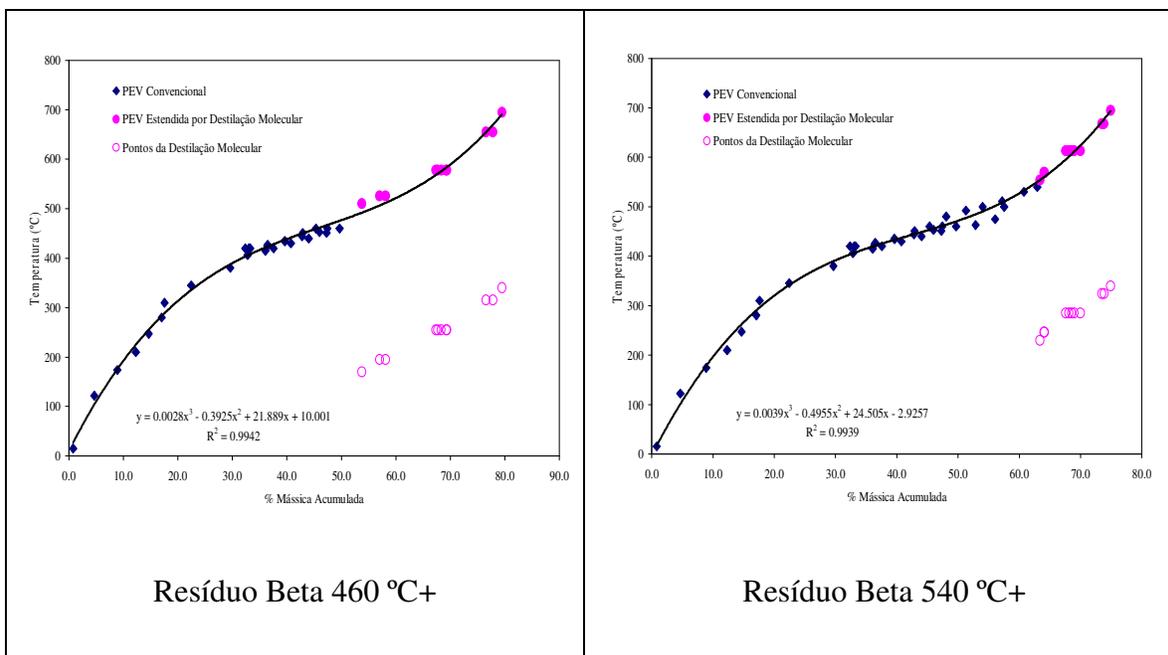


Figura 2.2 - Curva PEV padrão e estendida por destilação molecular até próximo a 700 °C para os resíduos de vácuo Beta 460 °C+ e Beta 540 °C+ (WINTER, 2007).

2.2 – O Processo de Destilação Molecular

A destilação molecular é um método apropriado para separação e purificação de materiais termicamente sensíveis, assim como para compostos com baixa pressão de vapor e alto peso molecular, sem a desvantagem de decomposição térmica. Este método é caracterizado por uma breve exposição do material no evaporador a temperaturas elevadas, alto vácuo, e pequena distância entre o evaporador e o condensador. Assim, a destilação molecular tem a vantagem de preservar os componentes desejados do óleo, devido à sua baixa pressão e baixo tempo de residência, o que caracteriza esta operação (CVENGROS *et al.*, 2000 e BATISTELLA, 1996).

O uso de baixa pressão permite empregar temperaturas mais brandas na separação quando comparado aos processos convencionais de destilação e evaporação, fato que, juntamente com o pequeno tempo de residência, minimiza as perdas por decomposição térmica.

No destilador molecular, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943).

Neste processo, a mistura é alimentada em um destilador que possui um evaporador dotado de um condensador interno. Este evaporador opera sob alto vácuo e fornece o calor necessário para que parte das moléculas alimentadas se volatilize. As moléculas que se volatilizaram migram para o condensador, tornam a se liquefazer e são retiradas do equipamento. Logo, este processo origina duas correntes efluentes que são retiradas do processo. Uma constituída de material que não se volatilizou, chamada de resíduo, e outra formada pelas moléculas que se volatilizaram durante o processo, chamada de destilado (MARTINS, 2006).

Na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado e a convecção devido à ebulição não existe, como ocorre na destilação convencional. Em razão desta característica e, considerando-se que a alta viscosidade e os pesos moleculares elevados dificultam a difusão (PERRY e CHILTON, 1980), a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

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

A destilação molecular é conceitualmente diferente da destilação a vácuo porque o filme de amostra está sendo constantemente renovado pelo sistema de agitação e o calor adicionado ao filme pela parede de evaporador aquecida é distribuído uniformemente e convertido diretamente em calor de evaporação. Os fluxos de vapor diretamente resultantes e sem perda de pressão para a superfície do condensador interno são condensados sem qualquer perda. Devido à grande área de transferência (quase toda a superfície do condensador está disponível) e o caminho do vapor ser curto, a pressão total entre a superfície do evaporador e o condensador pode ser tão baixa quanto 0,001 mmHg absoluto (SANTOS, 2005).

Os equipamentos utilizados no processo de destilação molecular possuem duas configurações principais: de filme descendente (Figura 2.3) e centrífugo (Figura 2.4). Os destiladores moleculares de filme descendente utilizam a força da gravidade para promoverem a formação do filme líquido sobre a superfície do evaporador cilíndrico,

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

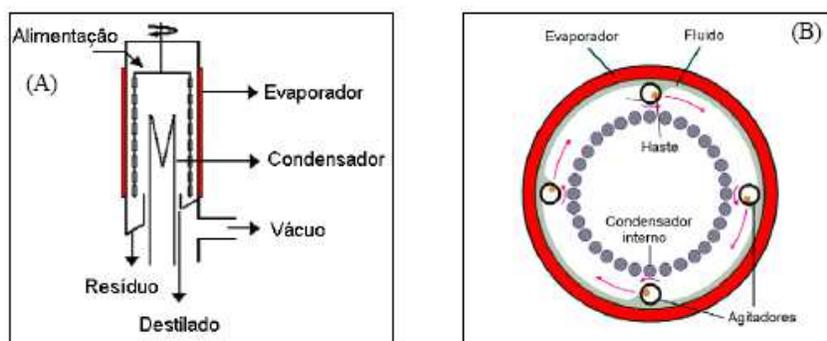


Figura 2.3 - Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado - Vista lateral (A) e superior (B) (BATISTELLA, 1996).

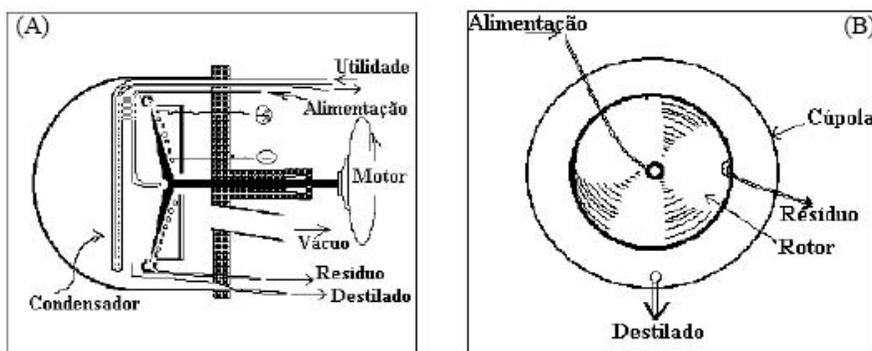


Figura 2.4 - Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (BATISTELLA, 1996).

O interesse sobre o processo de destilação molecular tem sido crescente nos últimos anos devido à sua aplicabilidade no fracionamento, recuperação e purificação de substâncias nas indústrias de cosméticos, alimentos, plásticos, ceras e papéis, química, farmacêutica, aeroespacial e petroquímica (MYERS VACUUM, 2007).

A teoria e os métodos da destilação molecular para separação e purificação de vários materiais têm sido investigados e reportados por muitos pesquisadores, tendo início nos esforços de LANGMUIR (1913) que predisse a taxa de evaporação sob alto vácuo. As primeiras aplicações da destilação molecular em laboratório ocorreram a partir da década de 20, com os trabalhos de separação de isótopos de mercúrio (BATISTELLA, 1999 apud BRONSTED e HEVESY, 1920) e purificação de óleos de Apiezon (BATISTELLA, 1996 apud BURCH, 1928), um tipo de resíduo de petróleo não destilável, com elevado peso molecular.

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

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. Ainda, 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 em

consideração aspectos como a não idealidade da mistura líquida e o resfriamento da superfície de evaporação.

KAWALA (1974) demonstrou experimentalmente que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura.

PERRY e CHILTON (1980) descreveram no Manual de Engenharia Química o processo de destilação molecular. Nele, encontram-se muitas aplicações da destilação molecular em diversas áreas desenvolvidas industrialmente e aspectos teóricos do equipamento.

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

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

KAWALA e STEPHAN (1989), da mesma forma que BHANDARKAR e FERRON (1991), desenvolveram a modelagem de um destilador molecular de filme descendente.

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

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

BATISTELLA e WOLF MACIEL (1996_a) e BATISTELLA (1996) apresentaram as modelagens matemáticas e simulações de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo e desenvolveram o simulador DISMOL.

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

Encontram-se em BATISTELLA e WOLF MACIEL (1997_a) modelagens e simulações de processos de destilação molecular, usando destiladores centrífugos operando em cascata e em refluxo. Foram realizadas simulações para efeito de comparação do desempenho desses arranjos de destiladores.

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

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

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

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

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

NIEUWODT *et al.* (2002) realizaram um estudo comparativo entre os processos (destilação molecular e extração com fluido supercrítico) para o fracionamento de oligômeros. O estudo mostrou que para uma mesma separação, a extração com fluido supercrítico necessita de altas razões solvente/alimentação.

XU *et al.* (2002) estudaram a purificação de lipídios estruturados produzidos a partir da acidólise catalisada por lipase de óleo de colza e ácido cáprico. Os lipídios estruturados possuem grande quantidade de ácidos graxos livres de cadeias médias e longas. Duas etapas da destilação molecular foram aplicadas para remover os ácidos graxos livres. Os parâmetros temperatura do evaporador, vazão de alimentação, velocidade da agitação e composição de ácidos graxos livres adicionados à matéria-prima foram otimizados com respeito aos ácidos graxos livres residuais na corrente de resíduo e perda de tocoferol em relação ao óleo inicial.

CAMPOS *et al.* (2003) utilizaram a destilação molecular para fracionar a gordura do leite em duas frações distintas.

HIROTA *et al.* (2003) realizaram a purificação de ésteres de fitoesteróis presentes no DDOV (destilado desodorizado de óleos vegetais) utilizando a destilação molecular. Este processo foi utilizado para separar as substâncias de alto e de baixo ponto de ebulição. O concentrado da destilação molecular foi submetido à hidrólise catalisada por lipase. A mistura reacional contendo também di e triglicerídeos e ésteres de fitoesteróis foi submetida novamente ao processo de destilação molecular.

TORRES (2004) estudou o processo de concentração de tocoferóis por destilação molecular e por extração por fluido supercrítico.

MARTINELLO *et al.* (2005) utilizaram o processo de destilação molecular para a purificação de monoglicerídeos em dois estágios. Foi estudada a influência de dois fatores (vazão de alimentação e temperatura do evaporador). O processo de destilação em dois estágios para esse processo permite obter um produto concentrado e com alto rendimento.

XUBIN *et al.* (2005) realizaram a modelagem de um destilador molecular de filme descendente com base na equação cinética. O modelo matemático foi desenvolvido para dois componentes na presença de um gás inerte.

FREGOLENTE *et al.* (2005) desenvolveram uma estratégia de 4 redestilações sucessivas para obter monoglicerídeos com 96,3% de pureza utilizando o destilador molecular centrífugo. Também foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para a otimização da produção de monoglicerídeos destilados.

FREGOLENTE (2006) otimizou a produção de monoglicerídeos através das etapas de glicerólise seguida da etapa de destilação molecular. Além disso, estudou o efeito das condições de operação na concentração de monoglicerídeos. As variáveis estudadas foram: temperatura do evaporador, vazão de alimentação, temperatura da alimentação e temperatura do condensador. Este estudo mostrou que somente as variáveis temperatura do evaporador e vazão de alimentação são significativas nas condições estudadas.

MARTINS (2005) implementou a metodologia de caracterização dos componentes principais dos DDOV (fitoesteróis, tocoferóis, ácidos graxos livres, e glicerídeos). Além de estudar a remoção de ácidos graxos livres dos DDOVs (óleos de soja, canola e girassol). MARTINS (2006) concentrou tocoferóis e fitoesteróis a partir do DDOS (destilado desodorizado de óleo de soja) usando o processo de destilação molecular de filme descendente. Foram feitos estudos a partir da eliminação de ácidos graxos livres em uma única etapa ou por redestilações sucessivas. Foi realizada, também, a eliminação de glicerídeos através do DDOS bruto ou quimicamente modificado.

Em WINTER *et al.* (2005) e SBAITE *et al.* (2005), 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 obter novas rotas de cimento asfáltico de petróleo.

WINTER *et al.* (2006) descrevem o planejamento experimental para petróleos nacionais, além de apresentarem a caracterização, por osmometria de pressão de vapor, dos produtos obtidos na destilação molecular.

2.2.1 – Fundamentos do Processo de Destilação Molecular

A destilação molecular eficiente exige algumas considerações que são descritas a seguir.

2.2.1.1 – Livre Percurso Médio

A definição da destilação molecular como “a que está baseada no livre percurso médio das moléculas emergentes” implica em que se as moléculas sofrem colisões de quaisquer espécies, particularmente com as moléculas do gás residual (normalmente ar atmosférico que se infiltra no equipamento devido ao alto vácuo e algum outro gás que possa estar dissolvido na mistura destilante), elas tenderão a chegar ao condensador ou poderão atingir novamente a fase líquida. A destilação se tornará mais lenta e será do tipo mais equilibrante à medida que essas moléculas evaporadas retornam à fase líquida (PERRY e CHILTON, 1980). Segundo BATISTELLA (1996) apud BURCH (1928), a chance de uma molécula atingir o condensador numa só tentativa deve variar com a distância entre o evaporador e o condensador em múltiplos do livre percurso médio, ou seja, se o condensador estiver a uma distância do evaporador menor que o livre percurso médio, a chance da molécula atingir o condensador na primeira tentativa é grande.

2.2.1.2 – Taxa de Evaporação

A taxa teórica de evaporação pode ser calculada rigorosamente por meio da teoria cinética dos gases (LOEB, 1961) baseada no conceito de que, no equilíbrio, o número de moléculas partindo da e retornando para a fase líquida por unidade de tempo são iguais e onde a interação entre essas moléculas não existe.

O processo de destilação é função das condições da superfície e não é afetado pela fase vapor, desde que as colisões na fase vapor (entre as moléculas destilantes e gases não condensáveis, como o ar) não sejam significantes, que, pela teoria cinética dos gases, ocorre em pressões muito baixas (as moléculas evaporadas irão atingir o condensador sem influência das moléculas vizinhas) (BATISTELLA, 1996).

2.2.1.3 – Eficiência e Efeito Térmico

A eficiência do destilador molecular está normalmente entre 0,4 a 0,6; a do destilador convencional sob vácuo é da ordem de 0,001 a 0,0001 (PERRY e CHILTON, 1980). Usando-se outra forma de expressão, uma molécula evaporante no destilador molecular escapa permanentemente do líquido na primeira ou na segunda tentativa, enquanto que no destilador convencional ela pode retornar ao destilando umas mil vezes antes de, finalmente, atingir a saída. Desta forma, na destilação molecular, a alta taxa comparativa de destilação proporciona ao destilando o menor tempo possível de processo, e ainda, devido às baixas temperaturas de operação, o risco de decomposição térmica do material é reduzido ao mínimo (BATISTELLA, 1996).

2.2.1.4 – Camada Destilante

A destilação molecular é um fenômeno de superfície. Para tanto, é imprescindível que a área superficial seja a máxima possível por unidade de volume do destilando; esta condição é obtida quando uma camada muito fina é formada no evaporador. Esse efeito favorece imediatamente a transferência de calor da placa aquecida do evaporador até a superfície de evaporação. Por outro lado, a viscosidade alta e a ausência de ebulição inibem a convecção, diferentemente do que ocorre nos casos da destilação convencional. Desta forma, a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial (PERRY e CHILTON, 1980).

2.2.1.5 – Alto Vácuo

Somente é possível realizar eficientemente a destilação molecular em pressões de 0,0001 a 0,001mmHg. Os destiladores moleculares exigem bombas de alto vácuo para operarem. Em virtude da pressão ser tão baixa no destilador, uma vez que nenhuma bomba prática pode chegar a esta redução de pressão num só estágio, é habitual empregar duas ou mais bombas em série, cada unidade tendo um modelo especial para realizar sua tarefa. A bomba que é usada para o vácuo final é, em geral, a bomba de difusão de Langmuir, atingindo vácuo da ordem de 0,0001mmHg. O vácuo primário é obtido por bombas mecânicas, conhecidas por bombas auxiliares e proporcionam vácuo da ordem de 0,01 mmHg. As substâncias destiladas são invariavelmente arrastadas para o sistema de vácuo, que, dependendo do material destilado, provoca problemas mecânicos, normalmente corrosão no sistema primário de vácuo, ou mesmo, contaminação do meio ambiente por gases tóxicos ou fétidos. Por isso, muitos destiladores moleculares operam com ejetores a vapor para o vácuo primário, onde esses gases são absorvidos pela corrente do vapor, que dessa forma, pode ser condensado e tratado na forma líquida (BATISTELLA, 1996).

2.2.1.6 – Poder de Separação de uma Unidade de Destilação

O poder de separação é definido como a razão entre a separação ocorrida na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande (BATISTELLA, 1996).

2.3 – Destilação Simulada (SIMDIS)

O conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes de óleos crus e de produtos do processo de refino do petróleo é essencial para o controle do processo e a garantia da qualidade do mesmo.

Como citado anteriormente, a curva PEV é determinada em unidades de destilação conforme os métodos ASTM D 2892 e ASTM D 5236, mas na década de sessenta, foi introduzido o conceito de destilação simulada, que passou a fornecer informações bastante confiáveis para a indústria do petróleo em um intervalo de tempo menor que a destilação convencional (FERREIRA e NETO, 2005).

A tecnologia utilizada nesse processo é baseada na cromatografia gasosa, inicialmente proposta com a utilização de colunas recheadas. A partir de 1973, a ASTM passou a estabelecer métodos padronizados de análise por destilação simulada para frações de gasolina (D 3710), para frações de petróleo (D 2887) e para óleos crus (D 5307), todos publicados no “ASTM Standards on Chromatography (1983)”. O método é baseado na relação entre a aproximação linear existente entre os pontos de ebulição das moléculas de hidrocarbonetos e o número de vezes que elas eluem em colunas apolares de cromatografia gasosa (ROUSSIS e FITZGERALD, 2000).

Os esforços na destilação simulada (SIMDIS) têm sido direcionados para o desenvolvimento de distribuições de ponto de ebulição verdadeiros acima de 565 °C. Inicialmente, algumas técnicas foram desenvolvidas (ALTGELT e BODUSZYNSKI, 1994), como a análise termogravimétrica a vácuo (VTGA) e a cromatografia por fluido supercrítico (SFC). 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 o final da faixa de distribuição dos pontos de ebulição em torno de 750 °C (ALTGELT e BODUSZYNSKI, 1994).

A análise cromatográfica por destilação simulada deve ser capaz de fornecer, como resultado final, uma curva de destilação semelhante à curva gerada pelo método convencional PEV.

Comparando-se as duas técnicas citadas acima, tem-se uma relação de vantagens e desvantagens no uso da destilação simulada em relação ao método convencional PEV.

Dentre as vantagens desse método, podem ser citadas: amostra pode ser obtida em um intervalo de tempo menor; os valores de PFE (Ponto Final de Ebulição) alcançados são bem maiores; pequena quantidade de amostra é necessária para realização dos ensaios; baixo custo; alto nível de automação envolvido no processo; maior reprodutibilidade dos

dados devido à pouca intervenção do operador. Dentre as desvantagens, tem-se que não é possível obter amostras de destilado para caracterização, além de ocorrerem entupimentos no equipamento quando se trabalha com petróleos muito pesados.

Logo, a metodologia de extensão da curva PEV utilizando o processo de destilação molecular e a destilação simulada tem sua importância e devem ser complementados. A destilação simulada, por ser um método mais rápido e feito com menor quantidade de amostras, pode ser mais útil para a avaliação de petróleo, principalmente neste caso onde a caracterização é sobre a corrente destilada obtida por destilação molecular, sem os componentes pesados que interferem significativamente na análise SIMDIS, como resinas e asfaltenos. 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. Com estas duas técnicas foram obtidas as bases para o desenvolvimento da correlação DESTMOL apresentada em SANTOS (2005).

2.4 – Planejamento de Experimentos

A necessidade da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES e LEMMA, 2005).

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (BOX *et al.*, 1978; RODRIGUES e LEMMA, 2005; BARROS NETO *et al.*, 1996). Para que esta metodologia atinja os objetivos desejados, é necessária a integração do processo, da estatística e do bom senso.

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se está procurando. Os planejamentos fatoriais consistem, basicamente, em selecionar um número

fixo de níveis nos quais cada variável investigada varia em todas as combinações possíveis umas com as outras. Os resultados obtidos através dos planejamentos fatoriais fornecem os efeitos de cada variável frente à variável de resposta, determinando as variáveis mais importantes no processo.

Para realizar o planejamento de experimentos é necessário conhecer o processo ou ter, pelo menos, noções básicas sobre o mesmo; selecionar fatores ou variáveis para o planejamento; selecionar as respostas de interesse; verificar os limites do sistema e as restrições do processo; escolher a faixa de trabalho (lembrando que todas as respostas do planejamento serão para a faixa de trabalho determinada) e definir o objetivo a ser alcançado com os ensaios.

No caso da destilação molecular, especificamente no destilador molecular de filme descendente importado pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP, alguns trabalhos (SANTOS, 2005; WINTER, 2007; LOPES, 2008) mostraram a avaliação da influência das variáveis do processo na variável resposta através de planejamento de experimentos. Concluíram que, dentro das cinco variáveis de operação (temperatura da alimentação, vazão da alimentação, temperatura do evaporador, temperatura de saída do resíduo e temperatura do condensador), a temperatura do evaporador é a variável mais significativa no processo de destilação molecular.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritas as matérias-primas, os equipamentos e as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho.

3.1 – Materiais

Foram utilizados como matérias-primas os lubrificantes B e C e os resíduos de petróleo ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C + (nomes fantasias por questão de sigilo da empresa) fornecidos pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello (CENPES/PETROBRAS). O resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+ não representa uma mistura.

Os resíduos atmosféricos ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ são os produtos de fundo da unidade piloto de destilação, pertencente ao CENPES/PETROBRAS, obtidos pelo método ASTM D 2892.

3.2 – Métodos

Foram realizados experimentos nos destiladores moleculares de filme descendente importado (vidro) e nacional (metálico), pertencentes ao grupo de pesquisa de petróleo do LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.

No destilador importado, foi destilado somente o lubrificante C para familiarização com o processo de destilação molecular.

No destilador nacional realizou-se uma investigação de cinco variáveis do processo utilizando lubrificante C. Com as duas variáveis mais significativas do processo, fez-se um planejamento experimental em configuração estrela para o óleo lubrificante B e para os dois resíduos estudados. Com as correntes de destilados obtidas na destilação dos resíduos foi possível estender a curva PEV. As amostras de destilado do resíduo ETA 400

°C+ foram enviadas ao CENPES/PETROBRAS onde a caracterização básica das mesmas foi realizada.

3.2.1 – Destilador Molecular de Filme Descendente Importado

O destilador molecular de filme descendente utilizado nesta etapa do trabalho foi fabricado pela UIC-GmbH, modelo KDL 5 e está disponível no LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP (Figura 3.1).



Figura 3.1 – Foto do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.

A foto do evaporador e do condensador do destilador molecular de filme descendente é mostrada na Figura 3.2. A parte principal do destilador consiste de um evaporador cilíndrico e um condensador interno onde, entre suas superfícies, existe vácuo. O vácuo permite que as moléculas saiam do evaporador e atinjam o condensador facilmente, pois encontram um percurso praticamente sem obstrução pela ausência de

outras moléculas. Estas duas superfícies estão separadas entre si de uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas, em torno de 2 a 5 cm (BATISTELLA *et al.*, 2000).



Figura 3.2 – Visão interna do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente.

O evaporador de vidro é envolvido por uma camisa de aquecimento, onde circula um fluido com capacidade de aquecimento de até 350 °C e possui cerca de 23 cm de altura, 10 cm de diâmetro e 0,048 m² de área. O condensador, com área de 0,065 m², tem forma de serpentina e é resfriado através de um líquido refrigerante, neste caso a água. Para garantir uma boa separação dos compostos, uma diferença de temperatura entre o condensador e o evaporador de, no mínimo, 50 °C foi obedecida (SANTOS, 2005).

A matéria-prima a ser destilada é colocada em um tanque de armazenamento onde é aquecida até atingir a temperatura de alimentação suficiente para escoar. Depois, através de uma bomba dosadora com velocidade de alimentação controlada, é distribuída de forma homogênea no evaporador devido ao prato giratório presente na região superior da unidade de destilação molecular. 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 também com rotação controlável, garantem a uniformidade do filme fino na sua superfície. Nesta etapa do processo, a amostra percorre toda a extensão do evaporador devido às forças

de gravidade, e as moléculas mais leves se desprendem da amostra e seguem no sentido do condensador onde as moléculas evaporadas condensam.

O destilador molecular gera duas correntes de saída: a de destilado (cortes) composta das moléculas condensadas, e a de resíduos (moléculas não evaporadas) que são conduzidas separadamente aos recipientes coletores. O sistema de coleta de amostras é composto por dois carrosséis onde cada carrossel apresenta 6 tubos receptores que podem ser movidos pelo operador sem a interrupção do processo de destilação (Figura 3.3) e permitem que até 5 corridas sejam realizadas sem a necessidade de “quebra no sistema de vácuo”, sendo que um tubo é usado para descarte. Cada corte pode ser obtido em diferentes temperaturas de evaporador, também chamada temperatura do destilador molecular (T_{DM}) (que é a temperatura que promove a destilação em si) em um mesmo ciclo de destilação, mantendo a rotação do agitador, o vácuo e as temperaturas de aquecimento secundárias constantes. O material coletado em cada temperatura do evaporador (corte e resíduo) é pesado para determinar o rendimento da destilação (SANTOS, 2005).



Figura 3.3 – Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente.

O destilador molecular somente funciona de maneira eficiente sob alto vácuo (BATISTELLA, 1996). No destilador estudado, o sistema é composto por uma bomba mecânica e uma difusora. A primeira bomba faz o vácuo mais fraco (até 10^{-1} mmHg) e a

segunda é responsável pelo alto vácuo do sistema (10^{-3} mmHg). Este sistema de bombas em série ainda contém válvulas e um sistema de armadilha, também conhecido por *trap*, que tem a função de reter possíveis voláteis do processo que poderiam atingir e danificar a operação das bombas.

Todas as temperaturas operacionais do destilador são ajustadas e controladas em controladores de temperatura independentes. Na Tabela 3.1, encontram-se as variações de temperatura possíveis em cada parte do destilador.

Tabela 3.1 – Variações possíveis de temperatura no destilador

Local	Variação de Temperatura
Evaporador	70 a 350 °C
Condensador	-20 a 120 °C
Alimentação	40 a 200 °C
Saída de Resíduo	50 a 300 °C

A vazão de alimentação do sistema é controlada por uma bomba com capacidade de operação de 0,3 a 1,5 L/h.

Para desenvolver habilidades operacionais com o processo de destilação molecular, inicialmente foi processado o óleo lubrificante C (matéria-prima derivada do petróleo) no destilador molecular importado. O óleo lubrificante foi escolhido por se tratar de amostra menos viscosa e complexa, facilitado os experimentos.

A vazão e as temperaturas operacionais utilizadas no destilador molecular importado foram determinadas de acordo com estudos anteriores (SANTOS, 2005).

As condições de operação escolhidas foram:

- Pressão: 10^{-3} mmHg;
- Vazão: 500 mL/h;

- Temperatura de Alimentação: 60 °C;
- Temperatura do Condensador: 50 °C;
- Temperatura de saída do resíduo: 50 °C;
- Temperatura do evaporador: 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 200 °C.

Com essas condições, foi possível obter 5 destilados e resíduos e avaliar rendimento da destilação.

Após a familiarização com o processo de destilação molecular, iniciaram-se os experimentos no protótipo nacional.

3.2.2 – Protótipo Nacional de Destilador Molecular

Devido à necessidade de utilizar um equipamento especificamente adequado para ensaios com frações pesadas de petróleo, com facilidade operacional, que permita elevadas temperaturas operacionais, com facilidades anti-solidificação das linhas, controle preciso e total das variáveis de processo e rápida operação, foi proposto pelo grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP, o desenvolvimento e construção de um protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente (Figura 3.4), o qual foi utilizado nesta etapa do trabalho.

As principais facilidades implementadas no destilador para garantir flexibilidade operacional, precisão e reprodutibilidade dos resultados são:

- vazão de alimentação rigorosamente constante e controlada;
- aquecimento das linhas com elevado controle térmico;
- sistema de aquecimento homogêneo do evaporador, dividido por setor, dotado de um robusto sistema de medida e controle;
- sistema de resfriamento do condensador com temperatura controlada;
- rotação do gerador de filme ajustável de acordo com o processo;
- sistema de alto vácuo dimensionado para condições mais extremas de processo;

- controle automático das massas de saída e elaboração automática da extensão das curvas de ponto de ebulição verdadeiro;
- Monitoramento e controle do balanço mássico do processo (etapa em implementação).



Figura 3.4 – Foto do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente pertencente ao LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP.

Por ser um equipamento nacional, a introdução, quando necessária, de novos recursos visando à melhoria do mesmo é mais rápida, fácil e barata comparada com o destilador importado.

O modelo do destilador molecular de filme descendente é o de filme agitado, que apresenta excelente espalhamento da amostra sobre o evaporador. Todo o projeto do equipamento é constituído em aço inoxidável, com sistemas de vedação para altas

temperaturas. Possui, também, elevado nível de automação, incluindo-se supervisórios, com sistemas térmicos prevendo as dificuldades operacionais nos estudos com petróleos pesados.

Sua capacidade operacional de aproximadamente 5 L/h possibilita seu uso em desenvolvimento e otimização de estudos envolvendo a caracterização de frações pesadas de petróleo.

O sistema de alimentação contém um reservatório de 4 L que comporta normalmente um galão de petróleo (3,6 litros) e sistema de aquecimento independente por resistência elétrica. Seu posicionamento foi determinado buscando uma máxima aproximação do ponto de alimentação em relação ao evaporador no equipamento, para evitar que frações de petróleo se solidifiquem ao entrar no evaporador. (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Sistema de alimentação.

O evaporador do destilador molecular possui área de $0,11 \text{ m}^2$, diâmetro de 100 mm e altura de 35 cm. É composto por um sistema de espalhamento homogêneo de líquido em toda a superfície de evaporação. A espessura desta camada homogênea é menor do que 1 mm e a renovação deste filme é feito através de roletes em carbono especial (grafitado) de alta resistência térmica e química (permitindo-se temperaturas próximas a 500°C) suportado num dispositivo de agitação concêntrico ao evaporador, na forma de uma gaiola.

É composto por 4 hastes de espalhamento de 40 cm de comprimento. A rotação deste dispositivo é feita através de um motor elétrico acoplado a um redutor mecânico de velocidade e também por um sistema elétrico de controle de rotação, chamado inversor de frequência. Com esta configuração, são permitidas rotações da ordem de 300 rpm.

O evaporador (Figura 3.6) é aquecido por um sistema elétrico multipartido, com controle independente de temperatura em três pontos, o que possibilita elevadas taxas de troca térmica, maior controle da temperatura e maiores temperaturas operacionais. Níveis de temperatura mais altos são requeridos para efeito de estudo das frações de petróleo ultrapesados, os quais têm frações pesadas da ordem de 30% ou mais. No sistema convencional de destilação molecular a temperatura máxima atingida é de 350 °C. O destilador nacional está em constante adaptação para que possa alcançar temperaturas em torno de 450 °C. No atual estágio o equipamento já consegue trabalhar com temperaturas em torno de 350 °C.



Figura 3.6 – Sistema de evaporação.

O condensador possui área de 0,10 m² e seu sistema permite operação sob temperaturas altas e controladas de até 95 °C. Devido à área de troca térmica do condensador e a mínima distância entre o evaporador e o condensador, os níveis de pressão compatíveis com a destilação molecular, da ordem de 10⁻³ mmHg, são rapidamente atingidos. O condensador contém tubos dispostos longitudinalmente, próximos um dos

outros e estrategicamente orientados na saída da linha de vácuo, o que implica em alta eficiência de condensação e máxima recuperação dos vapores no sistema. Logo, minimizam-se os efeitos de arraste e migração de voláteis ao sistema de geração de vácuo o que faz com que o sistema de vácuo opere sob condições otimizadas.

O sistema de retirada de produtos (Figura 3.7) do destilador contempla as correntes de destilado e de resíduo. Tanto na corrente de destilado quanto na corrente de resíduo, as tubulações de interligação entre o destilador e as bombas estão numa distância mínima e também de fácil desmontagem para proceder com a manutenção e limpeza destas tubulações. A corrente de resíduo, por ser de alto ponto de solidificação, apresenta facilidade de entupimento. Desta forma, ela apresenta aquecimento em toda a sua extensão e controle individual de temperatura. Os mesmo recursos estão disponíveis para a corrente de destilado. Em ambos os sistemas de bombas, a entrada de ar no equipamento durante a operação é impedida através de válvulas de fluxo unidirecional de alta precisão. Mesmo em estado de estabilização da pressão, estas válvulas impedem a entrada de ar no sistema, sem o que não seria possível a obtenção de níveis de alto vácuo.



Figura 3.7 – Sistema de coleta de resíduo e destilado.

Todos os sistemas descritos anteriormente estão interligados e, portanto, estão sob alto vácuo. O sistema de geração de vácuo (Figura 3.8) é composto por duas bombas de vácuo, a saber: num primeiro estágio, é utilizada uma bomba mecânica de dois estágios,

que permite pressões da ordem de 10^{-1} mmHg. O segundo estágio é composto por uma bomba difusora, esta que proporciona o vácuo final do sistema, da ordem de 10^{-3} mmHg. O *trap* de proteção é do tipo Liebig, com fluxo de fluido frio (monoetilenoglicol) internamente às serpentinas permitindo que vapores de processo, que possivelmente migrariam para as bombas de vácuo, sejam retidos.

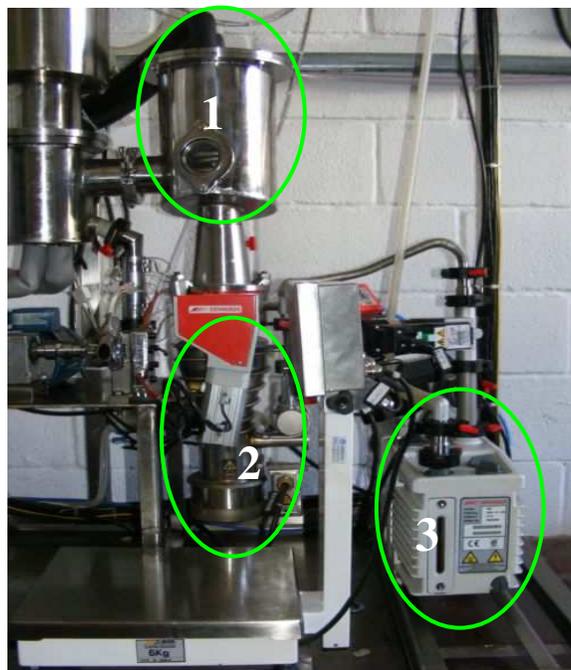


Figura 3.8 – Sistema de geração de vácuo:

1 – Trap; 2 – Bomba Difusora; 3 – Bomba Mecânica.

O equipamento é totalmente programável e automatizado, o que permite ao pesquisador operá-lo por meio de um software instalando no computador. Na Figura 3.9 é mostrado o sistema de controle e supervisão do destilador molecular utilizado neste trabalho.

O programa de controle foi elaborado através de um CLP (controlador lógico de programável). Este controlador controla o acionamento dos equipamentos da planta, tais como: inversores de frequência e motores, válvulas solenóides, controladores de potências

entre outros. Também é responsável pelos controles de temperaturas, além de receber e enviar dados para o sistema de supervisão.

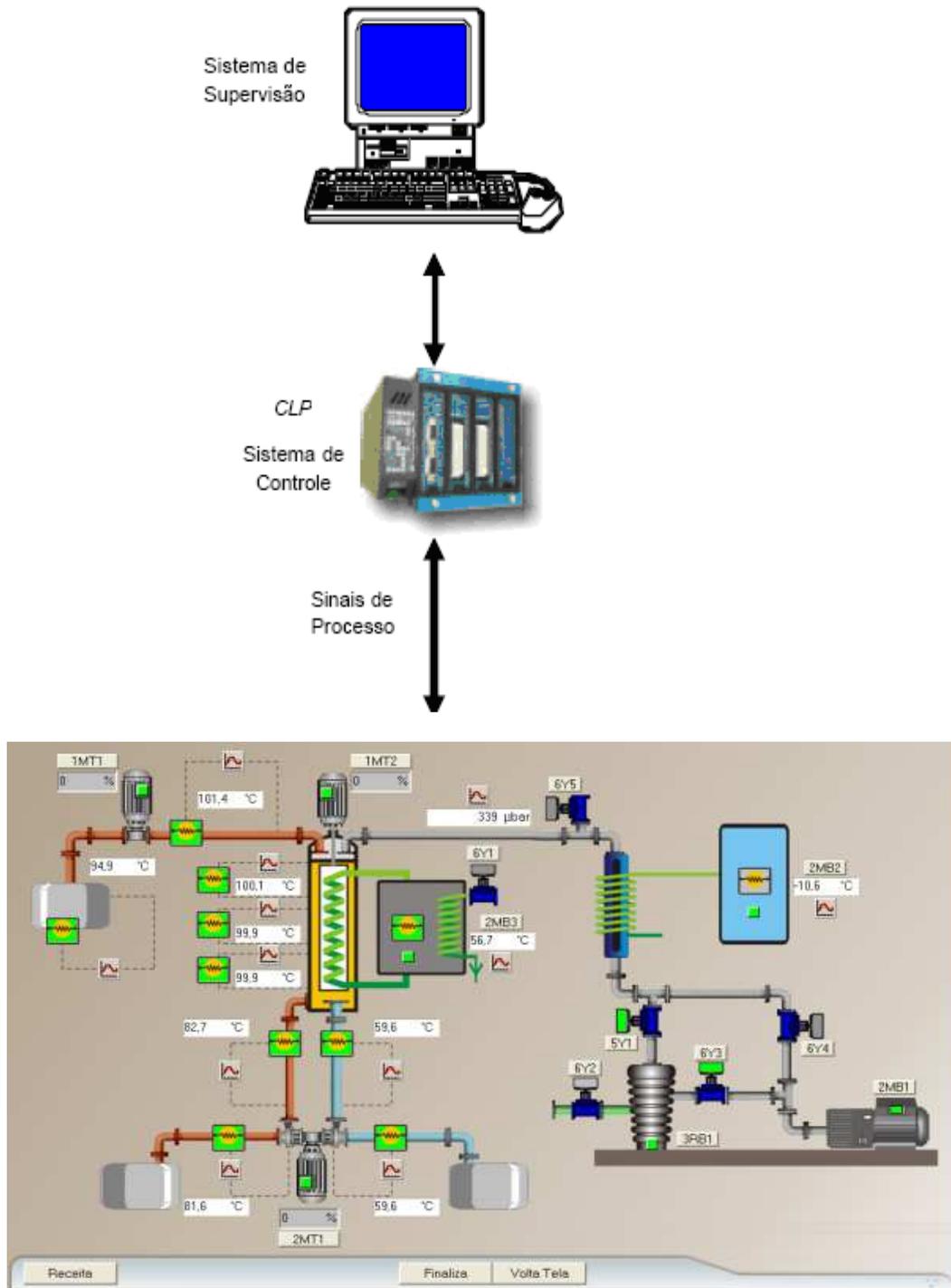


Figura 3.9 – Figura esquemática do sistema de controle e supervisão do protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente.

O sistema de supervisão é a interface entre o usuário e a planta de destilação molecular. Este programa foi instalado em um computador e se comunica com o CLP de controle, através de comunicação serial padrão. Deste modo, o sistema de supervisão recebe ou envia informações no controle da planta. As funções deste programa são: a) programação dos parâmetros de controle; b) programação as receitas de operação da planta; c) supervisão e atuação da planta, tanto em manual, quanto em automático; d) geração de gráficos de históricos e das variáveis de processo da planta; e) geração de relatórios dos alarmes ocorridos na planta.

Através do sistema de supervisão, programam-se receitas de operação salvando-as no computador e no CLP de controle e é possível programar os parâmetros de controle e *setup*, individualmente. Além disso, o sistema de supervisão permite a supervisão e atuação direta da planta, visualização dos valores instantâneos e de gráficos das variáveis de temperatura e pressão, o reconhecimento dos alarmes que estejam ocorrendo, gerando mensagens de alarme, para a orientação do usuário da planta.

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

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

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

O diagrama esquemático do módulo do destilador de filme descendente, nível laboratório, é mostrado na Figura 3.10. De acordo com a figura, o material a ser destilado, proveniente do tanque de armazenamento TQ-01, é succionado pela bomba dosadora BO-01. O fluxo é medido e controlado com o valor pré-estabelecido (TIC-01). A seguir, o material a ser destilado é aquecido pelo sistema térmico AQ-01 para chegar ao evaporador. O líquido dentro do destilador é espalhado sobre o evaporador em uma camada fina e homogênea através de um sistema de agitação por rotação. O evaporador tem aquecimento direto-elétrico, com três segmentos de aquecimento (UA-01). O aquecimento é homogêneo por todo o evaporador, medido e controlado com elevada precisão (TIC-02). A velocidade

do rotor do sistema de agitação também é medida e controlada pelo sistema SIC a um valor pré-estabelecido. A pressão dentro do evaporador é medida pelo indicador PI. O sistema de resfriamento do condensador UR-01 proporciona um controle sobre o “fluido frio” controlando e indicando sua temperatura (TIC-03). O condensador é resfriado através de um líquido refrigerante, neste caso, a água.

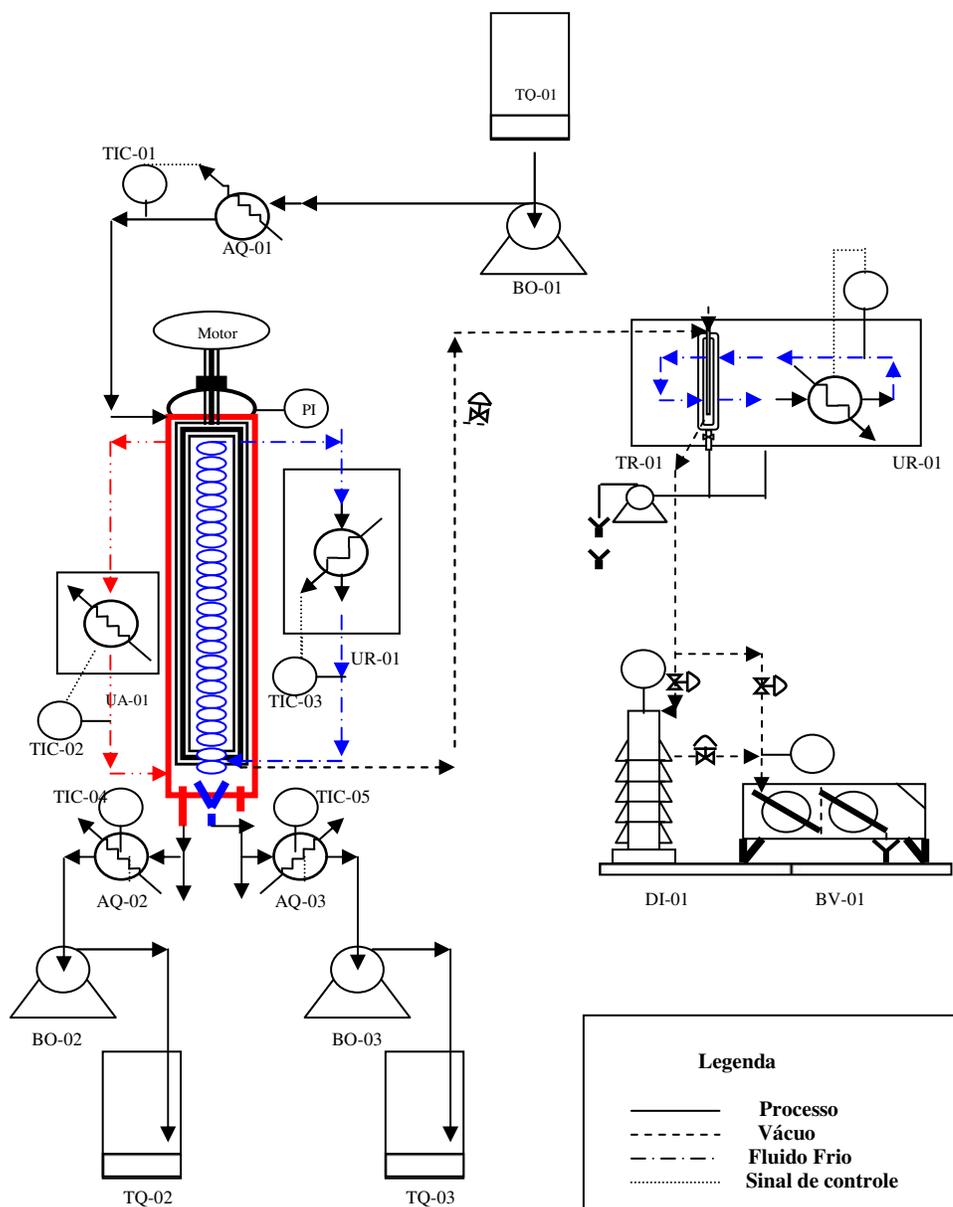


Figura 3.10 – Diagrama esquemático do módulo de destilação molecular de filme descendente em escala Piloto.

O sistema de vácuo, como dito anteriormente, é composto por *trap* (TR-01), um sistema de refrigeração (UR-01), para gerar fluido frio ao *trap*, uma bomba difusora (DI-01) e bomba mecânica (BV-01). As válvulas da linha de vácuo possibilitam a partida, ou interrupção, do processo de destilação molecular, sem prejuízos ao sistema de vácuo. Ainda, há válvulas quebra-vácuo para o destilador.

As correntes de destilado e de resíduo efluentes do destilador molecular podem ser aquecidas, se necessário, pelos sistemas auxiliares AQ-02 (concentrado) e AQ-03 (destilado) e medidas e controladas (TIC-01 e TIC-05) independentemente. A bomba BO-03 succiona a corrente concentrada e a conduz ao reservatório TQ-02, esta a pressão ambiente. A bomba BO succiona a corrente destilada e a conduz ao reservatório TQ-03, também à pressão ambiente, para que possa ser manipulada e armazenada. Estas bombas de sucção permitem grande versatilidade ao equipamento, pois podem operar em regime contínuo e também permitem coletar amostra separadamente sem interromper (quebrar o vácuo) da destilação. Estas bombas apresentam vazões ligeiramente superiores à bomba dosadora, evitando o acúmulo de material dentro do sistema de destilação molecular.

As correntes de destilado e resíduo são coletadas em recipientes geralmente de vidro e são automaticamente pesadas pelas balanças interligadas no sistema. O rendimento da destilação é mostrado na tela de controle do destilador e, quando se trabalha com petróleo, a extensão da PEV é também mostrada a cada condição de trabalho escolhida.

Para familiarizar-se com o novo módulo e com as funções de cada sistema que o compõe, bem como a localização no painel de todos os indicadores e controladores de cada sistema, além das chaves de acionamento das válvulas da linha de vácuo, do *trap* e do sistema de resfriamento, foram inicialmente destilados os óleos lubrificante B e C. Foram realizados planejamentos fatoriais para avaliar as variáveis do processo, que serão descritas ainda neste capítulo. Após os experimentos com óleos lubrificantes, foram processados os resíduos de petróleo ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+.

3.2.2.1 – Curva de Calibração da Vazão de Alimentação

No protótipo nacional de destilador molecular, a vazão de alimentação é controlada por uma bomba volumétrica e seu valor no painel de controle é representado em porcentagem. Para se conhecer qual o valor correspondente em mL/h foi construída uma curva de calibração volumétrica que fornece uma equação linear para conversão da vazão de alimentação.

Os experimentos foram realizados no protótipo nacional utilizando óleo lubrificante C. Nesta etapa não foi utilizado vácuo no destilador o que presume que toda amostra alimentada saiu na linha do resíduo, pois não ocorreu a destilação. A vazão de alimentação utilizada foi de 0 a 100%, sendo repetidos alguns pontos neste intervalo. Na tela de controle do destilador, o valor da vazão da bomba de saída do resíduo é lida em porcentagem. Logo, o mesmo valor considerado na vazão de alimentação é utilizado na bomba de saída para evitar o acúmulo de material dentro do sistema.

Quando se inicia a alimentação no valor da porcentagem desejada, aguarda-se a amostra escoar na saída do resíduo de forma constante, sendo depois coletada durante 15 minutos e pesada. Assim, é possível calcular a vazão volumétrica correspondente pela densidade da amostra, 0,88 g/mL, e os valores de cada ensaio são plotados para obtenção da equação de calibração volumétrica.

3.2.2.2 – Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos é uma forma eficiente de eliminar várias fontes de variabilidade e identificá-las, assegurando que o experimento forneça informações precisas sobre as respostas de interesse. Em um planejamento experimental, a primeira etapa é determinar quais são os fatores e respostas de interesse para o sistema em estudo. Os fatores de entrada e os parâmetros de controle podem ter origem qualitativa (como por exemplo, diferentes tipos de eixo ou materiais) ou quantitativa (como por exemplo, temperatura do óleo e força atuante no sistema) e, obviamente, pode haver mais de uma resposta de interesse. É necessário que sejam definidos os objetivos do experimento, para que se escolha um planejamento adequado.

O grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS/FEQ/UNICAMP tem mostrado em alguns trabalhos (SANTOS, 2005; SBAITE *et al.*, 2006, WINTER *et al.*, 2006, LOPES *et al.*, 2007, ROCHA, 2008) o comportamento das variáveis do processo da destilação molecular em relação à variável resposta (porcentagem mássica de destilado) utilizando o destilador molecular de filme descendente importado.

WINTER (2007) utilizou óleo lubrificante no destilador molecular importado para avaliar o comportamento da variável de resposta em função das variáveis do processo, temperatura do evaporador (T_{DM}), temperatura do condensador (T_{cond}), vazão de alimentação (Q), temperatura de alimentação (T_{alim}) e agitação dentro do evaporador. Os experimentos seguiram um planejamento experimental fracionário de resolução cinco 2^{5-1} , resultando 16 experimentos em diferentes níveis mais três experimentos nos pontos centrais. Através da tabela de efeitos e do gráfico Pareto, mostrou-se que a agitação e a temperatura de alimentação não são significativas para o nível de confiança de 95%. A temperatura do evaporador foi a variável de maior magnitude seguida, porém em proporções muito menores, da vazão e da temperatura de alimentação.

Em seguida, considerando apenas as variáveis significativas, WINTER (2007) executou um planejamento experimental completo 2^3 para continuar investigando o processo de destilação molecular, estudando ainda um óleo lubrificante. O gráfico Normal comprovou que a temperatura do evaporador é a variável que mais afeta a porcentagem de destilado e que se desconsidera a temperatura do condensador.

Seguindo o planejamento experimental fracionário 2^{5-1} elaborado por WINTER (2007) no destilador molecular de filme descendente importado, realizou-se, no protótipo nacional de destilador molecular, a avaliação das cinco variáveis do processo utilizando o óleo lubrificante C. Na Tabela 3.2, são mostrados os níveis estudados no planejamento experimental fracionário que foram definidos após experimentos no destilador molecular. Os níveis são determinados de acordo com a faixa de estudo que se deseja trabalhar ou pelos limites operacionais do equipamento para a matéria-prima estudada. Neste caso, o limite inferior e superior das variáveis foram determinados quando se alcançou uma porcentagem mássica de destilado de no mínimo 5% e no máximo 60% respectivamente.

A vazão de alimentação 10% corresponde a aproximadamente 550 mL/h e agitação do evaporador 50% equivale a 150 rpm. Os valores utilizados no planejamento experimental estão na unidade mostrada na tela de controle do equipamento. Para realização deste planejamento as variáveis mantidas constantes foram:

- Pressão: 10^{-3} mmHg;
- Temperatura de saída do resíduo e destilado: 40 °C;
- Agitação das saídas de destilado e resíduo: 50% (40 rpm).

A agitação na linha de saída de destilado e resíduo é um mecanismo para facilitar o escoamento e retirada das amostras.

Tabela 3.2 – Níveis experimentais do planejamento para o lubrificante C

Níveis	-1	0	+1
T_{DM} (°C)	130	155	180
T_{cond} (°C)	40	50	60
Q (%)	10	15	20
Agitação Evaporador (%)	25	50	75
T_{alim} (°C)	40	50	60

Os dados experimentais foram inseridos no programa Statistica Release 7.0 para a geração do gráfico Normal. A análise por meio do gráfico normal é uma técnica alternativa para se tentar distinguir, nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem aos efeitos significativos daqueles valores existentes devido aos ruídos das medições. Os resíduos são compatíveis com o que se esperaria de uma amostra aleatória extraída de uma distribuição normal de média zero, ou seja, deve aproximar-se de uma reta passando pelo ponto zero.

No planejamento experimental geralmente busca-se um modelo estatístico, que 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.

Por se tratar de um planejamento bem mais completo, que fornece um modelo bastante consistente da variável resposta mediante variações lineares e, até mesmo quadráticas, das variáveis independentes em estudo e com grande precisão dos parâmetros das equações estatísticas, o planejamento experimental com configuração axial ou estrela foi utilizado para destilação do lubrificante B e dos resíduos de petróleo 400 °C+ ETA e GAMMA+SIGMA. Este planejamento foi escolhido, pois fornece uma equação mais representativa que pode ser utilizada em modelagens do processo de destilação molecular.

As variáveis independentes estudadas foram T_{DM} e Q , pois são as que mais influenciam na porcentagem mássica de destilado. O planejamento estrela consiste em 11 experimentos com três pontos centrais e com quatro pontos axiais correspondente ao mínimo e ao máximo valor das variáveis dependentes.

Os níveis estudados para o óleo lubrificante B são mostrados na Tabela 3.3. O nível inferior e superior das variáveis foram escolhidos quando se obteve um mínimo de 5% de destilado e máxima destilação alcançada, respectivamente.

Tabela 3.3 – Níveis experimentais do planejamento para o lubrificante B

Níveis	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
T_{DM} (°C)	95	105,9	132,5	159	170
Q (%)	10	11	15	19	20

As condições a seguir foram mantidas constantes:

- Pressão: 10^{-3} mmHg;
- Temperatura de alimentação: 40 °C;
- Temperatura do condensador: 40 °C;

- Temperatura de saída do resíduo: 40 °C;
- Temperatura de saída do destilado: 40 °C;
- Agitação do evaporador: 50%;
- Rotação das saídas de destilado e resíduo: 50%.

A Tabela 3.4 representa os níveis do planejamento estrela para o resíduo atmosférico de petróleo ETA 400 °C+. Após testes no equipamento com a matéria-prima em estudo, o limite inferior das variáveis foi definido quando se conseguiu em torno de 5% de destilado e o limite superior foi o máximo de porcentagem de destilado alcançado, como para o lubrificante B.

As demais variáveis, mostradas a seguir, mantiveram-se constantes.

- Pressão: 10^{-3} mmHg;
- Temperatura de alimentação: 110 °C;
- Temperatura do condensador: 70 °C;
- Temperatura de saída do resíduo: 80 a 180 °C;
- Temperatura de saída do destilado: 80 a 100 °C;
- Agitação do evaporador: 50%;
- Agitação das saídas de destilado e resíduo: 60%.

Tabela 3.4 – Níveis experimentais do planejamento para o resíduo de petróleo

ETA 400 °C+

Nível	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
T_{DM} (°C)	120	149,3	220	290,7	320
Q (%)	10	11	15	19	20

As linhas de saída foram aquecidas para facilitar o escoamento das amostras e evitar entupimento.

Para realização dos experimentos com resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+ foram utilizados os níveis mostrados na Tabela 3.5, sendo a faixa de trabalho escolhida entre 20% de destilado e o máximo de destilação alcançada pra a matéria-prima em estudo.

As condições de operação constantes são as seguintes:

- Pressão: 10^{-3} mmHg;
- Temperatura de alimentação: 80 °C;
- Temperatura do condensador: 70 °C;
- Temperatura de saída do resíduo: 100 a 180 °C;
- Temperatura de saída do destilado: 40 a 80 °C;
- Agitação do evaporador: 60%;
- Agitação das saídas de destilado e resíduo: 60%.

Tabela 3.5 – Níveis experimentais do planejamento para o resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+

Nível	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
T _{DM} (°C)	160	183,4	240	296,6	320
Q (%)	10	11	15	19	20

Os resultados do lubrificante B e dos resíduos de petróleo 400 °C+ foram inseridos no software Statistica Release 7 que fornece ferramentas necessárias para análise das variáveis estudadas no destilador nacional.

Em todos os experimentos no destilador molecular com as temperaturas do evaporador e as temperaturas da alimentação foram determinadas a partir de testes para ajustes experimentais de cada amostra, obedecendo aos limites do equipamento e das

amostras estudadas. As faixas de vazões escolhidas entre 10 a 20% foram para otimização de tempo dos experimentos e também, dependendo da matéria-prima, por limitação do equipamento. A agitação foi em torno de 50% para manter a uniformidade do filme formado dentro do destilador. Para a temperatura do condensador, procurou-se obedecer a uma diferença mínima entre a temperatura do condensador e do evaporador de 50 °C, para garantir a eficiência da separação.

3.2.2.3 – Extensão da Curva PEV

O CENPES/PETROBRAS forneceu dois resíduos de petróleo 400 °C+, bem como os dados das curvas PEV convencional (porcentagem volumétrica de destilado acumulada x temperatura atmosférica equivalente, em °C) e padrão (porcentagem mássica de destilado acumulada x temperatura atmosférica equivalente, em °C), utilizando as metodologias ASTM. Neste 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. Estas curvas se limitam a PEV de 565 °C, como foi dito anteriormente, e para valores superiores a destilação molecular tem sido empregada com sucesso.

As Tabelas 3.6 e 3.7 apresentam as variações da temperatura do evaporador utilizadas no protótipo nacional de destilador molecular para o resíduo ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+, respectivamente. As variáveis mantidas constantes nas corridas experimentais são as mesmas consideradas nos planejamentos estrela para cada amostra, mas incluindo agora a vazão de alimentação que possui valor fixo de 15% (800 mL/h). Este valor não é tão baixo a ponto de retardar o tempo de obtenção dos cortes e resíduos 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.

Para extensão da curva PEV, os valores de T_{DM} foram substituídos na correlação DESTMOL (Equação 3.1) para conversão da temperatura do destilador molecular em ponto de ebulição verdadeiro.

$$PEV = 456,4 + 0,1667 \cdot T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \cdot T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \cdot T_{DM}^3 \quad (3.1)$$

Tabela 3.6 – Condições de operação do destilador molecular nacional para o resíduo

ETA 400 °C+

Ensaio	T_{DM} (°C)
1	170
2	220
3	270
4	320

Tabela 3.7 – Condições de operação do destilador molecular nacional para o resíduo

GAMMA+SIGMA 400 °C+

Ensaio	T_{DM} (°C)
1	160
2	183
3	210
4	240
5	260
6	290
7	300
8	320

Cada ensaio da destilação molecular forneceu um corte e um resíduo, possibilitando o cálculo do rendimento da destilação. A porcentagem mássica de destilado (%D) encontrada para cada ensaio foi transformada em porcentagem mássica de destilado acumulada (%D_{AC}) através dos dados da curva PEV fornecida pelo CENPES/PETROBRAS.

Os dados de temperatura convertidos e as porcentagens mássicas de destilado acumuladas são plotados acima dos valores padrões fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS. Logo após, faz-se o ajuste destes pontos com os outros que compõem aquele petróleo e, assim, é gerada a nova curva PEV, só que agora estendida. Recorre-se, portanto, ao processo de destilação molecular para obter essas novas informações.

3.2.2.4 – Caracterização das Correntes de Destilado

Os cortes, obtidos na destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+ para extensão da curva PEV, foram enviados ao CENPES/PETROBRAS que realizaram a caracterização dos mesmos. As caracterizações realizadas foram densidade, método SARA, análise elementar e destilação simulada (SIMDIS).

A nomenclatura utilizada na caracterização de cada corte (destilado) é relativa à faixa de PEV do resíduo estudado (400 °C) e da temperatura do evaporador do destilador molecular convertida em PEV através da correlação DESTMOL. Essas informações estão contidas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Cortes obtidos pelo processo de destilação molecular do resíduo de petróleo ETA 400 °C+

Ensaio	T_{DM} (°C)	Cortes (°C)
1	170	400-510
2	220	400-545
3	270	400-595
4	320	400-662

Densidade

A densidade é uma das mais importantes propriedades que devem ser determinadas para as diferentes amostras de petróleo por ser um bom indicador da qualidade do óleo cru, ser facilmente e precisamente medida e por poder ser correlacionada com a aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade das amostras (SANTOS, 2005).

A densidade das amostras de destilado foi medida por meio um densímetro digital seguindo a ISO 12185. A densidade foi medida a 20/4 °C representando que a amostra está a 20 °C e a água a 4 °C. A razão entre as duas densidades fornece a densidade relativa.

Método SARA

O ensaio SARA consiste em determinar de forma semiquantitativa os hidrocarbonetos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) contidos em determinada amostra de óleo, através de técnicas de cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama (TLC-FID). O método utiliza um processo de cromatografia baseado na polaridade dos compostos do petróleo e na energia de ionização dos compostos orgânicos que são quantificados pelo FID. A técnica está baseada na separação da amostra de petróleo segundo a sua capacidade de eluir em solventes distintos (WINTER, 2007).

Os cortes do resíduo ETA 400 °C+ foram analisados pelo CENPES/PETROBRAS através da norma ASTM D 4124 (2001), que determina as proporções relativas em cada classe de compostos para frações pesadas de petróleo.

Análise Elementar

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

picos obtidos nos cromatogramas com a composição centesimal da amostra (SBAITE, 2005).

Os experimentos de análise elementar fornecem resultados em porcentagem da quantidade de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) presentes na amostra e é utilizada para determinar a porcentagem de hidrogênio e carbono para cálculo da razão hidrogênio/carbono (H/C).

O equipamento utilizado para realização dessas análises foi o Analisador Elementar da marca Perkin Elmer modelo 2400.

Destilação Simulada (SIMDIS)

A destilação simulada empregada pelo CENPES/PETROBRAS utiliza a metodologia por HT-750. Nesse método, um cromatógrafo a gás dotado de detector de ionização por chama de hidrogênio, injetor capilar tipo PTV, amostrador automático e sistema de criogenia no forno foram utilizados. 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 gasóleo 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, a performance do sistema cromatográfico e é utilizado para quantificação das amostras. Um software específico calcula a curva de destilação das amostras (ROCHA, 2008).

Foi submetido à destilação simulada cada corte do resíduo 400 °C+, obtido no destilador molecular, que forneceu pontos de ebulição verdadeiros dentro do intervalo do corte. Os resultados do SIMDIS possibilitam a avaliação dos cortes da destilação molecular.

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTOS NOS DESTILADORES MOLECULARES DE FILME DESCENDENTE E PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos experimentos realizados nos destiladores moleculares de filme descendente importado e nacional. Os resultados do destilador importado mostram os rendimentos da destilação do lubrificante C. Já para o destilador nacional é mostrado o mapeamento das condições operacionais do processo para os lubrificantes B e C e para os resíduos de petróleo ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+.

4.1 – Experimentos com Óleo Lubrificante no Destilador Molecular Importado

Foram realizados experimentos com óleo lubrificante C com o objetivo de familiarização e para desenvolver habilidades operacionais com o processo de destilação molecular. Na Tabela 4.1 são mostradas as porcentagens mássicas de resíduo (%R) e de destilado (%D) do óleo lubrificante em cada temperatura do evaporador estudada. As outras variáveis foram mantidas constantes.

Tabela 4.1 – Porcentagens de destilado e de resíduo do óleo lubrificante C

Ensaio	T _{DM} (°C)	%D (%m)	%R (%m)
1	100	21,86	78,14
2	125	57,92	42,08
3	150	61,89	38,11
4	175	91,92	8,08
5	200	99,09	0,91

Observa-se na tabela anterior que o aumento da temperatura do evaporador acarreta o aumento da porcentagem de destilado. Isto já era esperado, pois como mostrado em estudos anteriores, a temperatura do evaporador é a variável que mais influencia a destilação.

4.2 – Experimentos no Protótipo Nacional de Destilador Molecular

No protótipo foi realizado um mapeamento das condições operacionais do processo. Primeiramente, determinou-se a curva de calibração volumétrica da vazão de alimentação e, após, realizou-se um planejamento experimental fracionário para investigação das variáveis do processo utilizando o óleo lubrificante C.

Planejamentos experimentais do tipo estrela para o óleo lubrificante B e os resíduos ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ foram realizados em seguida com o objetivo de se avaliar a porcentagem de destilado obtida (variável resposta) em função da temperatura do evaporador e vazão de alimentação (variáveis independentes do equipamento).

4.2.1 – Curva de Calibração Volumétrica para a Vazão de Alimentação

A vazão de alimentação é controlada por uma bomba volumétrica, mas no painel de controle a leitura é em porcentagem. A Tabela 4.2 mostra os ensaios e os resultados da destilação molecular do lubrificante C para construção da curva de calibração volumétrica. Cada amostra foi coletada durante 15 minutos e pesada, fornecendo a vazão de alimentação mássica. Como a densidade do lubrificante C é 0,88 g/mL, a vazão de alimentação volumétrica pôde ser calculada.

Tabela 4.2 – Ensaio e resultados da destilação molecular para construção da curva de calibração volumétrica

Ensaio	Vazão de Alimentação (%)	Vazão de Alimentação Mássica (g/h)	Vazão de Alimentação Volumétrica (mL/h)
1	5	249,7	283,8
2	10	471,2	535,5
3	15	689,8	783,8
4	20	907,2	1.030,9
5	30	1366,2	1.552,5
6	40	1795,3	2.040,1
7	50	2241,0	2.546,6
8	60	2691,3	3.058,4
9	70	3139,2	3.567,3
10	80	3596,0	4.086,4
11	90	4118,4	4.680,0
12	100	4359,6	4.954,1
13	100	4370,4	4.966,4
14	50	2252,2	2.559,3
15	20	924,1	1.050,1
18	5	255,6	290,4

Os valores de vazão de alimentação em porcentagem (%Q) e vazão de alimentação volumétrica (v) foram utilizados para construção da curva de calibração volumétrica (Figura 4.1).

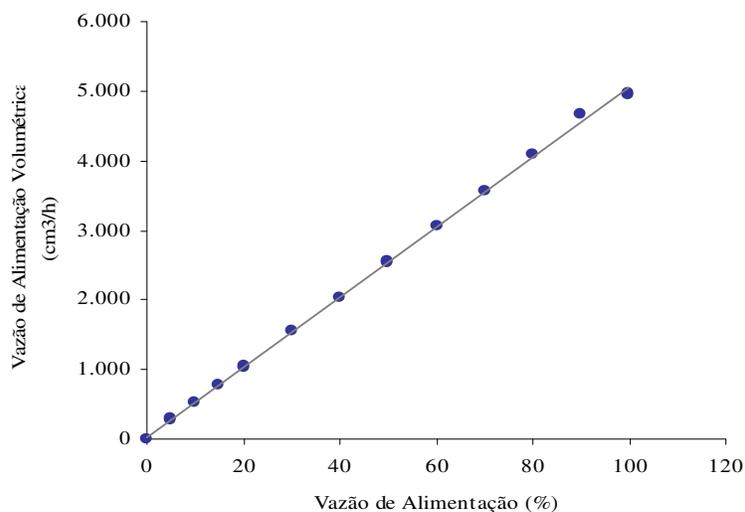


Figura 4.1 – Curva de calibração da vazão de alimentação.

Esta curva forneceu a Equação 4.1, que é utilizada quando se deseja saber qual o valor real da vazão de alimentação utilizada no destilador molecular.

$$v(\text{mL}/h) = 50,13 \cdot Q(\%) + 37,60 \quad (4.1)$$

4.2.2 – Experimentos com Óleos Lubrificantes

O lubrificante C foi destilado seguindo um planejamento experimental fracionário 2^{5-1} com o objetivo de se fazer uma triagem, isto é, tentar separar os fatores realmente significativos, que merecem um estudo mais aprofundado, em relação àqueles menos significativos. Também, os experimentos permitem a avaliação do comportamento da variável de resposta (porcentagem de destilado) em função das variáveis do processo (T_{DM} , T_{cond} , Q , T_{alim} e agitação do evaporador).

Na Tabela 4.3, são apresentados os dados experimentais de porcentagem mássica de destilado (%D) e de resíduo (%R) obtidos em cada corrida da destilação molecular.

Tabela 4.3 – Dados do planejamento experimental fracionário para o lubrificante C

Ensaio	T_{DM} (°C)	T_{cond} (°C)	Vazão (%)	Agitação Evaporador (%)	T_{alim} (°C)	%D (% m)	%R (% m)
1	130	40	10	75	40	12,51	87,49
2	130	40	10	25	60	11,06	88,94
3	130	40	20	75	60	9,94	90,06
4	130	40	20	25	40	7,64	92,36
5	130	60	10	75	60	8,06	91,94
6	130	60	10	25	40	8,19	91,81
7	130	60	20	25	60	6,81	93,19
8	130	60	20	75	40	6,60	93,40
9	180	40	10	25	40	47,44	52,56
10	180	40	10	75	60	57,96	42,04
11	180	40	20	25	60	41,12	58,88
12	180	40	20	75	40	46,34	53,66
13	180	60	10	25	60	47,64	52,36
14	180	60	10	75	40	54,13	45,87
15	180	60	20	75	60	44,14	55,86
16	180	60	20	25	40	37,62	62,38
17	155	50	15	50	50	23,85	76,15
18	155	50	15	50	50	23,77	76,23
19	155	50	15	50	50	23,41	76,59

Nos pontos centrais da Tabela 4.3 (ensaios 17,18 e 19), nota-se que a variação da percentagem de destilado é da ordem de menos de 1%, indicando que o equipamento nacional operou eficientemente apresentando grande estabilidade das variáveis do processo. A menor percentagem de destilado foi obtida nas condições operacionais do ensaio 8 e a maior no ensaio 14.

Os dados da Tabela 4.3 foram inseridos no programa Statistica 7.0 para geração do gráfico Normal (Figura 4.2).

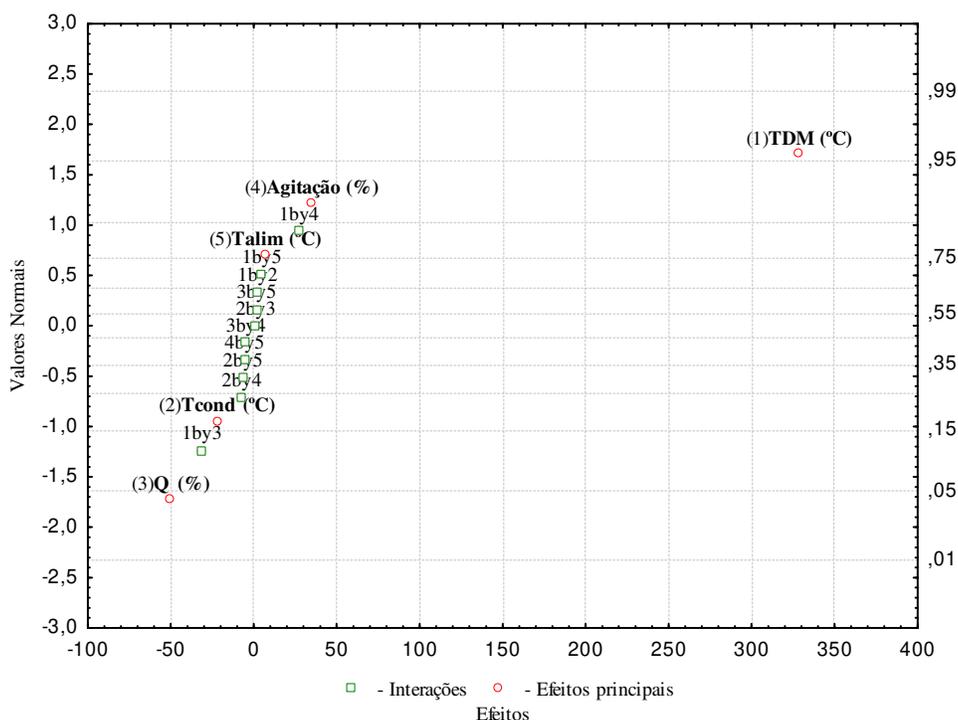


Figura 4.2 – Gráfico Normal.

O gráfico de probabilidade normal é uma ferramenta que auxilia na visualização dos efeitos (principais e de interação), considerando uma distribuição normal centrada. Assim, os efeitos que são desprezíveis tendem a se concentrar próximos a uma reta passando pelo zero. Com isso, a probabilidade normal tende a isolar os efeitos importantes daqueles que se diferenciam de zero devido ao erro experimental.

Pode-se verificar na Figura 4.2 que a temperatura do evaporador é a variável mais distante do zero no eixo X e, conseqüentemente, a que mais afeta a percentagem de

destilado. Os demais efeitos se distribuem próximo de uma reta, mostrando que não há distribuições tendenciosas. As variáveis T_{alim} , T_{cond} , agitação do evaporador e Q têm influência pequena sobre a variável resposta quando comparadas com a T_{DM} , podendo ser mantidas constantes na realização dos próximos experimentos no destilador molecular.

Sendo a vazão de alimentação a segunda variável com maior significância, nos experimentos realizados no destilador para as outras matérias-primas estudadas, foram consideradas variáveis independentes a temperatura do evaporador e a vazão.

A Tabela 4.4 mostra os resultados do rendimento da destilação do lubrificante B seguindo o planejamento experimental estrela. Neste planejamento, de configuração axial com três pontos centrais, cada variável independente varre cinco níveis distintos, permitindo um maior detalhamento do planejamento experimental.

Tabela 4.4 – Dados do planejamento experimental estrela para o lubrificante B

Corrida	T_{DM} (°C)	Q (%)	%D (% m)	%R (% m)
1	95,0	15	6,44	93,56
2	105,9	19	11,78	88,22
3	105,9	11	15,59	84,41
4	132,5	20	44,69	55,31
5	132,5	15	50,38	49,62
6	132,5	15	50,30	49,70
7	132,5	15	50,00	50,00
8	132,5	10	58,19	41,81
9	159,0	19	81,93	18,07
10	159,0	11	94,97	5,03
11	170,0	15	99,50	0,50

As corridas 5, 6 e 7 mostram a estabilidade do equipamento na realização dos experimentos, uma vez que a variação da porcentagem mássica destilado foi mínima.

Os dados da Tabela 4.4 foram inseridos no programa Statistica 7.0, e a tabela dos efeitos das variáveis em análise foi gerada (Tabela 4.5). Esta tabela fornece a influência estatística das variáveis independentes, dentro da faixa estudada (entre os níveis inferior e superior), sobre a 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 que é calculado pelas três corridas no ponto central. O teste p, cujo valor de escolhido foi de 95% para se ter um nível grande de confiança, se refere à probabilidade de significância das variáveis independentes. 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 somente os efeitos significativos, cujo valor de p é inferior a 0,05.

Tabela 4.5 – Efeitos do planejamento experimental estrela para o lubrificante B

	Efeitos	Erro Puro	p
Média	50,27	0,12	0,000005
T_{DM}	70,33	0,14	0,000004
Q	-9,46	0,15	0,000252
T_{DM}²	2,11	0,17	0,006148
T_{DM}.Q	-4,62	0,20	0,001877

A influência da interação entre temperatura do evaporador e vazão de alimentação é representada na tabela acima por T_{DM}.Q e a interação quadrática da temperatura de evaporador por T_{DM}².

Pela Tabela 4.5, observa-se que em média, o rendimento (%D) da destilação aumenta 70,33% quando a temperatura do evaporador passa do seu nível inferior (95 °C) para seu nível superior (170 °C). Já para a vazão ocorre, em média, um decréscimo de

9,46% no rendimento quando se aumenta a vazão do nível inferior (10%) para o superior (20%).

Os efeitos Q , T_{DM}^2 , $T_{DM}.Q$ apesar de serem significativos são muito baixos comparados à T_{DM} . Isto pode ser comprovado analisando-se a Figura 4.3 que mostra o gráfico de Pareto das variáveis independentes estudadas. 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 ela influencia significativamente a variável resposta. Desta maneira, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação são as variáveis que mais influenciam na porcentagem mássica de destilado, mas fica evidente a maior significância da temperatura.

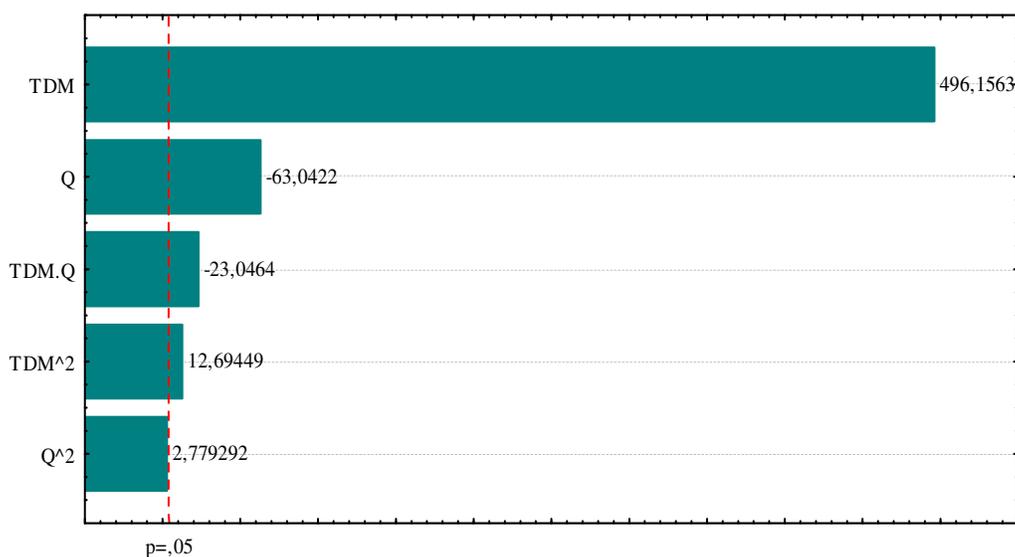


Figura 4.3 – Pareto das variáveis independentes estudadas para o lubrificante B.

O programa Estatística 7.0 gerou a tabela ANOVA (Tabela 4.6) que mostra a análise de variância e avalia a qualidade do ajuste do modelo. Esta tabela mostra as contribuições da regressão e dos resíduos nos experimentos. As contribuições da regressão se dão pela soma dos efeitos. As contribuições pelo resíduo se dão, eventualmente, pela soma do erro puro e da falta de ajuste do modelo. A porcentagem de variância explicável (SQ_R/SQ_T) foi de 99,56%, o que significa que 99,56% da variância total é explicada pela regressão e apenas 0,44% pelos resíduos.

A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) e a média quadrática dos resíduos (MQ_r) pode ser utilizada para dizermos se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso utilizar um teste F. Numa linguagem prática, comparamos o valor desta razão com o valor de F (com seus respectivos graus de liberdade) tabelado. Neste caso, esta razão é aproximadamente 45 vezes maior que o tabelado ($F_{5,5}=5,05$). Estatisticamente, a razão entre as médias quadráticas tem que ser pelo menos 10 vezes maior que o valor de F tabelado (BARROS NETO *et al.*, 2003). Isso evidencia no experimento uma regressão significativa. Portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo estatístico gerado pelo planejamento experimental do tipo estrela para o lubrificante estudado.

Tabela 4.6 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela para o lubrificante B

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	10067,27	5	2013,45
Resíduo	44,61	5	8,92
Falta de Ajuste	44,53	3	14,84
Erro Puro	0,08	2	0,040
Total	10111,88	10	1011,19

O modelo estatístico que descreve o planejamento experimental dentro da faixa estudada segue a Equação 4.2.

$$\%D = -120,50 + 1,26 \cdot T_{DM} + 1,18 \cdot Q - 0,02 \cdot T_{DM} \cdot Q + 0,001 \cdot T_{DM}^2 \quad (4.2)$$

onde %D, é a porcentagem mássica de destilado, adimensional, Q é a vazão de alimentação em porcentagem e T_{DM} é a temperatura do evaporador, em °C. Neste modelo devem ser utilizados os valores originais das variáveis independentes.

Na Figura 4.4 evidencia-se a conformação dos níveis no formato de uma estrela. Esta figura fornece o diagrama de contorno obtido nesse experimento. A legenda da figura fornece a intensidade da influência da vazão de alimentação e temperatura do evaporador na intensidade da porcentagem mássica de destilado. Na figura, a intensidade da porcentagem mássica de destilado aumenta consideravelmente do nível inferior da temperatura do evaporador até o nível superior. Com relação à vazão de alimentação, existe um aumento do nível superior para o nível inferior embora esse aumento seja bem inferior que o da temperatura de alimentação.

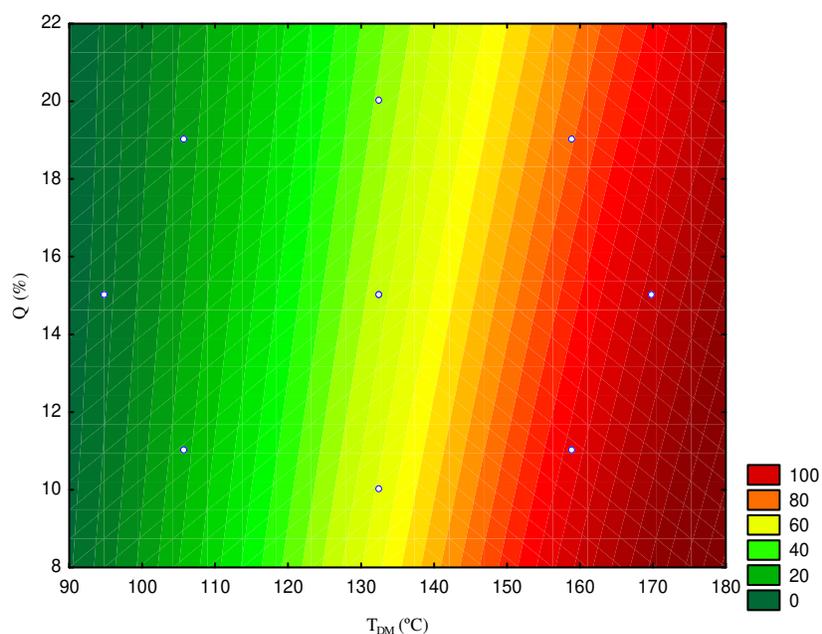


Figura 4.4 – Diagrama de contorno para o lubrificante B.

Observando-se a Figura 4.4, tanto a vazão de alimentação quanto a temperatura do evaporador tem isoladamente efeitos significativos na intensidade da variável resposta, porém o efeito da temperatura do evaporador é bem mais significativo que o efeito da vazão sobre a variável resposta.

4.2.3 – Experimentos com os Resíduos de Petróleo 400 °C+

Neste item do trabalho, são apresentados os resultados dos planejamentos experimentais estrela dos resíduos ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ utilizando o protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente.

4.2.3.1 – Planejamento Experimental para o Resíduo ETA 400 °C+

A Tabela 4.7 mostra os resultados de porcentagem mássica de destilado (%D) obtidos na destilação molecular do resíduo 400 °C+.

Tabela 4.7 – Dados do planejamento experimental estrela para o resíduo de petróleo ETA 400 °C+

Corridas	T _{DM} (°C)	Q(%)	%D (% m)
1	120,0	15	4,90
2	149,3	19	17,03
3	149,3	11	20,34
4	220,0	20	42,56
5	220,0	15	44,75
6	220,0	15	45,18
7	220,0	15	44,25
8	220,0	10	47,29
9	290,7	19	59,80
10	290,7	11	63,23
11	320,0	15	65,03

Nas corridas 5, 6 e 7 (pontos centrais), observa-se a que variável resposta praticamente não variou indicando que o equipamento apresentou grande estabilidade das variáveis do processo na condução dos experimentos.

A influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento experimental é exibida na Tabela 4.8. Ela evidencia os efeitos significativos que cada variável independente tem na variável resposta, o erro puro e o teste p.

Tabela 4.8 – Efeitos do planejamento experimental estrela para o resíduo ETA 400 °C+

	Efeitos	Erro Puro	P
Média	44,72	0,28	0,000036
T_{DM}	42,67	0,33	0,000059
Q	-3,55	0,35	0,009505
T_{DM}²	-9,70	0,38	0,001570

Pela Tabela 4.8 observa-se que, em média, o rendimento (%D) da destilação aumenta 42,67% quando a temperatura do evaporador passa do seu nível inferior (120 °C) para seu nível superior (320 °C). Para a vazão ocorre, em média, um decréscimo de 3,55% no rendimento quando se aumenta a vazão do nível mais baixo (10%) para o mais alto (20%).

Na Tabela 4.8, os efeitos de interação de temperatura com a vazão e de vazão quadrática não foram incluídos por não serem significativos ($p > 0,05$). A temperatura do evaporador tem efeito muito maior na variável resposta do que a vazão de alimentação. Isto pode ser comprovado no gráfico Pareto (Figura 4.5). O gráfico mostra que a temperatura do evaporador influencia tanto linear quanto quadraticamente a porcentagem mássica de destilado e apesar da contribuição linear ser muito maior que a contribuição quadrática. A vazão tem influência significativa na variável resposta, mas fica evidente a maior influência da temperatura do evaporador.

A Tabela 4.9, 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.

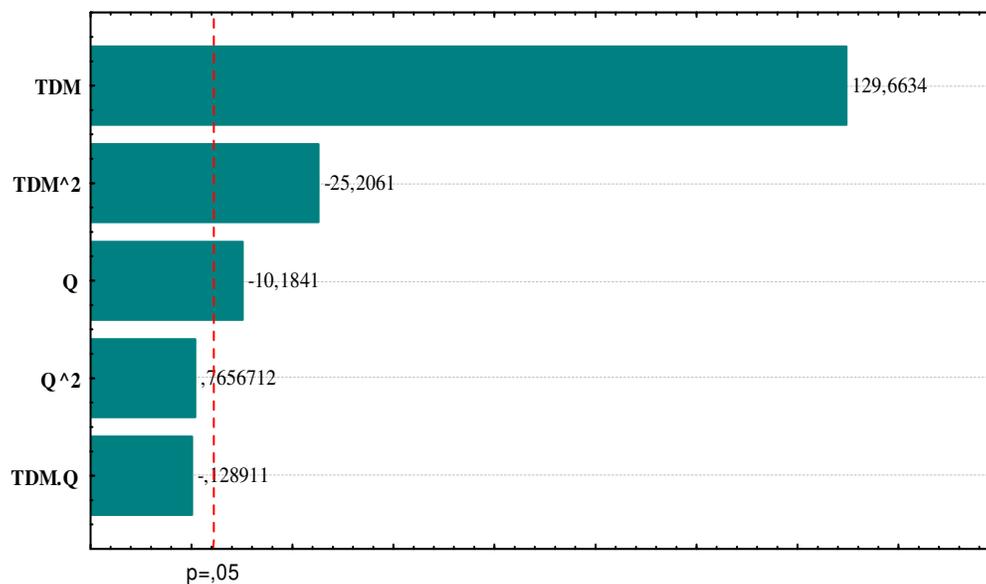


Figura 4.5 – Pareto das variáveis independentes estudadas para o resíduo ETA 400 °C+.

Tabela 4.9 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela para o resíduo ETA 400 °C+

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	3802,40	5	760,48
Resíduo	0,59	5	0,12
Falta de Ajuste	0,14	3	0,051
Erro Puro	0,43	2	0,22
Total	3802,99	10	380,30

$$\% \text{ variância explicada } \left(\frac{SQ_R}{SQ_T} \right) = 99,98\%$$

$$\% \text{ máxima de variação explicável } \left(\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \right) = 99,97\%$$

A porcentagem de variância explicável foi de 99,98%, o que significa que 99,98% da variância total é explicada pela regressão. Para os resíduos, apenas 0,02%. A porcentagem máxima de variação explicável mostra que 99,97% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,03%).

A razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_R) é mais de 1000 vezes maior que o tabelado ($F_{5,5}=5,05$). 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 pelo menos 3 vezes menor que o F tabelado ($F_{3,2}=19,16$) com seus respectivos graus de liberdade (BARROS NETO, 2003). Neste caso, MQ_{faj}/MQ_{ep} é aproximadamente 83 vezes menor que o F tabelado.

Desse modo valida-se estatisticamente o modelo produzido pelo planejamento fatorial de configuração axial para o resíduo de petróleo ETA 400 °C+. O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental, dentro da faixa operacional estudada, segue a Equação 4.3.

$$\%D = -59,81 + 0,73 \cdot T_{DM} - 0,75 \cdot Q - 0,001 \cdot T_{DM}^2 \quad (4.3)$$

onde %D, é a porcentagem mássica de destilado, adimensional, Q é a vazão de alimentação em % e T_{DM} é a temperatura do evaporador, em °C. Neste modelo devem ser utilizados os valores originais das variáveis independentes.

A Figura 4.6 exibe o diagrama de contorno obtido e nele verifica-se a conformação dos níveis no formato estrela. As curvas de nível desta figura mostram um comportamento praticamente linear ao longo de todo o diagrama de contorno e está de acordo com o modelo estatístico apresentado na Equação 4.3 onde o efeito quadrático da temperatura do evaporador é baixo. As curvas de nível aumentam a intensidade da variável resposta no sentido do aumento da temperatura do evaporador e da leve diminuição da vazão de alimentação. Porém, a influência da vazão de alimentação é muito menor do que a influência da temperatura do evaporador.

A influência da vazão de alimentação pode ter ocorrido devido à retenção de matéria-prima internamente no equipamento acarretando o não fechamento mássico no

processo. Com a implementação do sistema de balanças no destilador nacional este desvio poderá ser detectado e auxiliará na minimização do mesmo.

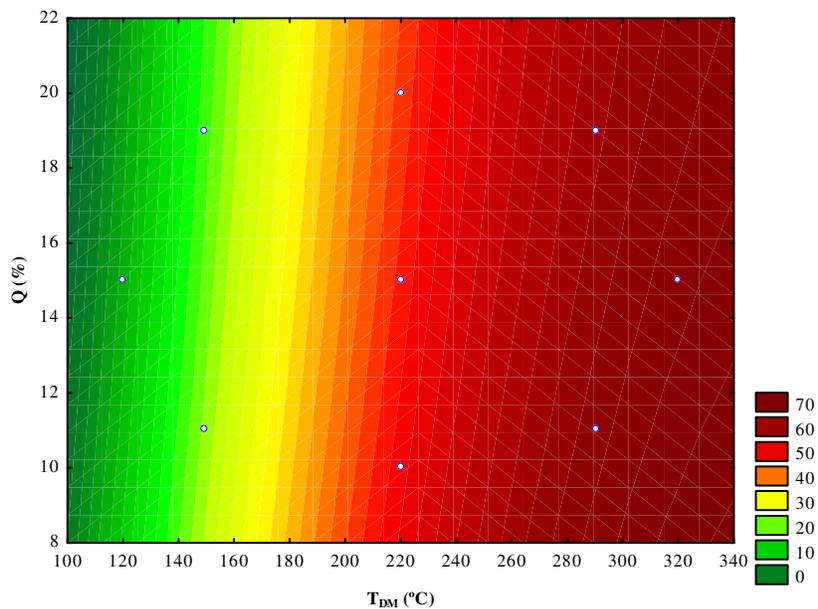


Figura 4.6 – Diagrama de contorno para o resíduo ETA 400 °C+.

4.2.3.2 – Planejamento Experimental para o Resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+

O resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+ foi processado no protótipo nacional de destilador molecular que forneceu, como resultado de cada corrida experimental, a porcentagem mássica de destilado que é mostrada na Tabela 4.10.

Na Tabela 4.10, observa-se que quando a vazão de alimentação variou de 10% até 20%, em uma mesma temperatura do evaporador de 240 °C ocorreu uma redução de apenas 2,77% no valor da porcentagem mássica de destilado. Já a temperatura do evaporador, considerando a sua variação de 160 °C até 320 °C, numa vazão de alimentação de 15%, elevou em 39,26% a porcentagem mássica de destilado. A partir dessa análise, percebe-se que a temperatura do evaporador influencia a porcentagem mássica de destilado em uma intensidade muito maior que a vazão de alimentação.

Tabela 4.10 – Dados do planejamento experimental estrela para o resíduo de petróleo
GAMMA+SIGMA 400 °C+

Corridas	T _{DM} (°C)	Q (%)	%D (% m)
1	160,0	15	19,67
2	183,4	19	26,79
3	183,4	11	29,73
4	240,0	20	44,01
5	240,0	15	43,74
6	240,0	15	46,35
7	240,0	15	45,42
8	240,0	10	46,78
9	296,6	19	57,13
10	296,6	11	56,49
11	320,0	15	58,93

A influência estatística das variáveis independentes dentro da faixa estudada no planejamento experimental é mostrada na Tabela 4.11. Esta exhibe os efeitos significativos que cada variável independente tem sobre a variável resposta, o erro puro e o teste p. Somente foram mostrados na tabela os efeitos significativos, ou seja, aqueles com $p < 0,05$.

O gráfico Pareto (Figura 4.7) mostra a magnitude dos efeitos estatisticamente significativos. Observa-se que a temperatura do evaporador linear e quadrática tem influência significativa na porcentagem mássica de destilado, porém é nítida a maior significância da temperatura linear. Para esta matéria-prima, dentro da faixa estudada, a vazão de alimentação não teve influência significativa na variável resposta.

Tabela 4.11 – Efeitos do planejamento experimental estrela para o resíduo
GAMMA+SIGMA 400 °C+

	Efeitos	Erro Puro	p
Média	45,15	0,76	0,000283
T_{DM}	28,16	0,94	0,001103
T_{DM}²	-5,80	1,09	0,033882

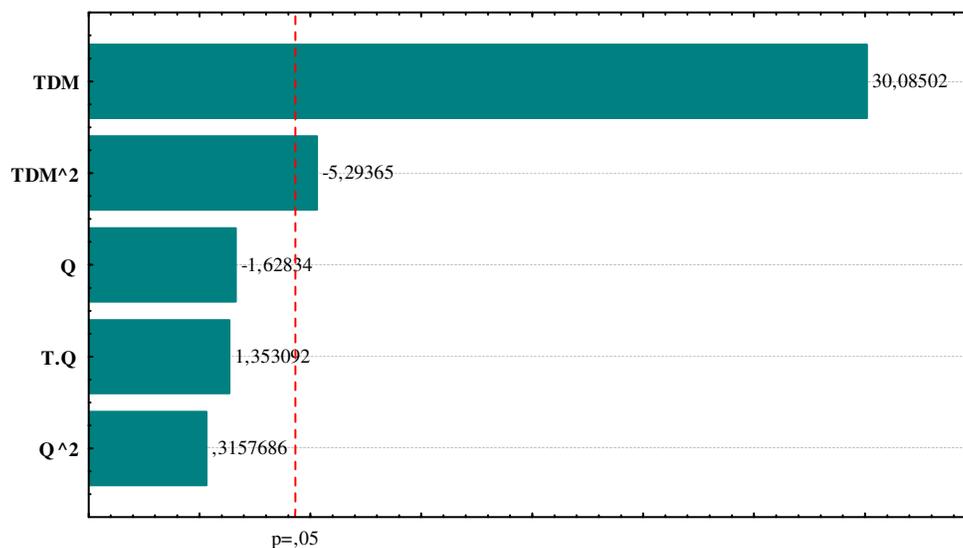


Figura 4.7 – Pareto das variáveis independentes estudadas para o resíduo
GAMMA+SIGMA 400 °C+.

A Tabela 4.12 fornece a análise de variância do planejamento em estudo onde a porcentagem de variância explicável foi de 99,74%, o que significa que 99,74% da variância total é explicada pela regressão. A porcentagem máxima de variação explicável mostra que 99,79% da variância total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento.

A razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_T) é aproximadamente 75 vezes maior que o tabelado ($F_{5,5}=5,05$). 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}), que deve ser pelo menos 3 vezes menor que o F tabelado ($F_{3,2}=19,16$), é mais de 100 vezes menor que o F tabelado.

Tabela 4.12 – Análise de variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+

Fonte de Variação	Soma Quadrática (SQ)	Graus de Liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	1642,62	5	328,52
Resíduo	4,34	5	0,87
Falta de Ajuste	0,84	3	0,28
Erro Puro	3,50	2	1,75
Total	1646,96	10	164,70

$$\% \text{ variância explicada } \left(\frac{SQ_R}{SQ_T} \right) = 99,74\%$$

$$\% \text{ máxima de variação explicável } \left(\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \right) = 99,79 \%$$

Com isso, pode-se afirmar a boa qualidade do modelo obtido para a previsão do rendimento da destilação. Assim, valida-se estatisticamente o modelo produzido pelo planejamento experimental de configuração axial para o resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+. O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional segue a Equação 4.4.

$$\%D = -49,47 + 0,62 \cdot T_{DM} - 0,0009 \cdot T_{DM}^2 \quad (4.4)$$

onde %D, é a porcentagem mássica de destilado, adimensional e T_{DM} é a temperatura do evaporador, em °C. Neste modelo devem ser utilizados os valores originais das variáveis independentes.

Como houve um bom ajuste do modelo aos dados operacionais, na faixa estudada, pôde ser gerado o diagrama de contorno, Figura 4.8. As curvas de nível desta figura apresentam comportamento quadrático muito baixo ao longo de todo o diagrama de contorno e está de acordo com o modelo estatístico apresentado na Equação 4.4. Na Figura 4.8 observa-se que a intensidade da variável resposta aumenta no sentido do aumento da temperatura do evaporador, mostrando a grande significância desta variável.

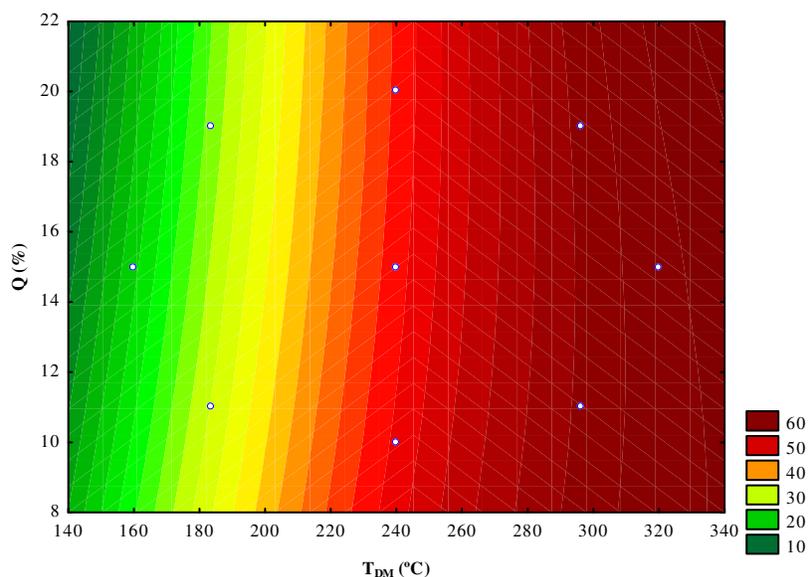


Figura 4.8 – Diagrama de contorno para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+.

Em relação aos experimentos realizados no protótipo nacional de destilador molecular, indicaram que o equipamento operou consistentemente e com alto controle das variáveis. Verificou-se uma grande estabilidade operacional na condução dos experimentos e facilidades operacionais comparadas ao equipamento importado. Estas facilidades incluem a coleta e pesagem das amostras, permitindo verificação do estabelecimento de regime; redução significativa de manutenção; rapidez na manutenção e implantação de

novos recursos no equipamento, algo difícil no equipamento importado. Como o equipamento possui aquecimento em todas as linhas, o entupimento das mesmas no trabalho com frações pesadas de petróleo é praticamente nulo. Uma comparação detalhada entre os destiladores moleculares de filme descendente importado e nacional é apresentada por LINÁN (2008).

O fato do processo no destilador nacional apresentar grande influência da temperatura do evaporador e mínima influência da vazão, nas condições operacionais estudadas, permite a utilização da correlação DESTMOL para obtenção dos pontos para extensão da curva PEV, pois a correlação é função apenas da temperatura do evaporador.

CAPÍTULO 5

EXTENSÃO DA CURVA PEV

Nesta etapa, foram construídas as extensões das curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) dos resíduos ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+, partindo-se dos resultados de temperatura do evaporador e porcentagem mássica de destilado obtidos por meio dos experimentos de destilação molecular.

5.1 – Resíduo de Petróleo ETA 400 °C+

De acordo com o que foi mostrado no Capítulo 4, na destilação molecular de resíduos de petróleo, a temperatura de evaporação influencia muito mais a porcentagem mássica de destilado do que a vazão de alimentação. Assim, para obter pontos para extensão da curva PEV, o protótipo nacional de destilador molecular foi utilizado variando-se somente a temperatura do evaporador.

A Tabela 5.1 mostra a porcentagem mássica de destilado (%D) obtida em cada ensaio do resíduo ETA 400 °C+ no destilador molecular nacional.

Tabela 5.1 – Dados da destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+

Ensaio	T_{DM} (°C)	%D (%m)
1	170	25,74
2	220	45,18
3	270	56,79
4	320	65,03

Os valores de T_{DM} foram convertidos em pontos de ebulição verdadeiros através da correlação DESTMOL, mostrada no capítulo 3 (Equação 3.1), e os valores de porcentagem mássica de destilado (%D) foram convertidos em porcentagem mássica de destilado acumulada (%D_{ac}).

A %D_{ac} é calculada através dos dados fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS para o resíduo de petróleo em estudo. Por exemplo, o resíduo de petróleo ETA na temperatura de 400 °C teve rendimento em massa acumulada de 33,7%, seguindo a norma ASTM D 2892. Logo, para conversão da porcentagem mássica de destilado da corrida 1 (25,74%) em porcentagem mássica de destilado acumulada, tem-se a seguinte equação (Equação 5.1):

$$\%D_{ac}(\text{ensaio1}) = [(100 - 33,7) \cdot 25,74]/100 + 33,7 \quad (5.1)$$

Portanto, no ensaio 1 obteve-se uma %D_{ac} de 50,77%. Para os outros ensaios a conversão é semelhante, mudando apenas o valor da porcentagem mássica de destilado obtida na Equação 5.1.

A Tabela 5.2 fornece os PEV e as %D_{ac}, convertidos para cada ensaio, que são utilizados para extensão da curva fornecida pelo CENPES/PETROBRAS para o resíduo ETA 400 °C+.

Tabela 5.2 – Dados para extensão da Curva PEV do resíduo ETA 400 °C+

Ensaio	PEV (°C)	%D _{ac} (%m)
1	510	50,77
2	545	63,65
3	595	71,35
4	662	76,81

Como pode ser visto na Tabela 5.2, conseguiu-se mais de 75% de porcentagem mássica de destilado acumulada para valores elevados de temperatura do evaporador. Os

dados desta tabela foram combinados com a curva PEV padrão do resíduo de petróleo ETA 400 °C+ para extensão da curva (Figura 5.1). A curva PEV padrão foi obtida pelo CENPES/PETROBRAS através das normas ASTM D 2892 e ASTM D 5236.

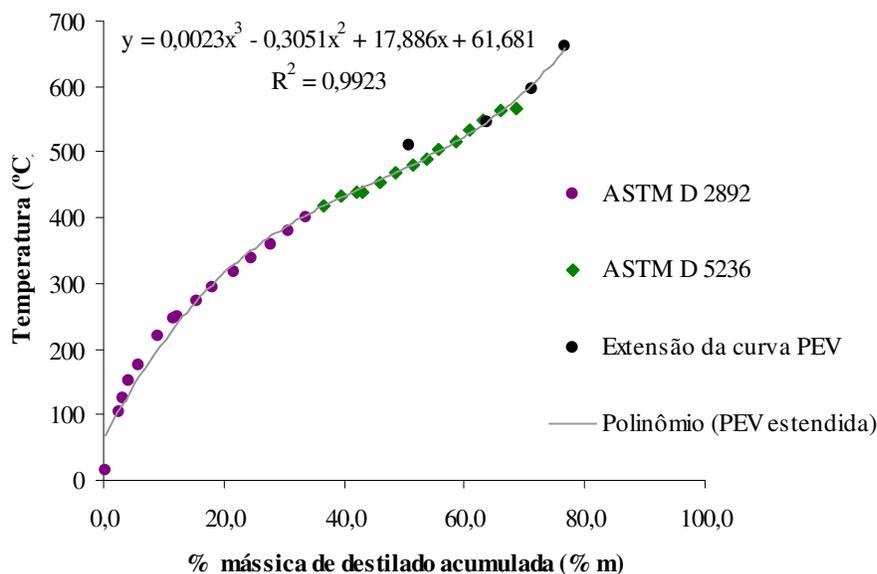


Figura 5.1 – Extensão da curva PEV para o resíduo ETA 400 °C+.

De acordo com BATISTELLA *et al.* (2005), a correlação para extensão da PEV é utilizada para temperaturas acima de 540 °C. Através da Figura 5.1, pode-se verificar que, para os primeiros pontos da extensão (abaixo de 540 °C), a correlação DESTMOL não é aplicável. Porém, para valores de temperatura atmosférica a partir de 540 °C até próximos a 700 °C, a curva apresentou coerência e continuidade com a padrão. A correlação proposta se mostrou bastante robusta para o resíduo em estudo, o que confirma a potencialidade do processo de destilação molecular e a consistência da metodologia adotada para a extensão da curva PEV.

O ganho em quantidade de destilado acumulado que se conseguiu obter adicionalmente utilizando o protótipo nacional de destilador molecular foi de aproximadamente 43% considerando PEV de 400 °C. Considerando o valor de PEV de 566 °C, onde o fornecedor (CENPES/PETROBRAS) já conseguiu obter cortes via ASTM D

5236, o ganho acumulado foi de 8,3%. Logo, através da destilação molecular, essa quantidade que era tratada como resíduo pode ser recuperada, aumentando o valor agregado desse petróleo e contribuindo com a redução do impacto ambiental.

5.2 – Resíduo de Petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+

A extensão da curva PEV para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+ segue o mesmo procedimento da extensão do resíduo ETA 400 °C+. A Tabela 5.3 mostra a porcentagem mássica de destilado obtida em cada corrida da destilação molecular considerando somente a variação da temperatura do evaporador.

Tabela 5.3 – Dados da destilação molecular do resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+

Ensaio	T _{DM} (°C)	%D _{ac} (%m)
1	160	19,67
2	183	28,62
3	210	35,65
4	240	46,35
5	260	48,99
6	290	54,90
7	300	56,77
8	320	58,93

Os valores de T_{DM} da Tabela 5.3 foram convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes através da correlação DESTMOL (Equação 5.1). Já o valor de porcentagem mássica de destilado de cada corrida foi convertido em porcentagem mássica de destilado acumulada (%D_{ac}) pela Equação 5.2. O resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA na temperatura de 400 °C teve rendimento em massa acumulada de 29,33 % seguindo a norma

ASTM D 2892. Logo para conversão da porcentagem mássica de destilado da corrida 1 (19,67 %) em porcentagem mássica de destilado acumulada, tem-se a seguinte equação:

$$%D_{ac}(ensaio1) = [(100 - 29,33) \cdot 19,67] / 100 + 29,33 \quad (5.2)$$

Portanto, no ensaio 1 obteve-se uma %D_{ac} de 43,20 %. Para os outros ensaios a conversão é semelhante, mudando apenas o valor % mássica de destilado na Equação 5.3.

A Tabela 5.4 fornece os PEV e as %D_{ac} convertidos para cada ensaio, que são utilizados para extensão da curva fornecida pelo CENPES/PETROBRAS para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+. Para este resíduo, a quantidade de destilado acumulada obtida, para a maior temperatura alcançada no destilador molecular, foi maior que 70%.

Tabela 5.4 – Dados para extensão da Curva PEV do resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+

Ensaio	PEV (°C)	%D _{ac} (%m)
1	504	43,20
2	518	49,54
3	537	54,51
4	563	62,07
5	584	63,93
6	620	68,12
7	633	69,43
8	662	70,96

Os dados da Tabela 5.4 foram combinados com a curva PEV padrão do resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+, obtida pelo CENPES/PETROBRAS pelas normas ASTM D 2892 e ASTM D 5236, para extensão da curva (Figura 5.2).

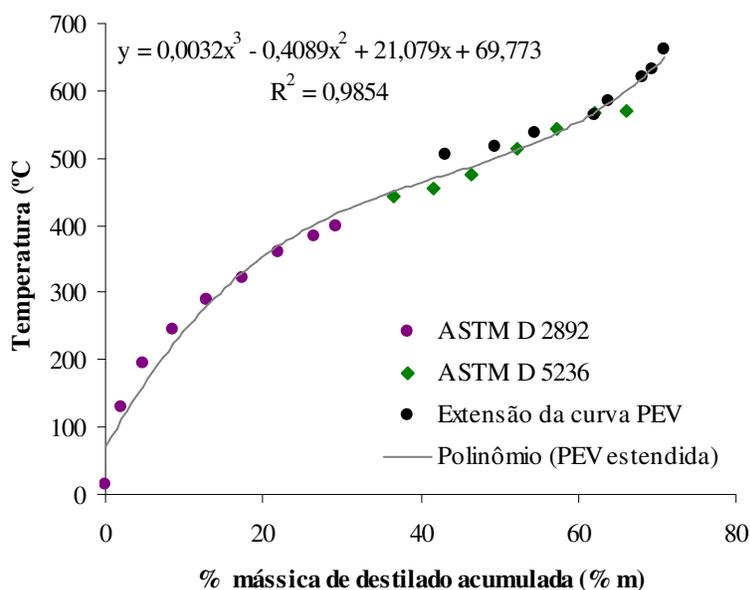


Figura 5.2 – Extensão da curva PEV para o resíduo GAMMA+SIGMA 400 °C+.

A Figura 5.2 mostra que, a partir de 540 °C, a extensão da curva PEV para o resíduo de petróleo GAMMA+SIGMA 400 °C+ tem uma boa continuidade com a curva PEV padrão, mostrando que a correlação DESTMOL apresenta bons ajustes para esse tipo de resíduo de petróleo.

Houve um ganho em porcentagem mássica de destilado acumulada em torno de 42% para o resíduo estudado, considerando PEV de 400 °C. Considerando o valor máximo de PEV e de porcentagem mássica acumulada, alcançado pelo CENPES/PETROBRAS via ASTM D 5236, o ganho acumulado foi de 4,8%.

O protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente se mostrou um equipamento adequado na obtenção dos pontos para extensão da curva PEV de maneira mais rápida que no equipamento importado, pois não se limita a um número fixo de corridas durante o experimento e possibilita que no mesmo dia possam ser realizados vários ensaios sem a “quebra” do vácuo, facilitando a rotina de trabalho. Devido ao alto grau de automação do equipamento, a operação é facilitada e os resultados confiáveis, pois é possível um maior controle das variáveis de processo.

CAPÍTULO 6

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CORTES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Nesse capítulo são apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas dos cortes (destilados) obtidos no destilador molecular nacional, partindo dos resíduos de petróleo ETA 400 °C+. Supõe-se que resultados são confiáveis, pois os mesmos foram realizados pelo CENPES/PETROBRAS. As análises realizadas foram: densidade, método SARA, análise elementar e destilação simulada.

6.1 – Densidade

A densidade relativa de cada corte foi determinada através do densímetro digital seguindo a ISO 12185. Mediu-se a densidade relativa a 20/4 °C, onde a temperatura da amostra está a 20 °C e a da água a 4 °C.

A Tabela 6.1 mostra os resultados de densidade dos cortes obtidos na destilação molecular do resíduo de petróleo ETA 400 °C+. Além da análise de densidade relativa, o CENPES/PETROBRAS forneceu a densidade em °API, uma medida comumente utilizada quando se trata de petróleo. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. -

Tabela 6.1 – Densidade dos cortes obtidos na destilação molecular do resíduo ETA 400°C+

Ensaio	Cortes (°C)	Densidade relativa (20/4 °C)	Densidade (°API)
1	400-510	0,9470	17,3
2	400-545	0,9501	16,8
3	400-595	0,9538	16,3
4	400-662	0,9565	15,8

A Tabela 6.1 mostra que ocorreu o aumento da densidade relativa e, conseqüentemente, a diminuição do grau API, à medida que se elevou a temperatura do destilador molecular. Este comportamento era esperado, pois, como foi mostrado em SANTOS (2005), o aumento da temperatura do destilador está associado a amostras cada vez mais pesadas.

6.2 – Método SARA

A Tabela 6.2 mostra as porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) dos cortes da destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+. A técnica utilizada pelo CENPES/PETROBRAS foi a cromatografia em camada fina e detecção por ionização em chama (TLC-FID) seguindo a norma ASTM D 4124 (2001).

Tabela 6.2 – Classificação dos cortes, em %m/m, do resíduo ETA 400 °C+ através do método SARA

Ensaio	Cortes (°C)	Saturados (%m/m)	Aromáticos (%m/m)	Resinas (%m/m)	Asfaltenos (%m/m)
1	400-510	42	48	8,1	1,7
2	400-545	39	51	8,6	1,0
3	400-595	35	54	9,8	1,2
4	400-662	33	53	12	1,3

Através da Tabela 6.2, percebe-se que os cortes estudados possuem maior concentração de compostos aromáticos e saturados. O aumento da temperatura dos cortes obtidos no destilador molecular apresenta resultados de porcentagem das classes de compostos coerentes. Como se pode observar, a porcentagem de saturados diminui conforme o aumento da temperatura do evaporador, o que significa que os compostos saturados leves saem na sua maioria na primeira destilação, permanecendo na amostra os

saturados de cadeias maiores para serem extraídos a temperaturas maiores. Conseqüentemente, os aromáticos, resinas e asfaltenos, por serem compostos mais pesados, precisam de maiores temperaturas para extrair maiores porcentagens. Isto pode ser observado na Tabela 6.2, onde houve um aumento na porcentagem desses componentes conforme se aumentou a temperatura do evaporador. Para o ensaio 1, a porcentagem de asfaltenos teve um desvio que, por ser pontual, pode ser explicado por um erro experimental, já que para os outros compostos isto não ocorre.

6.3 – Análise Elementar

A análise elementar permitiu a determinação da quantidade (em porcentagem) de hidrogênio (H), carbono (C) e nitrogênio (N) presentes nos cortes obtidos no destilador molecular nacional. Com esses resultados, foi possível determinar as respectivas razões hidrogênio/carbono (H/C) para cada uma dessas amostras. 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. A Tabela 6.3 apresenta os resultados da análise elementar dos cortes estudados.

Tabela 6.3 – Análise elementar dos cortes obtidos na destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+

Ensaio	Cortes (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	H/C
1	400-510	86,5	11,9	0,4	0,1376
2	400-545	86,5	11,9	0,4	0,1376
3	400-595	86,3	11,8	0,5	0,1367
4	400-662	86,1	11,7	0,5	0,1359

De acordo com os resultados, observa-se que os cortes são constituídos por cadeias de carbono complexas, pois a razão H/C está em torno 0,13, o que representa um alto grau de aromaticidade das amostras.

6.4 – Destilação Simulada (SIMDIS)

Os cortes (destilados) obtidos no destilador molecular para o resíduo ETA 400 °C+ foram submetidos à destilação simulada por HT-750 que gerou a curva de porcentagem 0mássica de destilado em função da temperatura de ebulição verdadeira. A curva obtida em cada corte foi sobreposta à curva PEV experimental que possibilitou verificar se os pontos obtidos experimentalmente são coincidentes ou não e se houve "arraste" de produtos fora das faixas de ponto de ebulição verdadeiros.

As Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam os dados do SIMDIS de cada corte, encontrados pelo CENPES/PETROBRAS, juntamente com a curva PEV obtida experimentalmente.

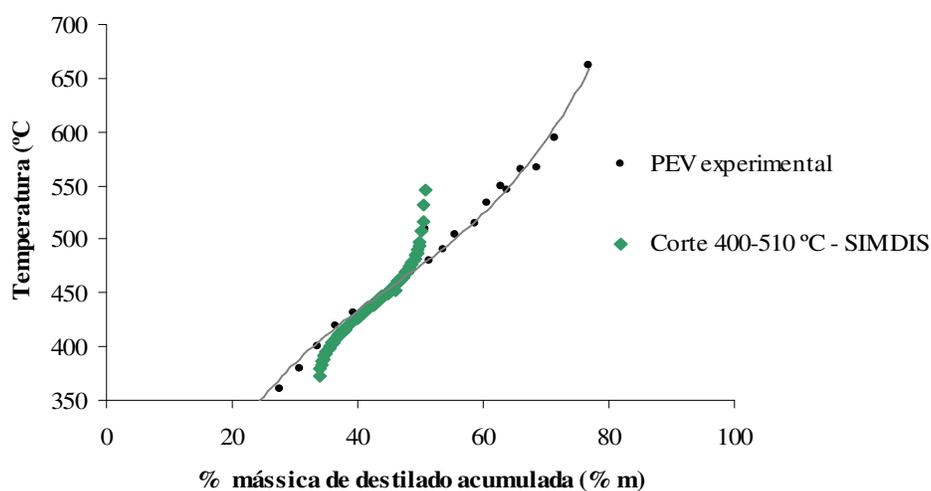


Figura 6.1 – SIMDIS do corte 400 – 510 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.

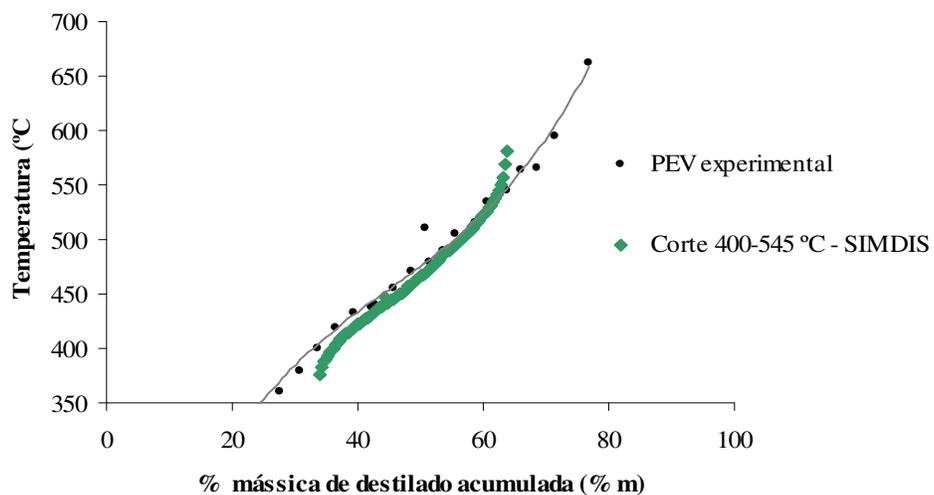


Figura 6.2 – SIMDIS do corte 400 – 545 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.

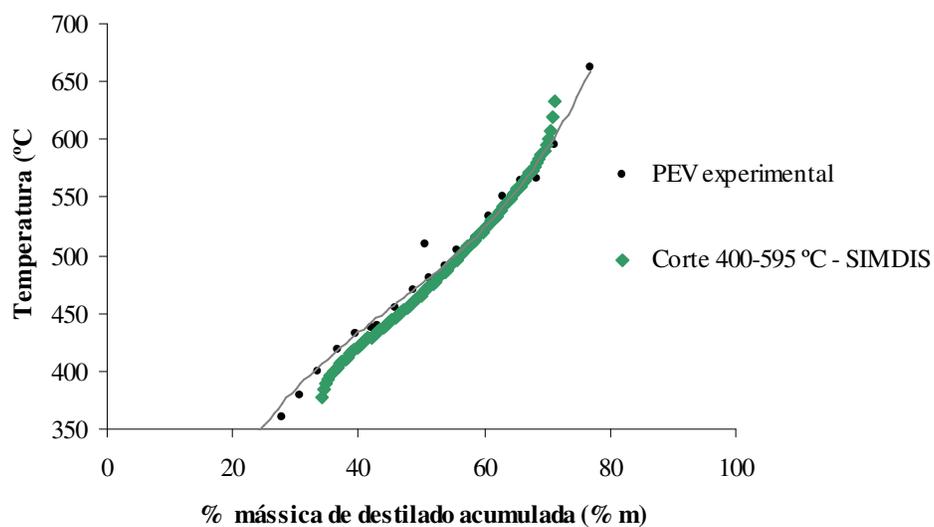


Figura 6.3 – SIMDIS do corte 400 – 595 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.

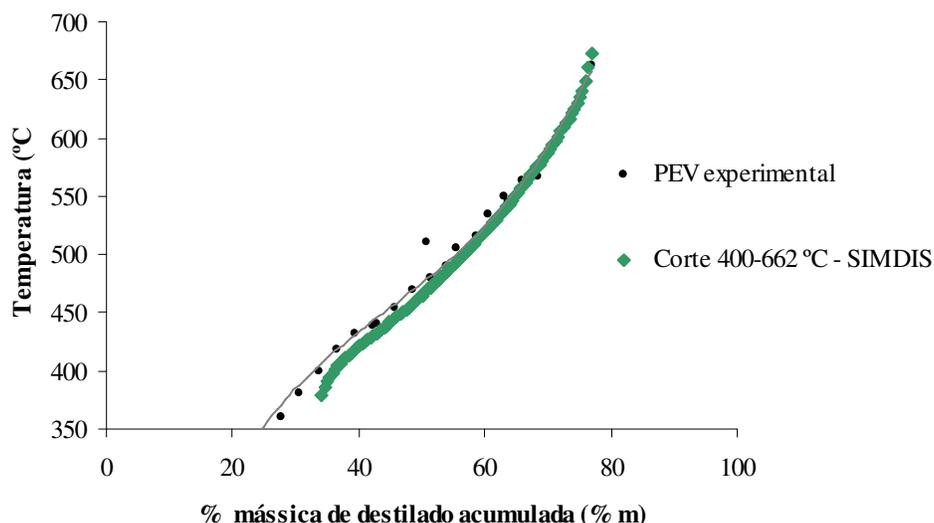


Figura 6.4 – SIMDIS do corte 400 – 662 °C e curva PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+.

Através das figuras percebe-se que há uma boa sobreposição entre cortes da destilação simulada e PEV experimental do resíduo ETA 400 °C+. Na Figura 6.1, referente à destilação com temperatura mais baixa (510 °C), observa-se que houve um maior "arraste" de produtos mais leves e mais pesados entre as faixas de temperatura de ebulição verdadeiras estabelecidas. Isto indica que o resíduo não está sendo totalmente destilado nesta condição. Já para temperaturas superiores (Figuras 6.2-6.4), a curva experimental se ajusta melhor à curva PEV padrão, mostrando uma destilação mais eficiente.

Pela sobreposição dos dados da destilação simulada sobre os pontos experimentais da curva PEV, pode-se dizer que a separação dos cortes através do processo de destilação molecular mostrou-se eficaz, o que comprova que a metodologia desenvolvida possui êxito quando se trabalha com petróleos pesados.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os experimentos realizados no destilador molecular importado permitiram o desenvolvimento de habilidades operacionais com o processo de destilação molecular. Assim, foi possível iniciar os experimentos no protótipo nacional com mais rapidez, facilidade, e precisão.

Com a utilização de óleo lubrificante no protótipo nacional de destilador molecular foi possível familiarizar-se com o processo de destilação neste equipamento e com as funções de cada sistema que o compõe. Os experimentos com óleos lubrificantes através de técnicas estatísticas permitiram discriminar as variáveis que mais influenciam a variável resposta. A variável que mais influencia significativamente a porcentagem mássica de destilado foi a temperatura do evaporador.

Na condução dos planejamentos experimentais com os resíduos de petróleo ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ no destilador molecular nacional verificou-se que a temperatura do evaporador influenciou muito mais a porcentagem mássica de destilado do que a vazão de alimentação. Ainda, os resultados do planejamento experimental permitiram a obtenção de modelos estatísticos que representam o processo de destilação molecular para os resíduos estudados de forma bastante satisfatória.

A metodologia do processo de destilação molecular utilizando a correlação DESTMOL é eficaz na extensão da curva PEV dos resíduos de petróleos estudados, já que os pontos apresentaram boa continuidade e uma tendência assintótica. A extensão da curva PEV proporcionou ganhos em termos de destilado em massa acumulado. Para os resíduos ETA 400 °C+ e GAMMA+SIGMA 400 °C+ o ganho foi de 8,3% e 4,8%, respectivamente. São considerados ganhos significativos, pois se tratam de resíduos pesados de petróleos nacionais e, industrialmente, não existe ainda essa tecnologia para separar derivados de petróleo acima de 565 °C.

A caracterização dos cortes obtidos na destilação molecular do resíduo ETA 400 °C+ mostrou que o equipamento utilizado é apropriado para trabalhos com petróleos pesados. Conforme se aumenta a temperatura do evaporador, ocorre um aumento na densidade relativa e, conseqüentemente, uma diminuição no °API de cada corte. Também, o aumento na temperatura do evaporador proporciona em cada corte a concentração de aromáticos, resinas e asfaltenos e a diminuição da porcentagem de saturados. A análise elementar mostrou que as amostras possuem alto grau de aromaticidade, o que está de acordo com o esperado devido à complexidade das amostras.

A curva gerada pelo SIMDIS de cada corte mostrou uma boa aproximação da curva PEV experimental, podendo-se validar os dados obtidos no protótipo nacional para extensão da curva PEV.

O protótipo nacional de destilador molecular apresentou grande estabilidade operacional no decorrer dos experimentos. A unidade piloto vem superando a unidade comercial importada em relação às facilidades operacionais na condução dos experimentos e à redução significativa de manutenção além de ser uma inovação tecnológica nacional de extrema importância para o mercado alvo (petroquímica). A operação, sendo quase que totalmente automática, proporciona alto grau de confiabilidade nos resultados.

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. Para complementar, deve ser realizado um aprofundamento na caracterização dos cortes e resíduos provenientes do protótipo nacional de destilador molecular para avaliar a qualidade e aplicação dos mesmos.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBOUDWAREJ, H., FELIX, J., TAYLOR, S. Highlighting Heavy Oil, Oilfield Review p.34-53, Jun. 2006. Disponível em: <http://www.slb.com>. Acesso em agosto de 2007.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 4124-01: Standard test methods for separation of asphalt into four fractions. USA, 2001.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. (a) ASTM D 2892: Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column). Annual Handbook of ASTM Standards, v. 05.01, 1999, (b) ASTM D 5236: Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). Annual Handbook of ASTM Standards, v. 05.01, 1999.

ASTM STANDARDS ON CHROMATOGRAPHY, American Society for Testing and Materials, Mars, Pennsylvania, D-2887 p. 216, D-3710 p. 441, D-5307 p. 564, Proposed Test Method for Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography p. 771, Proposed Test Method for Carbon Number Distribution of Paraffin Wax by Gas Chromatography p.778, Proposed Test Method for Carbon Number Distribution of Crude Petroleum, p. 790; USA, 1983.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2nd. ed. Campinas - SP: Editora UNICAMP, 2003.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora UNICAMP, 2^a Edição, Campinas, 1996.

BATISTELLA, C. B., SBAITE, P., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., WINTER, A., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R. Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation. 2º Congresso Mercosul de Engenharia Química & 4º Congresso Mercosul De Engenharia E Processos (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brasil, 2005.

BATISTELLA C. B., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R.. Rigorous Modeling and Simulation of Molecular Distillations: Development of a Simulator under Conditions Non Ideality of the Vapor Phase. Computers & Chemical Engineering, v. 24, p1309-1315, 2000.

BATISTELLA, C. B., MORAES, E.B., WOLF MACIEL, M. R. Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills Using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations. Computers & Chemical Engineering, p.767-770, 1999.

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

BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R.. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation. *Comput. Chem. Eng.*, v. 22, p53-60, suppl. S, 1998.

BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R. **(a)** Comparing Centrifugal Molecular Still Using Reflux and Cascade. The First European Congress on Chemical Engineering, Florença, Itália, Maio 4-7, 1997; **(b)** Obtenção de Beta-Carotenos a Partir do Óleo de Palma através da Destilação Molecular. 1^o Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur, 1-4 Setembro, Bahia Blanca, Argentina, 1997.

BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R. **(a)** Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., p. S19-S24, 1996; **(b)** Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. 6th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, May 26-29, Atenas, Grécia, 1996; **(c)** Application of Molecular Distillation on the Fine Chemical Separations. 12th International Congress of Chemical and Process Engineering, August 25-30, Praga, República Tcheca, 1996.

BATISTELLA, C. B. Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação (Mestrado).

BHANDARKAR, M. e FERRON, J. R. Simulation of Rarefied Vapor Flows. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, p. 998-1007, 1991.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. *Statistic for experimenters: An Introduction to Desing, Data Analysis And Model Building*. Wiley. New York, 1978.

BRONSTED, J. N. e HEVESY, G. The Separation of the Isotopes of Mercury. *Nature*, vol. 56, p. 114, 1920.

BURCH, C. R. Oils, Greases and High Vacuum. *Nature*, v. 72, p. 729, 1928.

CAMPOS, R.J., LITWINENKO, J. W., MARANGONI, A.G. Fractionation of Milk Fat by Short-Path Distillation. *Journal of Dairy Science*, v. 86, p. 735 – 745, 2003.

CVENGROS, J., LUTISAN, J., MICOV, M., Feed Temperature Influence on the Efficiency of a Molecular Evaporator, *Chemical Engineering Journal*, v.78, p.61-67, 2000.

FARAH, M. A. Apostila de Caracterização de Petróleo e seus Produtos. Programa de Trainees PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

FARIA, F. R. D. Caracterização de Petróleos: Influência do Número de Componentes no Cálculo de Processos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química - Rio de Janeiro, 2003. Dissertação (Mestrado).

FERREIRA, A. A. e NETO, F. R. A. A Destilação Simulada na Indústria do Petróleo. *Química Nova*, v.28, no. 3, p. 478-482, 2005.

FERRON, J. R. Evaporation and Condensation of Mixture under Rarefied Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 25, p. 594-602, 1986.

FREGOLENTE, L. V. Obtenção de Monoglicérides de Alta Concentração Através do Processo de Destilação Molecular. LDPS, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006. Dissertação (Mestrado).

FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 82, n. 9, p. 673 – 678, 2005.

HELM, R. V. e 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. High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chemical Review.*, 34, p. 51-106, 1943.

HICKMAN, K.C.D. Identification of Vitamins by Molecular Distillation. *Nature*, v. 88, p. 881-882, 1936.

HIROTA, Y., NAGAO T., WATANABE, Y., SUENAGA, M. NAKAI, S., KITANO, M., SUGIHARA, A., SHIMADA, Y. Purification of Steryl Esters from Soybean Oil Deodorizer Distillate. *Journal of American Oil Chemists Society*, v.80, n. 4, p. 341 – 346, 2003.

HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. The Applications of Molecular Distillation. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971.

KAWALA, Z. e STEPHAN, K., Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus. *Chemical Engineering and Technology*, v. 12, p. 406-413, 1989.

KAWALA, Z., A Dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns. *International Chemical Engineering*, v. 14, p. 536-543, 1974.

LANGMUIR, I. The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Physical Review*, v. 2 (5), p. 329-342, 1913.

LINÃN, L. Z. Determinação Experimental de Curvas de Destilação de Petróleos Nacionais – PEVs, Cálculo da Curva Estendida e Simulação do Processo de Destilação Molecular. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Tese (Doutorado) em andamento, Documento Interno.

LOEB, L. B. *The Kinetic Theory of Gases*. 3rd edition. MacGraw-Hill, New York, 1961.

LOPES, M. S. Caracterização das Correntes do Processo de Destilação Molecular Aplicado a Frações Pesadas de Petróleo e Desenvolvimento de Correlações da Curva PEV. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Dissertação (Mestrado).

LOPES, M. S., WINTER, A., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R., MEDINA, L. Análise Estatística das Frações Pesadas de Petróleo Processadas Através da Destilação Molecular. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, Brasil, Outubro de 2007.

LUTISAN, J., CVENGROS, J., MICOV, M., Heat and Mass Transfer in Evaporating Film of a Molecular Evaporator. *Chemical Engineering Journal*, v. 85, p. 225-234, 2002.

LUTISAN, J, MICOV, M., CVENGROS J., The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation, *Separation Science and Technology*, v. 33 (1), p. 83-96, 1998.

LUTISAN, J. E CVENGROS, J., Effect of Inert-Gas Pressure on the Molecular Distillation Process, *Separation Science and Technology*, v. 30 (17), p. 3375-3389, 1995.

MAA, J. R. E TSAY, S. Y. The Separation Efficiency of the Molecular Distillation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 10, pp. 472-477, 1973.

MARTINELLO, M. A., MOLINA, F., PRAMPARO, M. Purification of Crude Monoglycerides by Two Stages Molecular Distillation. *Anais do 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, 14 – 18/08/2005, Village das Pedras, Rio de Janeiro, 2005.

MARTINS, P. F. Estudos e Experimentos para Concentração de Tocoferóis e Fitoesteróis por Meio da Destilação Molecular. *Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP*, 2006. Tese (Doutorado).

MARTINS, P. F. Implantação das Metodologias De Caracterização e Estudo da Remoção de Ácidos Graxos Livres dos Destilados Desodorizados de Óleos Vegetais por Meio da Destilação Molecular. *Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas*, 2005. Dissertação (Mestrado).

MYERS VACUUM. Disponível em <<http://www.myers-vacuum.com/stillaps.shtml>>
Acesso em Março de 2007.

NIEUWOUDT, I., CRAUSE, C., RAND, M. Oligomer Fractionation with Supercritical Fluids. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 24, p. 47 – 55, 2002.

OBREGÓN VARA, R. M. Hidrodinâmica do Escoamento Bifásico Óleo Pesado-Água em Tubo Horizontal. Universidade Estadual de Campinas, 2001. Dissertação (Mestrado).

PASQUINI, C., BUENO, A. F. Characterization of Petroleum Using Near-Infrared Spectroscopy: Quantitative Modeling for the True Boiling Point Curve and Specific Gravity. *Fuel*, v. 86, p. 1927-1934, 2007.

PERRY, R. H. e CHILTON, C. H. Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

ROCHA, R. S. Determinação Experimental de Correntes do Processo de Destilação Molecular de Resíduos de Petróleo e Extensão da Curva PEV. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Dissertação (Mestrado).

RODRIGUES, M. I. e LEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 1ªEd. Casa do Pão. Campinas, 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.

RUCKENSTEIN, E., HASSINK, W.J., GOURISANKAR, S. M. The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation of Ideal Binary Liquid Mixtures. *Separation Science and Technology*, vol. 18, pp. 523-545, 1983.

SALAZAR, R. K, BLOHM, N., MOLINA, R. Asphaltene Deposition: Experience in Deep Production Wells, Boqueron Field, Northeastern Venezuela. *International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition, IS COP*, 168-179, 1995.

SANTOS, P. S. D., Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP*, 2005. Tese (Doutorado).

SBAITE, P., BATISTELLA, C. B., WINTER, A., VASCONCELOS, C. J. G., MACIEL, M. R. W., MACIEL, R., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R. Evaluation of Atmospheric and Vacuum Residues Using Molecular Distillation and Optimization. *Petroleum Science and Technology*, vol. 24(3-4), pp. 275-283, 2006

SBAITE, P. BATISTELLA, C. B., WINTER, A., VASCONCELOS, C. J. G., MACIEL, M. R. W., MACIEL, R., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R. True Boiling Point Curve of Heavy Petroleum Fractions Through Molecular Distillation. *7th Italian Conference on Chemical Engineering (ICHEAP 7)*. Giardini di Naxos, Taormina, Italy, 2005.

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

SOARES, L. S. Investigação da Possível Incorporação de Biomarcadores de Betumes por Óleos em Vias de Migração. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 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.

TISSOT, B. P. e WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence : A New Approach to Oil and Gas Exploration* – Editor : Springer-Verlog , Berlin, Heidelberg, 1978.

TORRES, E. B. M. Estudo dos Processos de Destilação Molecular para a Obtenção de Alfa-Tocoferol (Vitamina E) e de Extração Supercrítica para a Obtenção de Alfa-Tocoferol e de Beta-Caroteno (Pro Vitamina A). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Tese (Doutorado).

WINTER, A. Caracterização de Frações Ultra Pesadas de Petróleo Nacional por Meio do Processo de Destilação Molecular. Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Dissertação (Mestrado).

WINTER, A. BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L. C. Characterizing a Brazilian Petroleum Residue by Molecular

Distillation Process. Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 2007.

WINTER, A., LINÁN, L., BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R. W., FILHO, R. M., MEDINA, L. Split Fraction of Basic Lubricant Oils by Falling Film Molecular Distiller. 17th International Congress Of Chemical And Process Engineering, Prague - Czech Republic, p.27-31, august 2006.

WINTER, A., SBAITE, P., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R., MEDINA, L., GOMES, A., KUNERT, R., MATHIAS LEITE, L. F., PONTES BITTENCOURT, C. Caracterização de Correntes de Resíduos Pesados de Petróleos Obtidas pelo Processo de Destilação Molecular. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador – BA, Brasil, 2005.

XU, X., JACOBSEN, C., NIELSEN, N. S., HEINRICH, M. T., ZHOU, D. Purification and Deodorization of Structured Lipids by Short Path Distillation. European Journal of Lipid Science, 104, 745 – 755, 2002.

XUBIN, Z., CHUNJIAN, X., MING, Z. Modeling of Falling Film Molecular Distillatory. Separation and Science Technology, v. 40, p. 1371 – 1386, 2005.

YANG, G. e WANG, R. A. The Supercritical Fluid Extractive Fractionation and The Characterization of Heavy Oils and Petroleum Residua. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 22, p. 47-52, 1999.