



UNICAMP

**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos**

***Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo
obtidas da destilação molecular e definição das propriedades
físico-químicas para a modelagem deste processo***

Julie Andrea Ballesteros Hernández

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

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Maio de 2009

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

B212e Ballesteros Hernández, Julie Andrea
Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo. / Julie Andrea Ballesteros Hernández. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

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

Título em Inglês: Study and characterization of heavy oil fractions obtained from molecular distillation and definition of physicochemical properties for the modeling of this process.

Palavras-chave em Inglês: Molecular Distillation, Petroleum, Residues Oils

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

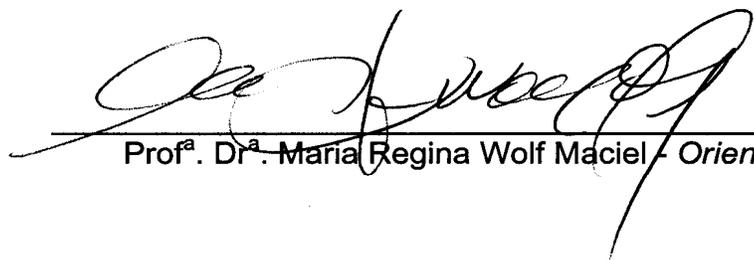
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Luiz Felipe Mendes de Moura, César Benedito Batistella

Data da defesa: 27/05/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Julie Andrea Ballesteros e aprovada em 27 de maio de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel - *Orientadora*

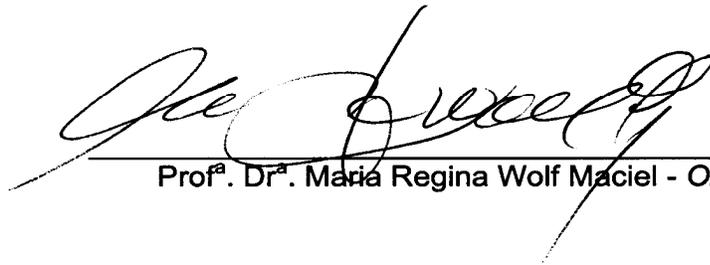


Prof. Dr. Luiz Felipe Mendes de Moura



Prof. Dr. César Benedito Batistella

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



Prof.^a Dr.^a Maria Regina Wolf Maciel - *Orientadora*

Dedicatória

.....
*Á minha mãe por ser a força que me motiva a continuar lutando por meus sonhos e que,
apesar de não estar presente fisicamente na minha vida, sempre vai estar no meu coração*
.....

Agradecimentos

A meu pai Juan, minha irmã Johanna e ao mais novo membro da família, meu sobrinho Said, pelo apoio, carinho, incentivo e principalmente por respeitar e acreditar em meus projetos e sonhos.

Ao meu namorado Christian, que apesar de ter chegado ao final do meu mestrado, me ensinou a ver as coisas de um outro ponto de vista e me apresentou um “novo mundo” apesar de morar no velho continente.

À Prof.^a Dr.^a Maria Regina Wolf Maciel e ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pela orientação, conhecimento transmitido, amizade e oportunidade de desenvolvimento intelectual.

À Dra. Paula Sbaite, ao Dr. Cesar Batistella e ao Dr. Luiz Felipe Mendez de Moura pelo conhecimento transmitido e por aceitarem participar da minha banca de qualificação e/ou da defesa. Obrigada pela leitura cuidadosa e pelas sugestões de enorme valor para a finalização deste trabalho. À Paula ainda agradeço pela grande amizade oferecida e por me escutar e sempre ter uma mão de apoio para me oferecer.

Aos meus amigos e colegas dos laboratórios LDPS e LOPCA, Viktor, Lamia, Alexandra, Erica, Rodrigo, professores e funcionários da UNICAMP e demais pessoas que de alguma maneira contribuíram e apoiaram a realização deste trabalho.

A todos meus amigos colombianos e estrangeiros pelas conversas, as festas latinas e os bons momentos que compartilharam comigo.

Às minhas amigas e companheiras de casa que sempre me apoiaram e estiveram presentes nos momentos difíceis, principalmente minha irmã brasileira Aline.

À PETROBRAS e FAPESP pela oportunidade e o apoio financeiro.

.....
É preciso ter o caos dentro de si para dar brilho a uma estrela

Friedrich Nietzsche

.....

RESUMO

A realidade brasileira contempla a presença de óleos pesados e a demanda por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando. Assim, as refinarias tendem a converter uma parte de seus resíduos em frações leves. No caso do petróleo brasileiro, a diferença na quantidade e na qualidade dos resíduos da coluna de vácuo requer desenvolvimento no sentido de agregar valor a eles e também atender à citada demanda. Uma caracterização mais detalhada destes materiais é, então, necessária e também importante para se definir rotas otimizadas de processamento. A presente dissertação tem como objetivo contribuir com o desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização de frações pesadas e ultrapesadas de petróleos nacionais por meio da determinação e estimativa de algumas propriedades físico-químicas do petróleo fundamentais, ainda, para o desenvolvimento da modelagem do processo de destilação molecular, processo que foi usado para a geração de cortes e resíduos. Neste contexto, foram realizados experimentos no destilador molecular com resíduos pesados de um petróleo brasileiro a diferentes temperaturas, as quais foram aumentadas sistematicamente. Os cortes e os resíduos obtidos na destilação foram coletados, quantificados e caracterizados para ambas as correntes do destilador. Com os resultados dos experimentos foi possível determinar a curva de pontos de ebulição verdadeiros e proceder com sua extensão até valores próximos a 700°C utilizando a correlação DESTMOL e contribuir na modelagem e simulação do processo de destilação molecular por meio da determinação ou estimativa de propriedades físico-químicas como a densidade, a massa molar, o calor específico, a entalpia, a viscosidade, a condutividade térmica e as propriedades críticas.

Palavras chave: *Destilação Molecular, Caracterização de Petróleo, Petróleo, Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro, Resíduos de Petróleo.*

ABSTRACT

The Brazilian reality includes the presence of heavy oil and the demand for lighter products in the oil industry is increasing. Thus, refineries tend to convert a portion of their residues in light fractions. In the case of Brazilian oil, the difference in the quantity and quality of residues of the vacuum column requires development to add value to them and also to meet the demand. A detailed characterization is necessary and important before setting optimized routes for processing. This dissertation aims to contribute with the development of a methodology for the characterization of heavy fractions of national petroleum through the determination and estimation of some physicochemical properties of petroleum fundamental, still, for the development of the modeling of the molecular distillation, a process that was used for generation of cuts and residues. In this context, experiments were performed in a molecular distiller with heavy fractions of a Brazilian oil at different temperatures, which were increased systematically. The cuts and the residues obtained in the distillation were collected, quantified and characterized for both distiller streams. With the experimental results, the true boiling point curves were determined using the DESTMOL correlation, along with the extension of the curve to values close to 700°C. These results contributed to the modeling and simulation of the molecular distillation process by the determination or estimation of physicochemical properties as density, molar mass, specific heat, enthalpy, viscosity, thermal conductivity and critical properties.

Keywords: *Molecular Distillation, Characterization of oil, Oil, True Boiling Point Curve, Residues Oils.*

Sumário

<i>RESUMO</i>	<i>VII</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>VIII</i>
<i>SUMÁRIO</i>	<i>IX</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>XII</i>
<i>ÍNDICE DE TABELAS</i>	<i>XVIII</i>
<i>NOMENCLATURA</i>	<i>XXII</i>
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 Petróleo.....	7
2.1.1 Petróleo pesado e ultrapesado.....	13
2.1.2 Reservas e produção de petróleo não convencional.....	15
2.2 Óleos Lubrificantes.....	18
2.3 A Curva PEV	19
2.4 O Processo de Destilação Molecular	23
2.4.1 Fundamentos do Processo de Destilação Molecular.....	25
2.5 Planejamento de Experimentos	28
2.5.1 Óleos Lubrificantes	29
3 Materiais e Métodos.....	31
3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente (DMFD)	33
3.1.1 Equipamento de DMFD	33
3.1.2 O Processo de Destilação Molecular de Filme Descendente	37
3.2 Destilador Molecular Centrífugo (DMC)	40
3.2.1 O Equipamento no DMC.....	40
3.2.2 O Processo de Destilação Molecular Centrífugo.	42
3.3 Extensão da Curva PEV.....	43
3.4 Planejamento de Experimentos	44

3.4.1	Destilador Molecular de Filme Descendente	46
3.4.2	Destilador Molecular Centrífugo	48
3.5	Caracterização dos óleos lubrificantes.....	48
3.5.1	Viscosidade	48
3.5.2	Análise de Cor	51
3.6	Caracterização do Petróleo.....	52
3.6.1	Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês Differential Scanning Calorimetric (DSC)	52
3.6.2	Osmometria de pressão de vapor (VPO).....	57
3.6.3	Determinação da densidade e da viscosidade dos destilados.	61
3.6.4	Estimativa da condutividade térmica.	64
3.6.5	Estimativa das propriedades críticas.	65
4	Planejamentos Fatoriais.....	67
4.1	Planejamentos Experimentais – Óleos Lubrificantes	68
4.1.1	Destilador Molecular de Filme Descendente	68
4.1.1.1	Óleo Lubrificante X.....	70
4.1.1.2	Óleo Lubrificante Y.....	75
4.1.2	Destilador Molecular Centrífugo	80
4.1.2.1	Óleo Lubrificante W.....	80
4.1.2.2	Óleo Lubrificante Z.....	84
4.2	Planejamento Experimental – Petróleo Gamma, RAT 400°C.	88
4.2.1	Análise da influência da temperatura de alimentação (T_0), a temperatura do evaporador (T_{evap}), e a vazão (m_0) no fluxo \dot{D} (Kg/h) e na porcentagem de destilado (%D)	89
4.3	Conclusões	96
5	Análise e caracterização das Amostras de Lubrificantes.	99
5.1	Viscosidade Cinemática.....	99
5.1.1	Óleo Lubrificante Z	99
5.2	Cor	101

5.2.1	Óleo Lubrificante Z.....	101
5.3	Conclusões.....	103
6	Extensão da curva PEV do RAT 400°C+ e do RV 565°C +.....	105
6.1	Curva de destilação obtida pelo PDM para o RAT 400°C+.....	105
6.2	Extensão da curva PEV para o RAT 400°C+.....	106
6.3	Curva de destilação obtida pelo PDM para o RV 565 °C+.....	108
6.4	Extensão da curva PEV para o RV 565°C+.....	109
6.5	Conclusões.....	112
7	Sensoriamento da temperatura em tempo real no PDM do RAT 400°C+ e do RV 565°C+.....	113
7.1	Termografia.....	113
7.2	Interpretação das imagens.....	115
7.2.1	Escala monocromática.....	115
7.2.2	Escala policromática.....	115
7.3	Conclusões.....	122
8	Análise e caracterização das Amostras do RAT 400°C+ e do RV 565°C+.....	123
8.1	Densidade.....	123
8.2	Massa Molar.....	125
8.3	Capacidade Calorífica.....	127
8.4	Entalpia.....	134
8.5	Viscosidade.....	136
8.6	Condutividade Térmica.....	138
8.7	Propriedades Críticas.....	140
8.8	Conclusões.....	141
9	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	143
10	Referências Bibliográficas.....	147
	<i>ANEXO 1 - Publicação de Trabalhos.....</i>	<i>153</i>

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema simplificado do processo de refino.....	8
Figura 2. Estimativas dos recursos petrolíferos mundiais.	15
Figura 3. Distribuição das reservas de óleo pesado, por continente.....	16
Figura 4. Reservas de óleos pesados em diferentes países.....	17
Figura 5. Produção de óleo pesado e ultrapesado, em bilhões de barris por dia, por país, segundo seu grau API.	18
Figura 6. Curvas PEV e ASTM determinada por SANTOS (2005) e sua extensão...22	
Figura 7. Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (BATISTELLA, 1996).....	27
Figura 8. Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado - Vista lateral (A) e superior (B). (BATISTELLA, 1996)	27
Figura 9. Metodologia do Projeto.	33
Figura 10. Foto do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS / FEQ/ UNICAMP	34
Figura 11. Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.	35
Figura 12. Visão interna do Destilador Molecular de Filme Descendente. (http://www.uic-gmbh.de)	36
Figura 13. Representação esquemática do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP. (ALTGELT E BODUSZYNSKI, 1994)	38

Figura 14. Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP. .	39
Figura 15. Destilador Molecular Centrífugo, disponível no LDPS/LOPCA/FEQ/UNICAMP. (ROCHA, 2008).....	40
Figura 16. Esquema de um destilador molecular centrífugo (HICKMAN, 1943).....	41
Figura 17. Foto do Termógrafo infravermelho pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP	44
Figura 18. Viscosímetro Cannon-Fenske 200 e aparatos para medição da viscosidade cinemática. (ROCHA, 2008).....	50
Figura 19. Fotocolorímetro utilizado na obtenção da transmitância.	51
Figura 20. Esquema de uma célula do DSC	54
Figura 21. Foto do Calorímetro diferencial de varredura DSC 823e pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.	56
Figura 22. Sensor do DSC 823e	56
Figura 23. Esquema do Osmômetro de Pressão de vapor disponível no LOPCA/FEQ/UNICAMP	58
Figura 24. Foto do Osmômetro de pressão de vapor pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.	60
Figura 25. Células de Medição completa (1- Elemento Peltier, 2- Célula de Viscosidade, 3- Célula de Densidade).....	63
Figura 26. Foto do viscosímetro pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.	64
Figura 27. Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas. Lubrificante X.. ..	71

Figura 28. Valores observados Vs preditos no modelo do óleo lubrificante X.....	72
Figura 29. Diagrama de contorno do planejamento fatorial completo para o óleo lubrificante X.....	74
Figura 30. Superfície de resposta do planejamento fatorial completo para o óleo lubrificante X.....	74
Figura 31. Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas. Óleo lubrificante Y	77
Figura 32. Diagrama de contorno do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Y.....	78
Figura 33. Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Y.....	79
Figura 34. Diagrama de contorno do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante W.....	83
Figura 35. Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante W.....	84
Figura 36. Diagrama de contorno do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Z.....	87
Figura 37. Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Z.....	87
Figura 38. Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas. RAT 400°C+.....	91
Figura 39. Gráfico Normal para o RAT 400°C+.....	92
Figura 40. Valores observados Vs preditos no modelo do RAT 400°C+.....	93

Figura 41. Diagrama de contorno do planejamento completo do Petróleo Gamma 400°C+	95
Figura 42. Superfície de resposta do planejamento completo do Petróleo Gamma 400°C+	95
Figura 43. Fotografia das frações obtidas no destilador molecular dos lubrificantes W e Z antes de serem submetidos ao equipamento.....	103
Figura 44. Gráfico do comportamento da porcentagem mássica de destilado em função da temperatura de operação do DMFD descendente para o RAT 400°C+	106
Figura 45. Curva PEV do RAT 400°C+.	107
Figura 46. Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do DMFD para RV 565°C+.....	108
Figura 47. Curva PEV do RV 565°C+.	110
Figura 48. Curva PEV do RAT 400°C+ e do RV 565°C+	111
Figura 49. Escala de cinzas	115
Figura 50. Escala iron bow.....	116
Figura 51. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 125°C	116
Figura 52. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 160°C	117
Figura 53. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 195°C	117
Figura 54. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 230°C	118

Figura 55. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 260°C	118
Figura 56. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 300°C	119
Figura 57. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 330°C	119
Figura 58. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 250°C..	120
Figura 59. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 270°C..	120
Figura 60. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 290°C..	120
Figura 61. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 310°C..	121
Figura 62. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 330°C..	121
Figura 63. Curva de calibração para a determinação da constante do padrão, K_p	125
Figura 64. Curva de calibração para a determinação da constante da amostra, K_a , do resíduo de 230 °C produto da DM do RAT de 400 °C+ d o petróleo Gamma.	126
Figura 65. a) Varredura do DSC para a amostra do RAT 400°C+ ($\Delta H/t$). b) Capacidade calorífica do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma calculado pelo DSC.	130
Figura 66. Calor Específico vs. Temperatura do Experimento para Cortes do RAT de 400 °C+	131

Figura 67. Calor específico Vs. Temperatura do Experimento para Resíduos do RAT de 400 °C+	131
Figura 68. Entalpia vs. Temperatura do Experimento para Cortes do RAT de 400 °C..	135
Figura 69. Entalpia vs. Temperatura do Experimento para os Resíduos do RAT de 400°C+	135
Figura 70. Variação da condutividade térmica para cada um dos cortes produto da destilação molecular do resíduo atmosférico de 400°C+ do petróleo Gamma.....	140

Índice de Tabelas

Tabela 1. Produtos e Subprodutos combustíveis.....	12
Tabela 2. %API sugerido por algumas instituições/se tores da indústria petrolífera....	14
Tabela 3. Quantidade de óleo pesado em bilhões de barris, em diferentes continentes/regiões.	16
Tabela 4. Comparação do processo de destilação molecular com os dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor.	25
Tabela 5. Características do destilador molecular centrífugo e do destilador molecular de filme agitado.	27
Tabela 6. Variações possíveis de temperatura no destilador.....	36
Tabela 7. Constantes na equação 3.16 para várias propriedades.	65
Tabela 8. Variáveis de operação fixadas no experimento com o óleo X para o destilador molecular de filme descendente.....	69
Tabela 9. Variáveis de operação fixadas no experimento com o óleo Y para o destilador molecular de filme descendente.....	69
Tabela 10. Planejamento Fatorial do tipo $2^2 + 3$ pontos centrais. Óleo lubrificante X....	70
Tabela 11. Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante X.	70
Tabela 12. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo X	73
Tabela 13. Planejamento Fatorial do tipo estrela. Óleo lubrificante Y.....	75

Tabela 14. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Y.	76
Tabela 15. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Y.....	77
Tabela 16. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).....	78
Tabela 17. Variáveis de operação fixadas no experimento para o destilador molecular centrífugo.	80
Tabela 18. Planejamento Fatorial do tipo Estrela. Óleo lubrificante W.....	81
Tabela 19. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante W.	81
Tabela 20. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante W.....	82
Tabela 21. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).....	82
Tabela 22. Planejamento Fatorial do tipo Estrela. Óleo lubrificante Z.....	85
Tabela 23. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Z.	85
Tabela 24. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Z.....	86
Tabela 25. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).....	86
Tabela 26. Variáveis de operação fixadas no experimento com o RAT 400°C+.	89
Tabela 27. Planejamento Fatorial do tipo 2^3 +3 pontos centrais. RAT 400°C+	89
Tabela 28. Efeitos do planejamento fatorial completo do RAT 400°C+.....	90

Tabela 29. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do RAT 400°C+.	93
Tabela 30. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).....	94
Tabela 31. Viscosidades cinemáticas de algumas amostras do óleo lubrificante Z.100	
Tabela 32. Viscosidade cinemática do óleo Z, antes do fracionamento.....	100
Tabela 33. Transmitância e Cor Gardner (ASTM D1544) das amostras do óleo lubrificante Z.....	102
Tabela 34. Dados obtidos para extensão e avaliação da curva PEV do RAT 400°C+, por meio de Destilação Molecular de filme descendente	105
Tabela 35. Dados obtidos para extensão e avaliação da curva PEV do RV 565°C+, por meio de Destilação Molecular de filme descendente	108
Tabela 36. Densidades a 40°C determinadas nas amostras de destilado coletadas do PDM, partindo do RAT 400°C+.	124
Tabela 37. Densidades a 80°C determinadas nas amostras de destilado coletadas do PDM, partindo do RAT 565°C+.	124
Tabela 38. Massas molares obtidos para as amostras de cortes e resíduos coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.	127
Tabela 39. Comparação dos quatro diferentes métodos de medição do Cp.....	128
Tabela 40. Constantes A e B para cálculo do Cp do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.....	133
Tabela 41. Valores de calor específico para uma temperatura de 260°C dos cortes e resíduos do RAT 400°C.	134

Tabela 42. Viscosidade a 40°C obtida para cortes coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.....	136
Tabela 43. Viscosidade a 60°C obtida para os cortes coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.....	137
Tabela 44. Viscosidade a 80°C obtida para os cortes coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.....	137
Tabela 45. Viscosidade a 80°C obtida para os cortes coletados do PDM, partindo do RV de 565 °C+ do petróleo Gamma.....	137
Tabela 46. Condutividade térmica a 20 °C obtida para as amostras dos cortes e resíduos coletados do PDM, partindo do RAT 400 °C+ do petróleo Gama.....	139
Tabela 47. Propriedade críticas obtida para as amostras de cortes e resíduos, partindo RAT 400 °C+	141

Nomenclatura

ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
ATE	Alto Teor de Enxofre
BTE	Baixo Teor de Enxofre
cp	Centipoise
RPM	Revoluções Por Minuto
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro, °C.
PDM	Processo de Destilação Molecular

NOTAÇÃO

m_0	Vazão, mL/h.
\overline{M}_n	Massa Molar, mol/g.
C	Capacidade Calorífica, J/°C.
H	Entalpia, J/g.
T_c	Temperatura Crítica, °C.
P_c	Pressão Crítica, mmHg.
T_{DM}	Temperatura de operação do destilador molecular, °C.
Q	Vazão de alimentação, mL/h, g/h.
c	Constante viscosimétrica do viscosímetro
t	Tempo, s.
K_p	Constante do padrão para a medição da massa molar
Δs	Tensão, mV.
ΔR	Variação da resistência, V/A, Ohm
R_0	Resistência de referência, V/A, Ohm
i	Corrente, A.

K_a	Constante da amostra para a medição da massa molar
X_a	Concentração da amostra, g de soluto/Kg de solvente
T	Temperatura, °C.
T_{evap}	Temperatura do evaporador, °C.
T_0	Temperatura de alimentação, °C.
T_b	Temperatura normal de ebulição, °C.
d_c	Densidade crítica g/cm ³ .
S	Entropia, J/K.
d_{20}	Densidade a uma temperatura de referencia de 20°C , g/cm ³ .
T_{br}	Temperatura reduzida
C_p	Calor específico, J/g.°C.

LETRAS GREGAS

γ	Densidade relativa
ν	Viscosidade Cinemática, CST, mm ² /s
k	Condutividade Térmica, W/m.K
τ	Tensão de cisalhamento, MPa
μ	Viscosidade Dinâmica, Kg/.m.s
ρ	Densidade, Kg/ m ³
α	Constante de proporcionalidade
w_i	Concentração molal do soluto, mol/Kg
w_p	Concentração molal do padrão, mol/Kg
λ	Condutividade Térmica (W/m.K)
θ	Representação de uma propriedade do petróleo
θ_∞	Valor limite da propriedade do petróleo como se $\overline{M}_n \rightarrow \infty$
w	Fator acêntrico

1 Introdução

A realidade brasileira contempla a presença de óleos pesados e a demanda por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando. Assim, as refinarias tendem a converter uma parte de seus resíduos em frações leves. No caso do petróleo brasileiro, a diferença na quantidade e na qualidade dos resíduos da coluna de vácuo requer desenvolvimento no sentido de agregar valor a eles e também atender à citada demanda. Uma caracterização mais detalhada destes materiais é, então, necessária e também importante para se definir rotas otimizadas de processamento.

O desenvolvimento de uma metodologia para obter as caracterizações de frações pesadas representa um avanço considerável no sistema da análise daquelas frações e como consequência imediata fornece uma valoração dos crus, além de ganhos na qualidade do produto final.

Nos Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), ambos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), foi desenvolvida uma metodologia utilizando o processo “Short Path”, ou Destilação Molecular na separação de produtos termicamente sensíveis (BATISTELLA, *et al.*, 1996). As conclusões deste trabalho permitem avaliar o potencial deste método para a análise de componentes pesados, pois este processo apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperaturas suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevada massas molares e sensíveis à temperatura.

Uma caracterização mais detalhada do petróleo nacional bruto, cuja importância foi evidenciada pela PETROBRAS/CENPES, permite estabelecer estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Estas são processadas em unidades de craqueamento, nas

quais torna-se importante utilizar condições operacionais favoráveis para maximização de produtos de alto valor agregado como o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), gasolina e óleo diesel. No cenário brasileiro, a otimização dessas unidades é de grande importância devido às características do petróleo nacional, cuja fração de resíduos é de cerca de 30% do óleo cru.

Petróleos são avaliados em função da curva de destilação PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro, que constitui uma das propriedades de referência do mesmo. A partir da curva de destilação do petróleo, gerada em função da temperatura, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado. Assim, o conhecimento desta curva é obrigatório para o estabelecimento de uma estratégia operacional.

O grupo de pesquisa de petróleo do LOPCA/LDPS desenvolveu estudos, metodologias e procedimentos com sucesso para obter a curva PEV por meio do processo de destilação molecular de frações pesadas até valores próximos a 700°C (SBAITE, *et al.* 2006). Além disso, foram desenvolvidas metodologias de análises de caracterização físico-químicas. Esses estudos mostraram o potencial da destilação molecular aplicada à caracterização de petróleos. A extensão da curva PEV implica em impactos diretos no aproveitamento do óleo cru, além de ganhos na qualidade do produto final.

Desta forma, os resultados provenientes da extensão da curva PEV permitirão o estabelecimento de condições operacionais otimizadas na unidade de refino, visando à obtenção de mais altos rendimentos das unidades, a redução do consumo geral de energia e de utilidades e a minimização da quantidade de resíduos e/ou produtos de baixo valor agregado.

A modelagem matemática e a simulação do processo de destilação molecular de filme descendente têm sido apresentadas como uma ferramenta poderosa na

predição das variáveis de resposta na purificação de produtos farmacêuticos sensíveis ao calor como as vitaminas e compostos relacionados à química fina (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1996 e 2001). Porém, não existem ainda, trabalhos de modelagem e simulação que abordem a caracterização de frações pesadas de petróleos nacionais.

A presente dissertação tem como objetivo contribuir com o desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização de frações pesadas e ultrapesadas de petróleos nacionais por meio da determinação e estimativa de algumas propriedades físico-químicas do petróleo fundamentais no desenvolvimento da modelagem do processo de destilação molecular, considerando a realidade brasileira de óleos pesados. Como os petróleos nacionais explorados diferem dos petróleos comumente comercializados até hoje, grandes esforços vêm sendo exigidos para melhor aproveitamento nas unidades de refino, através de uma adequada caracterização da fração pesada. Portanto, é estratégico o desenvolvimento de pesquisas que busquem uma melhora no rendimento e na qualidade do óleo, para garantir a competitividade e estimular o setor. Assim sendo, os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Familiarização com o processo de destilação molecular, incluindo experimentos com óleos lubrificantes, para exploração do funcionamento do equipamento.
2. Condução dos experimentos com duas frações pesadas de resíduos de petróleo, um de uma coluna de destilação atmosférica e outro de uma coluna de destilação a vácuo (fornecidos pelo CENPES), utilizando o destilador molecular de filme descendente, o qual gera duas correntes: a de resíduo e a de destilado, que são chamados de cortes.
3. Com os resultados dos experimentos realizados no destilador molecular serão determinadas as curvas de destilação (temperatura em função da porcentagem em massa de corrente do destilado). A razão entre a massa

dos cortes e a massa dos produtos (resíduo mais destilado) fornece a porcentagem em massa obtida no experimento.

4. Estender a curva PEV convencional (resíduos de petróleos leves, que vai até 565°C), já é conhecida na literatura (normas American Society for Testing and Materials – ASTM D2892 e ASTM D5236). A extensão faz com que a curva ultrapasse 700°C.
5. Definir as melhores correlações entre a curva PEV convencional e a curva PEV estendida.
6. Contribuir na modelagem e simulação do processo de destilação molecular de frações pesadas de petróleos nacionais no destilador molecular de filme descendente através da definição das propriedades físico-químicas do modelo.

Dentro desse contexto, o Capítulo 2 sintetiza uma revisão bibliográfica dos principais estudos relacionados a este trabalho, na qual serão citados o petróleo, o processo de destilação molecular e os óleos lubrificantes.

O Capítulo 3 mostra a metodologia empregada, ou seja, a descrição dos equipamentos e do procedimento experimental abordado neste trabalho.

No Capítulo 4, destacam-se os planejamentos fatoriais e uma discussão dos resultados obtidos nos mesmos.

O Capítulo 5 mostra as análises e a caracterização das amostras de lubrificantes obtidos a partir dos planejamentos fatoriais feitos no destilador molecular centrífugo.

No Capítulo 6 é apresentada a extensão da curva de destilação PEV para ambos os resíduos de petróleo, o resíduo atmosférico, RAT 400°C+ e o resíduo de vácuo,

RV 565°C+.

No Capítulo 7 é apresentado o sensoriamento de temperatura em tempo real do processo de destilação molecular do RAT 400°C+ e do RV 565°C+ por meio das imagens obtidas com o termógrafo infravermelho, ou seja, os termogramas.

O Capítulo 8 mostra a análise e caracterização de algumas amostras do RAT 400°C+ e do RV 565°C+ obtidas da destilação molecular para a obtenção da curva PEV por meio da determinação ou estimativa das propriedades físico-químicas fundamentais no desenvolvimento da modelagem do processo de destilação molecular. Entre estas propriedades encontram-se a densidade, a massa molar, o calor específico, a entalpia, a viscosidade, a condutividade térmica e as propriedades críticas. No final deste capítulo, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

Ao final, serão apresentadas as referências bibliográficas que deram embasamento para a execução deste trabalho e um anexo contendo os trabalhos científicos gerados durante este período da dissertação.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica do presente trabalho. Abordam-se os principais aspectos relacionados ao tema de estudo proposto, como Petróleo, Óleos Lubrificantes, Destilação Molecular, curva PEV, dentre outros.

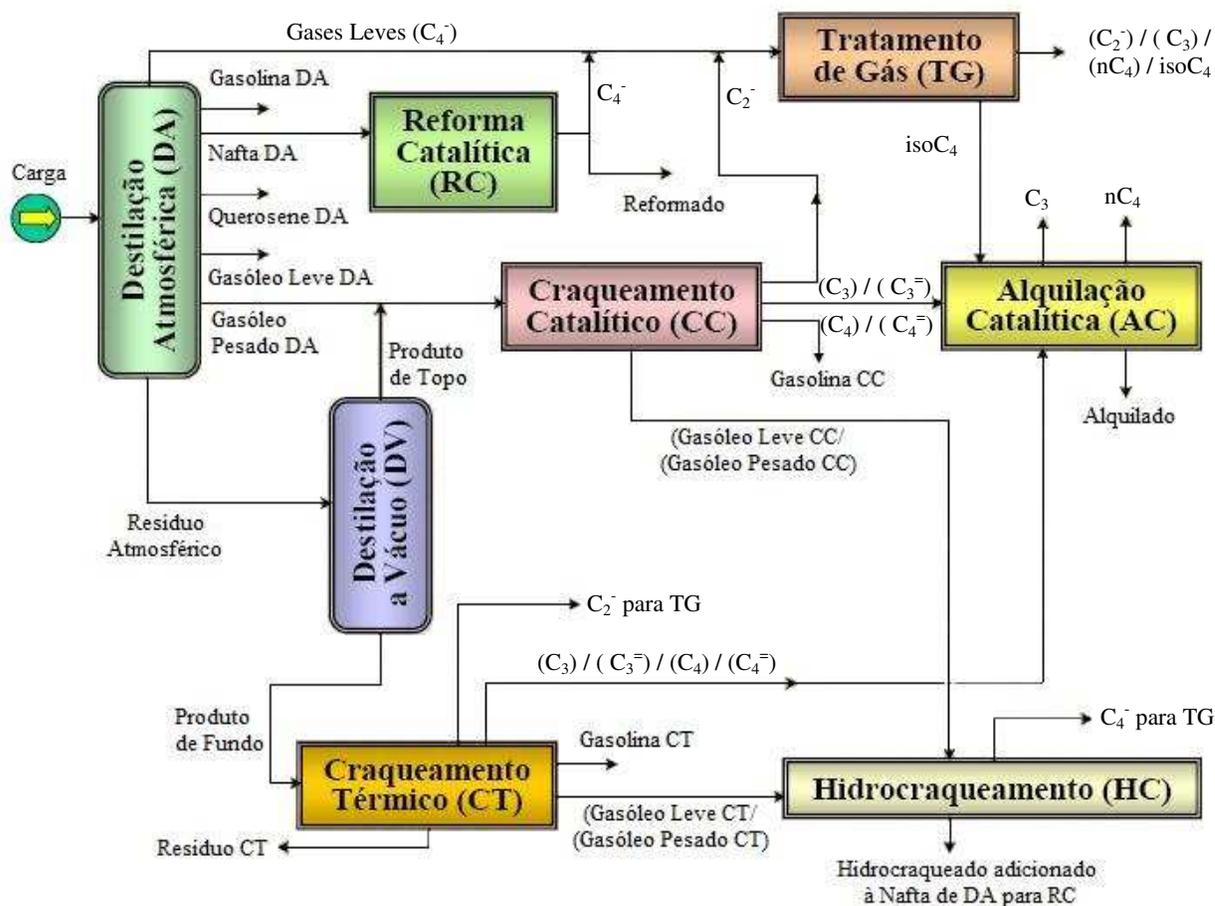
2.1 Petróleo

A American Society for Testing and Materials, ASTM, define petróleo como: "Uma mistura de ocorrência natural consistindo, predominantemente, de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo."

Entre os compostos orgânicos que formam o petróleo encontram-se principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. As propriedades físicas e termodinâmicas e o comportamento de uma mistura desse tipo dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas desses constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra.

Os produtos de petróleo são constituídos pelas chamadas frações de petróleo, obtidas a partir dos diversos processos de refino de diferentes petróleos. Em um produto de petróleo podem estar presentes uma ou mais frações de diferentes processos de refino. Numerosos são os processos de refino utilizados na produção de derivados.

O processo de refino é constituído por uma série das operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido para obter produtos específicos. Refinar o petróleo bruto, conseqüentemente, é separar as frações desejadas, para processá-las e para transformá-las em produtos de interesse econômico (SANTOS, 2005). Este processo é apresentado esquematicamente na Figura 1.



Fonte: NETO, et. al.

Figura 1. Esquema simplificado do processo de refino.

Os processos são selecionados de acordo com os produtos que serão manufaturados e o mercado de interesse da refinaria. Os processos que normalmente estão incluídos nas refinarias modernas são a destilação, o craqueamento, a polimerização, a alquilação, a dessulfurização, a dessalinização, a desidratação, e a hidrogenação (SANTOS, 2005), os quais são descritos a seguir:

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, por 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 (ROCHA, 2009).

O fracionamento do Resíduo da Destilação Atmosférica (RAT) requer a vaporização do mesmo e, assim, 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, 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 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 (ROCHA, 2009).

+ **Craqueamento:** O processo de craqueamento quebra as moléculas de hidrocarbonetos pesados convertendo-os em gasolina e uma série de destilados de maior valor comercial. Os dois tipos principais de craqueamento são o térmico e o catalítico. O craqueamento térmico usa calor e altas pressões para efetuar a conversão de grandes moléculas em outras menores. O craqueamento catalítico faz uso de um catalisador, substância que realiza a conversão em condições de pressão mais reduzida, que facilita a quebra das moléculas. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, bentanina ou sílica (GERDING, 1995).

- ✚ **Polimerização:** As moléculas de hidrocarbonetos mais leves do que a gasolina são combinadas com moléculas semelhantes para produzir gasolina com alta octanagem, de elevado valor comercial. Existem dois tipos de polimerização: A térmica e a catalítica. O uso de catalisadores, como no craqueamento, faz com que as condições exigidas na conversão não sejam tão severas (GERDING, 1995).

- ✚ **Alquilação:** Semelhante à polimerização; o processo converte moléculas pequenas em moléculas maiores, como as que compõem a gasolina. Difere da polimerização, pois neste processo podem ser combinadas moléculas diferentes entre si. A gasolina obtida usualmente apresenta uma alta octanagem, sendo de grande importância na produção de gasolina para aviação (GERDING, 1995).

- ✚ **Dessulfurização:** Os óleos crus e derivados podem conter quantidades de compostos de enxofre, como gás sulfídrico, mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Diversos processos são usados para dessulfurizar esses produtos, dependendo do tipo de enxofre presente e da qualidade desejada para o produto final, (GERDING, 1995).

- ✚ **Dessalinização e desidratação:** Muitos processos são utilizados para remover sal e água do óleo cru. O óleo é aquecido e é adicionado um componente que promove a quebra da emulsão. A massa resultante é decantada ou filtrada para retirar a água e o sal, (GERDING, 1995).

- ✚ **Hidrogenação:** Processo desenvolvido por técnicos alemães para a transformação de carvão em gasolina. Nele, as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e temperaturas entre 26 °C e 538 °C, em presença de catalisadores, (GERDING, 1995).

- ✚ **Separação Final:** É a unidade de separação e recuperação de produtos da unidade de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). A unidade conta, principalmente,

com uma coluna de fracionamento, duas colunas absorvedoras, uma coluna desetanizadora, que retira as frações menores e etano e o recircula ao vaso principal, e uma coluna debutanizadora, que tem por objetivo promover a máxima separação entre a nafta e o gás liquefeito. Os principais produtos desta unidade são os gases condensáveis, o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), o diesel e a gasolina. O esquema de separação é um processo complexo, que inclui diferentes correntes de reciclo (CUADROS, 2008).

De acordo com informações presentes no Anuário Estatístico da Indústria Brasileira do Petróleo, 1990/1999 (<http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round2/Figuras/Anu%20rio.pdf>), os produtos combustíveis energéticos são utilizados com a finalidade de produzir energia, seja diretamente, a partir de sua queima (combustíveis), ou pela transformação em outros produtos combustíveis, sendo eles os que se apresentam na Tabela 1.

Neste trabalho, um resíduo de petróleo de duas torres diferentes será estudado. O fornecedor é o CENPES / PETROBRAS. Para sigilo do fabricante, este tipo de petróleo será denominado “Gamma”¹. O petróleo Gamma não se trata de petróleo bruto e sim de um resíduo de petróleo proveniente da base da coluna de destilação atmosférica ou de vácuo do CENPES / PETROBRAS.

¹ Por conveniência, a partir daqui, o nome fantasia do petróleo será expresso sem aspas

Tabela 1. Produtos e Subprodutos combustíveis.

Produto Combustível	Fração	Aplicação
Diesel	<i>Diesel comum</i>	Combustível nos motores de explosão de máquinas. Veículo pesados Combustível industrial Para geração de energia elétrica
	<i>Diesel Metropolitano</i>	Combustível automobilístico com especificações mais rigorosas quanto ao conteúdo de enxofre
	<i>Diesel marítimo</i>	Combustível para embarcações leves
Gases	<i>Gás Combustível</i>	Combustível na própria refinaria
	<i>Gás natural</i>	Combustível industrial, automobilístico e doméstico.
	<i>Gases Liquefeitos</i>	Cozimento dos alimentos Soldadura Esterilização indústria
Gasolina	<i>Gasolina Automobilística</i>	Gasolina para automóveis de passageiros, utilitários, veículo leves, lanchas e equipamento agrícola.
	<i>Gasolina de Aviação</i>	Empregada para aviões com motores de pistão.
Óleo Combustível	<i>Óleo Combustível ATE</i>	
	<i>Óleo Combustível BTE</i>	
	<i>Óleo Combustível Marítimo</i>	Combustível para navios em geral
Querosene	<i>Querosene de Iluminação</i>	Utilizado em general como combustível de lâmpadas.
	<i>Querosene de Aviação</i>	Combustível para turbinas de aviões.
Asfaltos	<i>Cimentos Asfálticos de Petróleo</i>	Pavimentação
	<i>Asfaltos Diluídos de Petróleo</i>	Aspersão no chão durante a pavimentação
Coque	<i>Coque de Petróleo</i>	Produto das unidades de coqueamento das refinarias.
	<i>Coque Calcinado</i>	Produto da calcinação do Coque Verde de Petróleo, que perde umidade e conteúdo de hidrocarbonetos leves.
Gases Liquefeitos não energéticos		Matérias primas para petroquímica Fabricação de borracha sintética
Gases não energéticos	<i>Gases Petroquímicos</i>	
	<i>Gás natural no energético</i>	Em fertilizantes, como redutor siderúrgico e em petroquímica.
Gasóleo petroquímico		Carga alternativa das unidades de pirólise das centrais petroquímicas.
Lubrificantes	<i>Lubrificantes Básicos Naftênicos</i>	Matéria-prima para a fabricação de óleos lubrificantes acabados
	<i>Lubrificantes Básicos Parafínicos</i>	Matéria-prima para a fabricação de óleos lubrificantes acabados
	<i>Lubrificantes Acabados</i>	Processados, aditivados ou industrializados de forma geral, tendo como matéria-prima os lubrificantes básicos.
	<i>Lubrificantes Pré-Industrializados</i>	São os lubrificantes que sofrem tratamento fora das unidades de PETROBRAS.
Nafta	<i>Naftas para Centrais petroquímicas</i>	Aplicações petroquímicas diversas.
	<i>Nafta Especial</i>	Nafta para fertilizantes, geração de hidrogênio
	<i>Nafta para outros fines</i>	Aplicações diversas em pequena escala.
Parafinas		Indústria de velas; papéis; lona; baterias; pilhas; lácteos; frigoríficos e alguns produtos químicos.
Solventes	<i>Solventes Alifáticos</i>	
	<i>Solventes Aromáticos</i>	

Fonte: <http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round2/Figuras/Anu%E1rio.pdf>

2.1.1 Petróleo pesado e ultrapesado

Uma classificação do óleo é feita a partir da sua densidade, já que a viscosidade é altamente influenciada pela temperatura. Tendo em conta estas propriedades, os petróleos crus podem ser classificados como: leve, médio, pesado e ultrapesado.

A densidade relativa de um produto é definida como a relação entre sua massa específica a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão, à mesma ou a uma diferente temperatura. Com a densidade do petróleo pode-se ter uma noção dos conteúdos de frações leves e pesadas dos óleos crus, já que esta é uma propriedade aditiva em base volumétrica.

Com a idéia de identificar rapidamente se o óleo é leve, médio, pesado ou ultrapesado, na indústria de Petróleo é utilizada a expressão °API (grau API), do American Petroleum Institute, como referência para a densidade do óleo medida em relação à água. Quanto menor o grau API, mais pesado será o petróleo e menor mercado ele terá.

Para a determinação do grau API, é utilizada a seguinte correlação:

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

onde γ é a densidade relativa do óleo (densidade do óleo/densidade da água). O grau API é medido nas chamadas “condições standard – std”, nas condições padrão de 25°C (68°F) e 1 atm.

Existem diferentes classificações de óleos crus em relação ao grau API, pois cada instituição ligada à indústria de petróleo tem uma classificação própria. Na Tabela 2, é apresentada uma classificação sugerida por algumas instituições.

Tabela 2. °API sugerido por algumas instituições/setores da indústria petrolífera

Órgão	°API (Grau API)			
	Óleo leve	Óleo médio	Óleo pesado	Óleo ultrapesado
Alberta Government/Canadá ⁽¹⁾	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U.S. Department of Energy ⁽²⁾	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEO ⁽³⁾	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
PETROBRAS offshore ⁽⁴⁾	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
PETROBRAS onshore ⁽⁴⁾	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil ⁽⁵⁾	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

Fonte: ⁽¹⁾ Governo do estado de Alberta, Canadá. www.gov.ab.ca; ⁽²⁾ Departamento de Energia dos Estados Unidos. www.energy.gov; ⁽³⁾ Organização dos Países Exportadores de Petróleo. www.opec.org; ⁽⁴⁾ Petróleo Brasileiro S.A. www.petrobras.com.br; ⁽⁵⁾ Agência Nacional do Petróleo. www.anp.gov.br. TN Petróleo n°57.

Muitos trabalhos nesta área de óleos pesados e ultrapesados estão sendo desenvolvidos pelo grupo LOPCA/LDPS/UNICAMP através de projetos CENPES/PETROBRAS/FINEP desde o ano 2000.

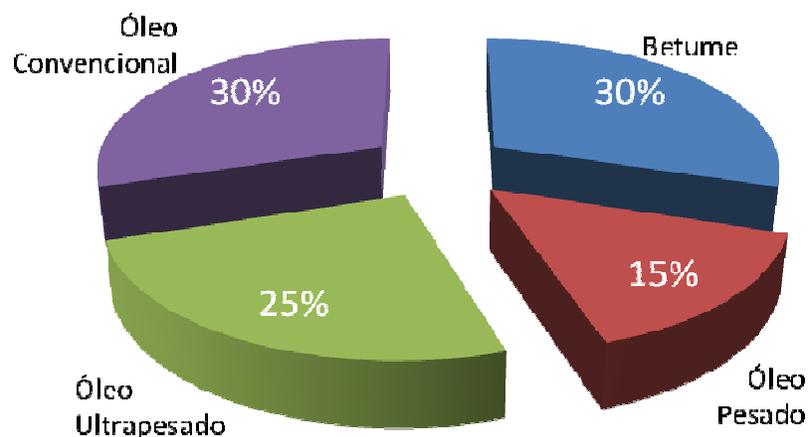
Considera-se que os óleos pesados têm menos de 19° API (entre 10° - 20°), uma densidade maior que 0,90 g/mL e uma viscosidade maior que 10 cp, entre 10 cp – 100 cp no fundo e viscosidades de 100 cp a 10000 cp na superfície. Essas características aumentam as dificuldades e tornam sua exploração onerosa, dificultando sua movimentação desde o reservatório até a superfície. 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).

O termo 'óleo ultrapesado' ou 'extrapesado' é usado junto com o óleo pesado, embora seu uso não seja tão significativo hoje. O óleo ultrapesado é definido como tendo uma viscosidade maior de 10000 cp e grau API abaixo de 10° (em média), ou seja, mais pesado que a água. Outra definição para óleo ultrapesado é a de uma mistura viscosa que ocorre naturalmente, rica em hidrocarbonetos de cadeia mais

longa que o pentano, que pode conter compostos de enxofre e que, no estado natural, não é recuperável em uma taxa econômica através do poço produtor. Este tipo de petróleo flui nas condições naturais de afloramento na superfície, à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica (TREVISAN, 2003).

2.1.2 Reservas e produção de petróleo não convencional

No mundo, a maior parte dos recursos corresponde a hidrocarbonetos pesados e viscosos e as estimativas de reservas de petróleo oscilam entre 9 e 13 trilhões de barris, incluindo óleos pesados, ultrapesados e o betume os quais somados apresentam cerca de 70% dos recursos petrolíferos (ALBOUDWAREJ, 2007). Isto pode ser observado na Figura 2.



Fonte: Adaptado de Schlumberger, 2007. TN Petróleo nº57

Figura 2. Estimativas dos recursos petrolíferos mundiais.

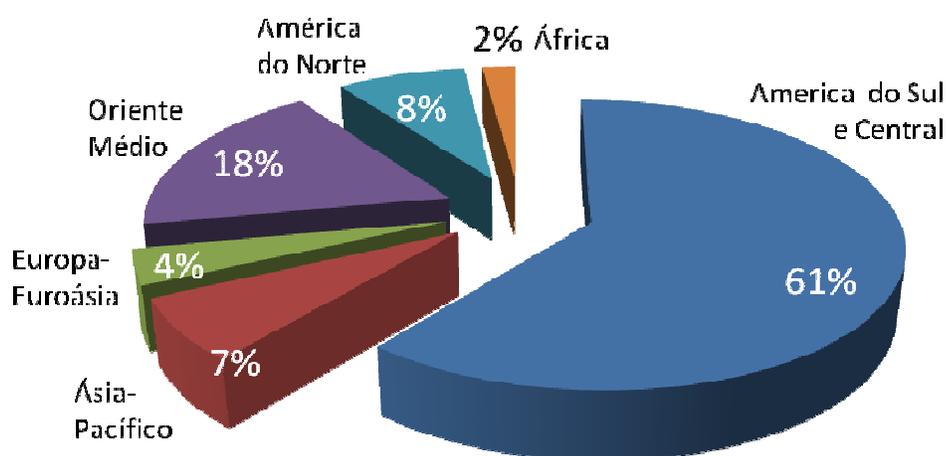
Aqueles recursos que foram identificados, mas que, por suas características geológicas, requerem tecnologias alternativas de exploração e transporte, com custos de produção, em geral, superiores aos custos do petróleo convencional, consideram-se não convencionais.

Na Figura 3 e na Tabela 3, pode-se observar a distribuição das reservas de óleo pesado por continente, onde também pode-se observar que o continente americano é

a região com as maiores jazidas.

Tabela 3. Quantidade de óleo pesado em bilhões de barris, em diferentes continentes/regiões.

Continente/Região	Quantidade (bilhões de barris)
Oriente Médio	98,56
Europa/Eurásia	23,07
Ásia-Pacífico	37,35
América do Sul, Central e Caribe	334,94
África	9,04
América do Norte	44,54
Total	547,50



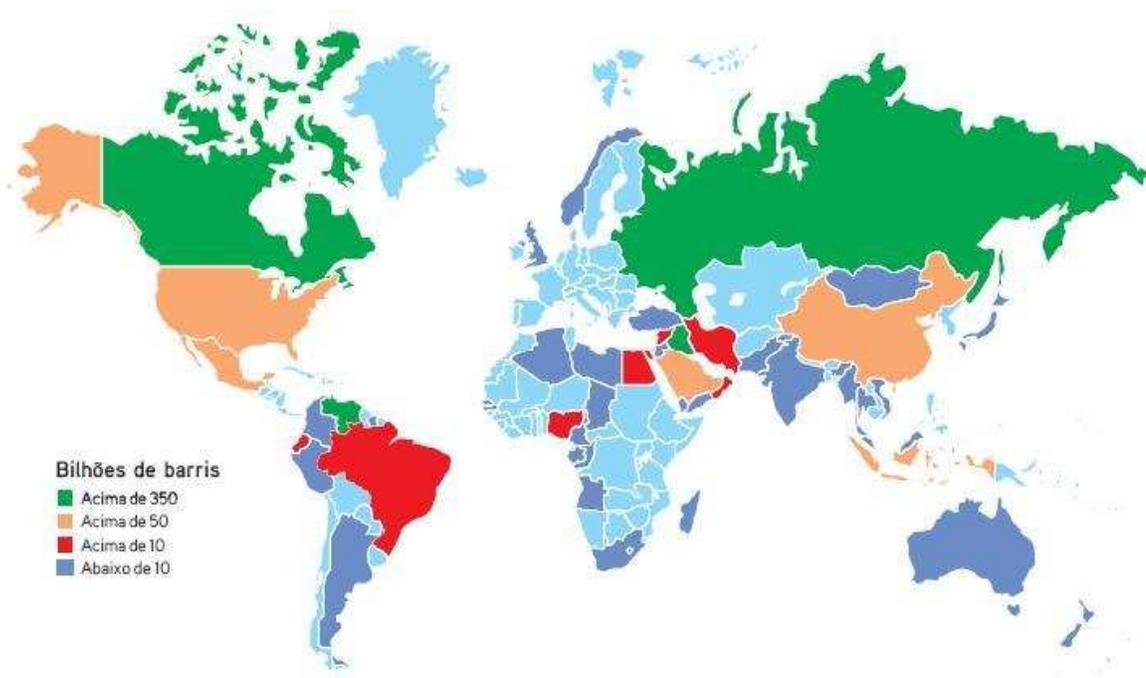
Fonte: Adaptado de Schlumberger, 2007.

Figura 3. Distribuição das reservas de óleo pesado, por continente.

Nas Figuras 4 e 5 são mostradas, respectivamente, a distribuição das reservas de óleos pesados em diferentes países e a produção de óleo pesado e ultrapesado em bilhões de barris por dia, de acordo com o grau API. A região onde ocorre a maior produção desses tipos de óleos é na América do Norte, seguida pelas Américas do Sul e Central (TAVARES, 2005).

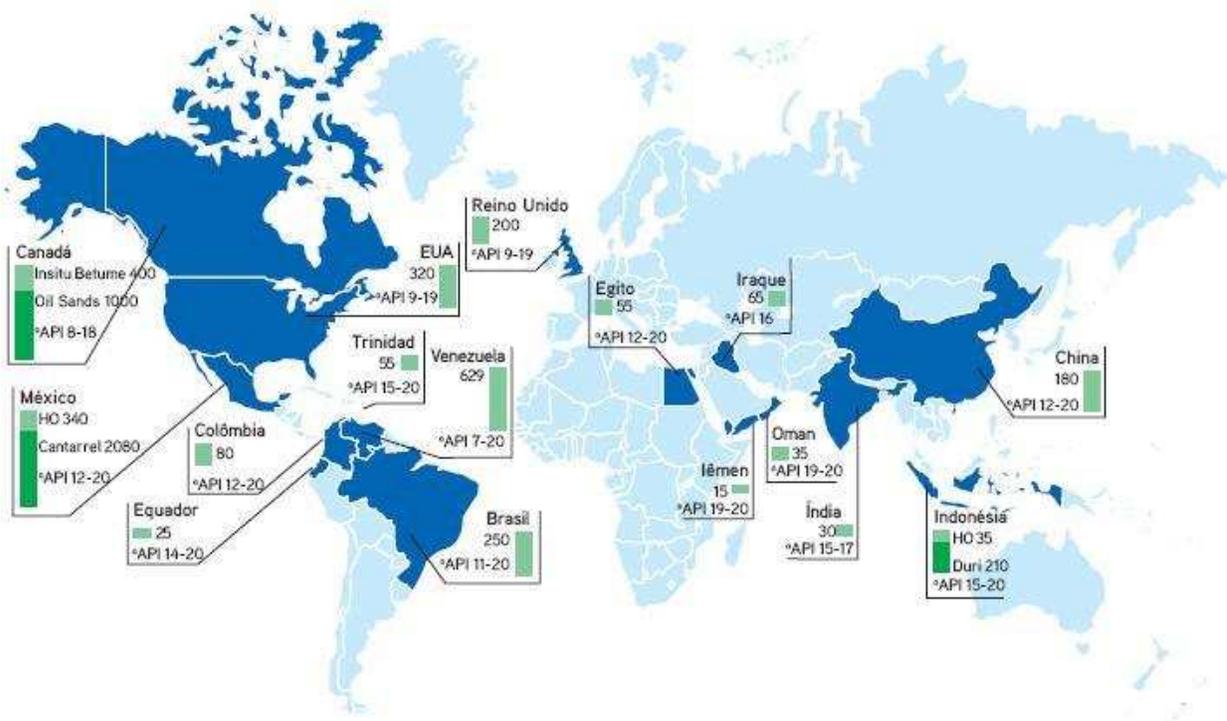
Os recursos recuperáveis de óleo ultrapesado no planeta, atualmente, representam cerca de 35% das reservas provadas de petróleo. O valor das reservas recuperáveis é determinado pela tecnologia disponível de recuperação. Nos dias atuais, essa tecnologia disponível permite uma recuperação máxima por volta de

15%. Em linhas gerais, os maiores desafios da indústria do petróleo no Brasil são tornar técnica e economicamente possível a produção de um óleo fixado em profundidades cada vez maiores (PINTO *et al.*, 2003), até 3000 m, e com baixo grau API e encontrar as melhores estratégias que viabilizem a produção de óleo pesado. No Brasil, em 8 de novembro de 2007, a PETROBRAS anunciou a descoberta do megacampo de Tupi, a maior acumulação petrolífera do país, mas a produção de petróleo só começou neste primeiro de maio de 2009, comprovando, assim, que pesquisas relativas ao óleo pesado são consideradas um desafio.



Fonte: Adaptado de Schlumberger, 2007. TN Petróleo nº57

Figura 4. Reservas de óleos pesados em diferentes países



Fonte: Adaptado de Schlumberger, 2007. TN Petróleo nº57

Figura 5. Produção de óleo pesado e ultrapesoado, em bilhões de barris por dia, por país, segundo seu grau API.

2.2 Óleos 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 constituído pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos). 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. Óleos lubrificantes são definidos como leves ou pesados de acordo com suas viscosidades cinemáticas a 40 °C e sua massa molar. O Índice de

Viscosidade mede a variação da viscosidade com a temperatura. A Densidade indica a massa de certa quantidade de óleo a certa temperatura, é importante para indicar se houve contaminação ou deterioração de um lubrificante (<http://pt.wikipedia.org/>).

Os óleos lubrificantes são hidrocarbonetos contendo alguns traços metálicos e pequenas quantidades de heteroátomos, como enxofre, vanádio e ferro. Tais hidrocarbonetos são de enorme complexidade; o óleo de base contém misturas variáveis de naftenos (cicloparafinas) e aromáticos e 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. Existem alguns tipos de lubrificantes: básicos naftênicos, básicos parafínicos, acabados e pré-industrializados (SANTOS, 2005).

2.3 A Curva PEV

Os petróleos são avaliados em termos comerciais e de processamento em função da curva de destilação PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) (Figura 6). 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 sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado. Assim, o conhecimento desta curva é essencial para o estabelecimento de uma estratégia operacional.

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam a temperatura de vaporização de 565°C, através das normas American Society for Testing and Materials - ASTM D2892 e D5236 (BODUSZYNSKI *et. al.*, 1994; PADLO e KUGLER, 1996; SATOU *et. al.*, 2000). O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para a destilação abaixo de 400°C. O segundo método, ASTM

D5236, realizado a pressões reduzidas (50-0,1 mmHg) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C.

O máximo de temperatura atmosférica equivalente atingida com o método ASTM D5236 é 565°C. Entretanto, para valores de temperaturas maiores que 565°C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV. Sua caracterização é muito importante, pois, além do seu elevado volume (30%), permite avaliar a possibilidade da recuperação máxima da fração pesada do petróleo, por diversas formas de operação: por craqueamento; por usar condição operacional de destilado mais rigorosa visando recuperação máxima, ou mesmo a avaliação da possibilidade do seu uso para outras finalidades como asfalto ou matéria prima para lubrificantes.

Existem algumas propostas para a determinação da Curva PEV acima de 565 °C. Dentre elas podem ser mencionadas a destilação simulada por cromatografia gasosa, que não apresenta bons resultados, já que acima de 565°C existe grande quantidade de componentes com elevada massa molar, a destilação simulada a altas temperaturas por cromatografia gasosa (AT-DS-CG) (MADHUSUDAN, 1998) que apresenta problemas de decomposição térmica devido à sua elevada temperatura operacional e outros métodos como destilação simulada por cromatografia líquida (SD-HPLC) (PADLO e KUGLER, 1996) e a destilação simulada por fluido supercrítico (SD-SFC) (SATO *et al.*, 2000), que são feitas com uma quantidade pequena de amostra, mas que não permitem obter correntes que possam ser analisadas posteriormente.

Finalmente, tem-se o método utilizando o processo de destilação molecular, o qual se apresenta como técnica potencial para obtenção de porcentagem de massa líquida em relação à temperatura para as cortes de destilado (SANTOS, 2005).

Nos Laboratórios de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA) coordenado pelo Prof. Dr. Rubens Maciel Filho e de Desenvolvimento de Processos

de Separação (LDPS) sob a coordenação da Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel foram desenvolvidos com sucesso os estudos necessários para a extensão da curva PEV até valores próximos a 700°C (SBAITE *et al.*, 2006). Adicionalmente, foram desenvolvidas metodologias de análises de caracterização físico-químicas das frações pesadas de petróleo, obtidas no fracionamento por destilação molecular. Estes estudos envolvem o processo de destilação molecular. O presente trabalho visa contribuir com estes desenvolvimentos sendo de extrema importância uma vez que o petróleo nacional é classificado hoje como pesado e ultrapesado. Em BATISTELLA (1999), pode ser verificada a robustez deste método, 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 elevada massa molar e termicamente sensíveis (BATISTELLA e WOLF, 1998). No caso do petróleo, evita o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação (extensão) da Curva PEV. Deve-se estabelecer uma relação entre as condições operacionais da destilação molecular e a Curva PEV (BURROWS, 1960; BODUSZYNSKI *et al.*, 1994; SANTOS, 2005).

Em SANTOS (2005), foi apresentada uma nova correlação para a extensão da curva PEV utilizando os dados de temperatura do evaporador do destilador molecular e a porcentagem mássica acumulada de destilado. Esta temperatura foi definida como a temperatura de operação do destilador molecular (Equação 2.2).

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \times T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \times T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \times T_{DM}^3 \quad (2.2)$$

onde: PEV = Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C);

T_{DM} = Temperatura de operação do destilador molecular (°C).

Esta correlação foi denominada DESTMOL e permite converter os dados da temperatura do destilador molecular na temperatura atmosférica equivalente, utilizada nas curvas PEV convencionais. A extensão da curva PEV a partir desta correlação atingiu valores próximos a 700°C com adequada continuidade e substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas ASTM, e com

ligeira discrepância na sua extremidade, próximo a 540/565°C. Verificou-se a tendência da curva para uma assintótica, enquanto que a extrapolação da Curva PEV obtida via ASTM tende a se estabilizar, ou seja, comportamento não comum, até porque a extensão não é prevista no ajuste da correlação com os dados da ASTM. (SANTOS, 2005), Figura 6. Essa expressão desenvolvida foi feita para um universo de 05 petróleos. Com um universo maior de dados, a correlação DESTMOL poderá ser ajustada para uma maior precisão.

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. Ainda assim, esta correlação seguirá sendo testada com um universo maior de dados, para ser ajustada com uma maior precisão para abranger todos os tipos de petróleos, se assim for necessário, pois a correlação inicial pode servir para todos os casos estudados.

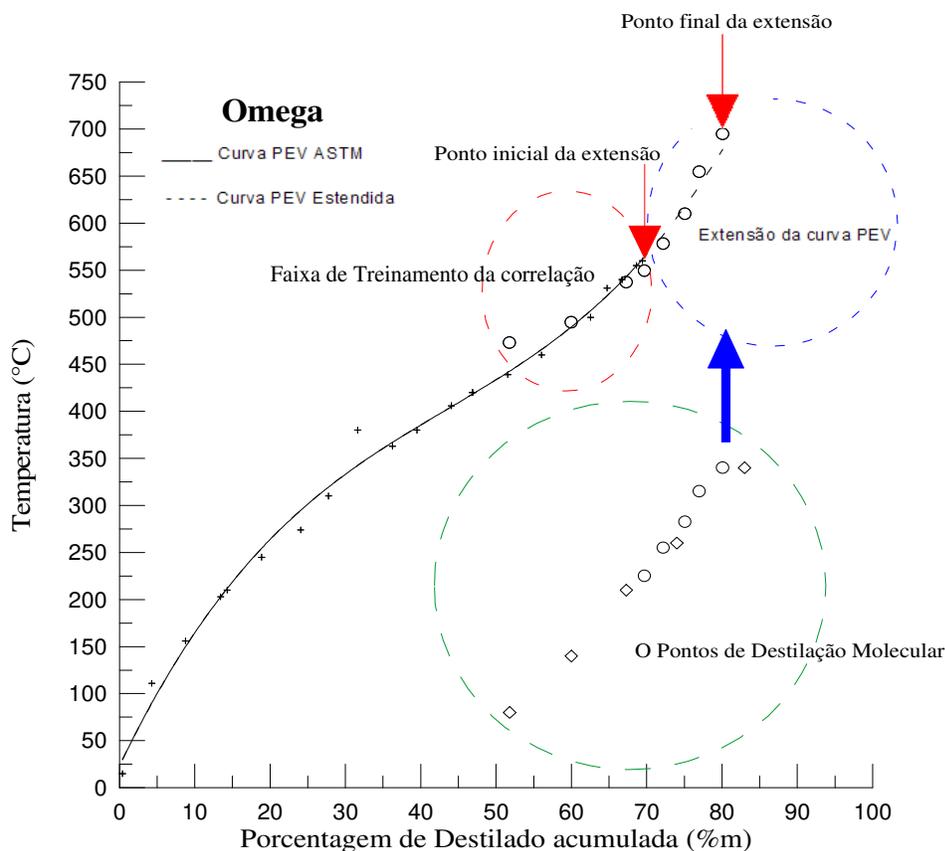


Figura 6. Curvas PEV e ASTM determinada por SANTOS (2005) e sua extensão

2.4 O Processo de Destilação Molecular

Os primeiros trabalhos relativos ao desenvolvimento do processo de destilação molecular surgiram durante a década de 30 com Hickman e Embree nos EUA, Burch, Burrows e Waterman na Europa (HOLLÓ *et al.*, 1971).

A destilação molecular (*molecular distillation*), ou destilação de passo curto (*short path distillation*) como também é conhecida, é um processo de separação não convencional indicado para a separação de misturas líquidas homogêneas que contenham substâncias termosensíveis de alta massa molar (tipicamente superior a 180g/mol) e baixa volatilidade.

Neste processo, a mistura é alimentada a 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. Assim sendo, 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).

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído.

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).

Este tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, a baixas temperaturas, tem utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alta massa molar bem como para aqueles termicamente sensíveis (ERCIYES *et al.*, 1987).

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 destilação molecular pertence ao tipo de processos que usa a técnica de separação a condições de alto vácuo (intervalo de pressão entre 1 mbar e 0,001 mbar absoluto), temperaturas reduzidas, alta taxa de evaporação (20-40 g/(m²s)) (CVENGROS *et al.*, 2000) e tempo de exposição curto do material à temperatura de operação, minimizando as perdas por decomposição térmica. Devem-se cumprir os seguintes requisitos para que a destilação ocorra:

- ✚ As moléculas geradas devem encontrar um caminho livre entre o evaporador e o condensador.
- ✚ A pressão deve ser baixa.
- ✚ O condensador deve estar separado do evaporador por uma distância menor do que o livre percurso médio (*Mean Free Path*) das moléculas que estão sendo evaporadas.

Com estas condições, teoricamente, a volta das moléculas da fase vapor até a

fase líquida não ocorre e a taxa de evaporação é devido à taxa de moléculas que escapam da superfície líquida e, portanto, não existe equilíbrio de fases como nos processos de destilação convencionais (HICKMAN, 1943).

Este processo pode ser melhor caracterizado através da comparação com os dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor (BURROWS, 1960), que se apresentam na Tabela 4. A destilação molecular difere da destilação convencional porque nem o ponto de bolha nem a formação de bolhas são fatores determinantes; e difere da evaporação pelo fato de que ela ocorre quando existe uma diferença de temperatura entre as superfícies de evaporação e de condensação, e é independente da condição termodinâmica da fase vapor (GREENBERG, 1972).

Tabela 4. Comparação do processo de destilação molecular com os dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor.

	<i>Destilação Convencional</i>	<i>Evaporação</i>	<i>Destilação molecular</i>
Definição	Processo que consiste em se aquecer um líquido até que seus componentes mais voláteis passem à fase vapor e na continuação, separar estes componentes por meio da condensação.	Processo físico onde as moléculas em estado líquido passam ao estado vapor, por meio de energia suficiente para vencer a tensão superficial.	Tipo especial de vaporização a baixas pressões e baixas temperaturas.
Objetivo	Separar uma mistura de vários componentes fazendo uso de suas distintas volatilidades.	Gerar vapor na superfície de um líquido.	Separar e purificar materiais com moléculas de alta massa molar e materiais termicamente sensíveis.
Principais Características	<ul style="list-style-type: none"> • Vapor é geralmente formado no seio do líquido em forma de bolhas cuja taxa é proporcional ao calor cedido ao líquido pelo refervedor. • Está governada pelo equilíbrio termodinâmico. • A pressão total ativa no sistema é a pressão de vapor termodinâmica da fase líquida. • É um processo de separação difusional. 	<ul style="list-style-type: none"> • O vapor é gerado na superfície de um líquido cuja condição termodinâmica se encontra abaixo de seu ponto de bolha a uma taxa que é função da temperatura da superfície do líquido e da condição do vapor acima da superfície. • A diferença da ebulição, a evaporação é um processo paulatino. 	<ul style="list-style-type: none"> • Não existe equilíbrio líquido-vapor. • A temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecido ao líquido e não são influenciadas pela condição do vapor.

Fonte: BATISTELLA, 1996.

2.4.1 Fundamentos do Processo de Destilação Molecular

Na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado e a convecção devido à ebulição não existe, como ocorre na destilação

convencional. Em razão desta característica e, considerando-se que a alta viscosidade e as massas molares elevadas dificultam a difusão (PERRY e CHILTON, 1980), a destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isto pode ser feito de três formas:

- Pela agitação vigorosa do líquido, que exige agitação no destilador. 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 interno é o evaporador e o tubo externo é o condensador;
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (PERRY e CHILTON, 1980).

Os equipamentos utilizados no processo de destilação molecular possuem duas configurações principais: o centrífugo (Figura 7) e o de filme agitado (Figura 8), sendo que o destilador de filme agitado é uma versão do destilador de filme descendente com agitação. A Tabela 5 apresenta as características mais relevantes dos equipamentos de destilação molecular.

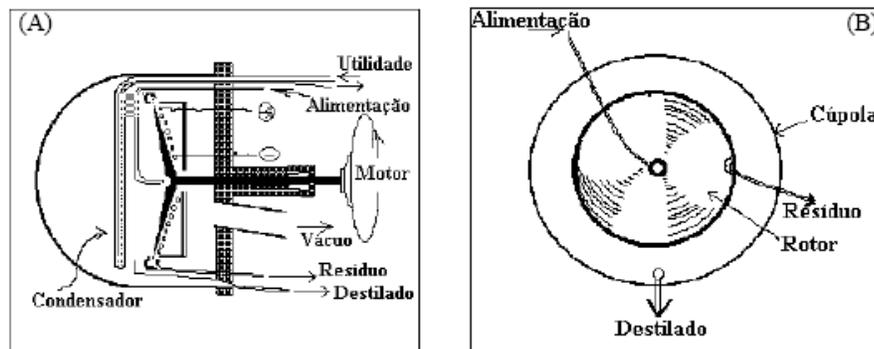


Figura 7. Destilador (evaporador) molecular centrífugo: Vista lateral (A) e frontal (B) (BATISTELLA, 1996).

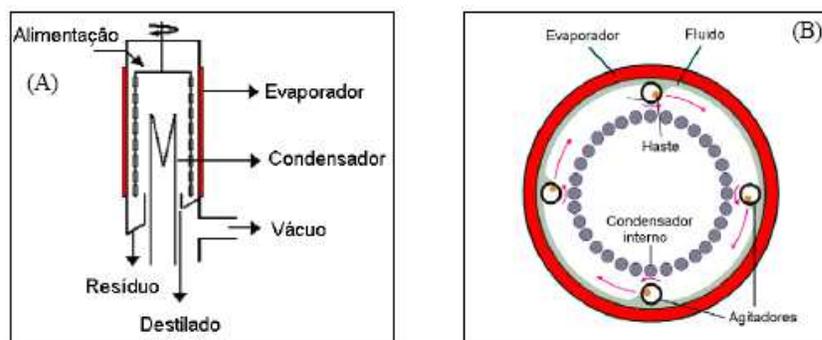


Figura 8. Destilador (Evaporador) molecular de filme agitado - Vista lateral (A) e superior (B). (BATISTELLA, 1996)

Tabela 5. Características do destilador molecular centrífugo e do destilador molecular de filme agitado.

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

Neste trabalho, o destilador molecular de filme descendente e o destilador

molecular centrífugo serão utilizados.

2.5 Planejamento de Experimentos

O planejamento de Experimentos (em inglês *Design of Experiments*, DOE) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, ou seja, para definir quais dados, em que quantidade e em que condições devem ser coletados durante um determinado experimento, buscando, basicamente, satisfazer dois objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo. É, portanto, uma técnica de extrema importância para a indústria, pois seu emprego permite resultados mais confiáveis e em menor tempo também, parâmetros fundamentais em época de concorrência acirrada. A sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez (<http://www.numa.org.br>).

A estatística é usada quando a quantidade de informações é numerosa, porém a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento de experimentos em que estes dados devem ser obtidos, e quando isso é feito de forma apropriada, muitas conclusões podem ser tiradas (NETO *et. al.*, 2001).

COLEMAN & MONTGOMERY (1993) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos na Indústria:

- ✚ Caracterização do problema
- ✚ Escolha dos fatores de influência e níveis
- ✚ Seleção das variáveis de resposta
- ✚ Determinação de um modelo de planejamento de experimento
- ✚ Condução do experimento

✚ Análise dos dados

✚ Conclusões e recomendações

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de modo que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se está procurando. No presente trabalho, foram analisadas duas diferentes modalidades de planejamento de experimentos: o Planejamento Fatorial Completo e o Planejamento Fatorial Estrela.

2.5.1 Óleos Lubrificantes

Na literatura, trabalhos relacionados à purificação de óleos lubrificantes a partir da destilação molecular são poucos. Em SANTOS (2005), foram analisados cinco óleos lubrificantes empregando um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais, cujas variáveis com efeito significativos foram a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. WINTER *et al.* (2006) realizaram a análise de um óleo lubrificante através de um planejamento fatorial fracionário e comprovou a significância dos efeitos destas duas variáveis incluindo também a temperatura do condensador, mas posteriormente foi feito um planejamento fatorial completo 2^3 onde WINTER *et al.* (2006) mostraram que apenas a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação tinham efeito significativo no modelo estatístico proposto.

Para obter um modelo estatístico mais completo, SANTOS (2005) sugeriu que fosse necessário fazer um planejamento Estrela que contém quatro pontos experimentais a mais. Desta maneira, se passaria de 07 pontos experimentais a 11 com os quais podem se obter informações mais completas sobre o modelo estatístico.

3 *Materiais e Métodos*

Neste capítulo, são descritas as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho. Um esquema da metodologia utilizada é apresentado na Figura 9.

Como a operação do equipamento de destilação molecular com petróleo requer condições de operação devidamente controladas, para cada tipo de amostra devem ser monitoradas as seguintes variáveis:

- ✚ Limpeza do equipamento e cuidados operacionais.
- ✚ Verificação de vazamentos.
- ✚ Condições de aquecimento do evaporador e das linhas das correntes de produtos.
- ✚ Procedimentos operacionais para estabelecimento de alto vácuo no sistema de destilação molecular.
- ✚ Sistema de espalhamento do filme.
- ✚ Rotação do agitador.
- ✚ Sistema de coleta das amostras.
- ✚ Condição de alimentação da matéria prima.
- ✚ Estabilidade da operação.
- ✚ Controle do funcionamento da bomba responsável pela alimentação constante estabelecida no sistema.
- ✚ Monitoramento do sistema de banho termostático, tanto do evaporador quanto do condensador.
- ✚ Supervisão das variáveis de controle.

- ✚ A taxa de alimentação deve ser programada.
- ✚ A pressão deve ser cuidadosamente monitorada, por se tratar de níveis de 10^{-3} mbar.
- ✚ Avaliação de possíveis falhas do sistema de alto vácuo.

Os óleos lubrificantes são matérias-primas muito menos viscosas que o petróleo, logo no presente trabalho foram realizados experimentos para a familiarização com o processo de destilação molecular e com o equipamento com estes materiais, devido ao manuseio deles ser menos complicado. Foram utilizados quatro tipos de óleos lubrificantes nacionais com viscosidades diferentes, fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS. Por sigilo do fabricante, definiram-se os óleos lubrificantes por "X", "Y", "W" e "Z"². Foram utilizados também dois resíduos de petróleo, Gamma 400°C+, proveniente da base da coluna de destilação atmosférica (RAT), (norma ASTM D2892) e, Gamma 565°C+, proveniente da base da coluna de destilação a vácuo (RV) da unidade de destilação do CENPES/PETROBRAS (norma ASTM D5236).

Além disso, neste capítulo, é apresentada a metodologia do processo de destilação molecular, o planejamento de experimentos, a caracterização dos óleos lubrificantes, que inclui cor e viscosidade, a extensão da curva PEV e a caracterização do petróleo que inclui a Massa Molar (\overline{M}_n), a Densidade Relativa (γ), a Capacidade Calorífica (C_p), a Viscosidade (ν), a Entalpia (H), a Condutividade Térmica (k) e algumas propriedades críticas como a Temperatura Crítica (T_c) e a Pressão Crítica (P_c).

² A partir daqui, por conveniência, os nomes fictícios dos óleos serão descritos sem aspas.

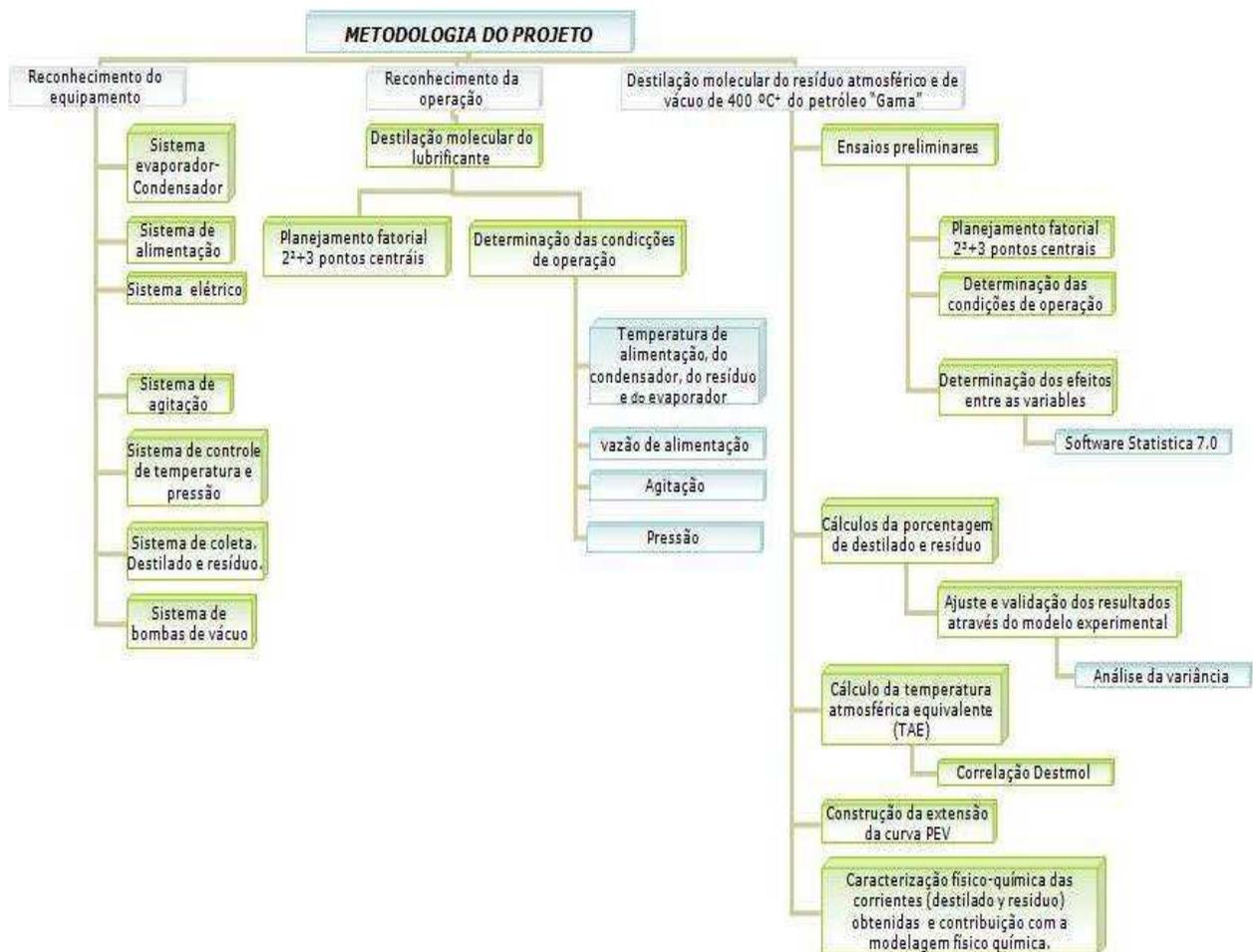


Figura 9. Metodologia do Projeto.

3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente (DMFD)

3.1.1 Equipamento de DMFD

O destilador molecular de filme descendente utilizado neste trabalho de dissertação foi fabricado pela UIC–GmbH, modelo KDL 5, disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e no LOPCA da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP (Figura 10).

A parte principal do destilador consiste em um evaporador e um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos (Figura 11). A distância entre as paredes do

evaporador e do condensador são da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente, da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido quente, conforme o *design* do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente a água. As dimensões principais desse equipamento são da ordem de 10 cm de altura (escala de laboratório), até 5 metros de altura (escala industrial).

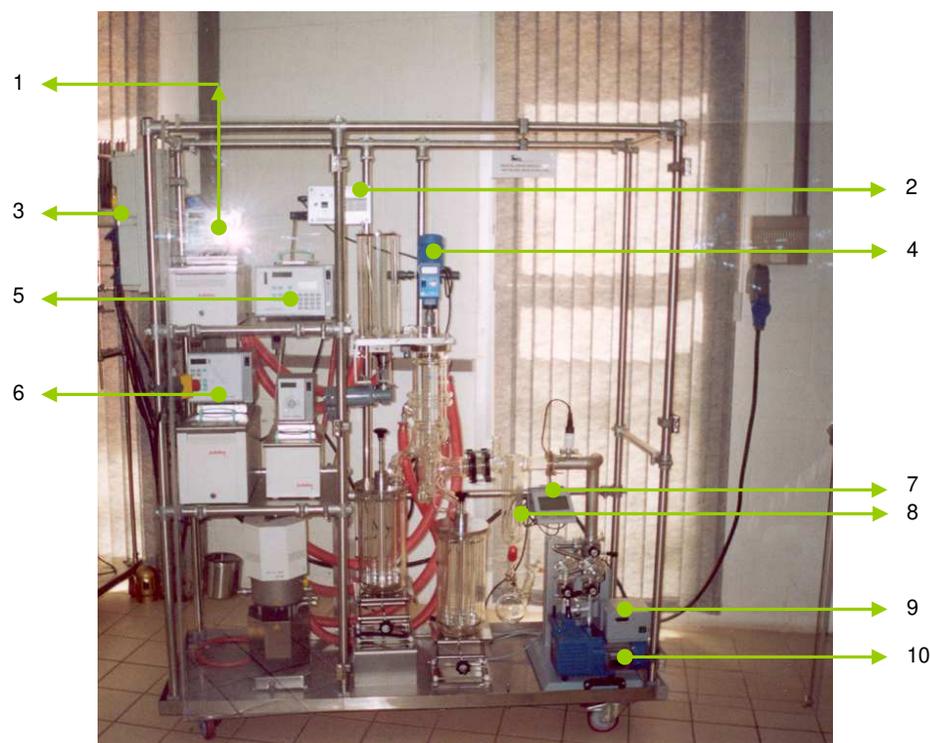


Figura 10. Foto do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS / FEQ/ UNICAMP

1. Controlador da alimentação
2. Válvula de alimentação (vazão)
3. Botão vermelho para ligar o equipamento
4. Sistema de agitação
5. Controlador da temperatura do evaporador
6. Controlador da temperatura do resíduo
7. Visor da pressão
8. Depósito de nitrogênio
9. Bomba difusora
10. Bomba mecânica

No equipamento disponível no laboratório, o evaporador é envolvido por uma camisa de aquecimento, onde circula um fluido com capacidade de aquecimento de até 330 °C. No condensador, há um fluido refrigerante (água) que é transportado internamente por meio de serpentina, cujo objetivo é resfriar a superfície do condensador. Para que haja uma boa separação dos componentes, faz-se necessária uma diferença de temperatura mínima de até 50°C entre o evaporador e o condensador garantindo, portanto, uma boa troca térmica no equipamento.

Na Figura 12 se apresenta uma visão interna do destilador molecular de filme descendente e cada uma das suas principais partes.



Figura 11. Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

O sistema conta com quatro controladores de temperatura independentes que regulam as temperaturas da alimentação, do evaporador, do condensador e da saída de resíduo. Na Tabela 6, encontram-se as variações de temperatura possíveis em cada parte do destilador. Deve-se destacar que as temperaturas da alimentação e do resíduo são, também, de suma importância na operação do equipamento. Caso a matéria-prima seja, por exemplo, petróleo, é necessário um valor elevado dessas variáveis para permitir que o escoamento deste material seja adequado, pois em altas temperaturas o petróleo fica mais fluido, ou menos viscoso.

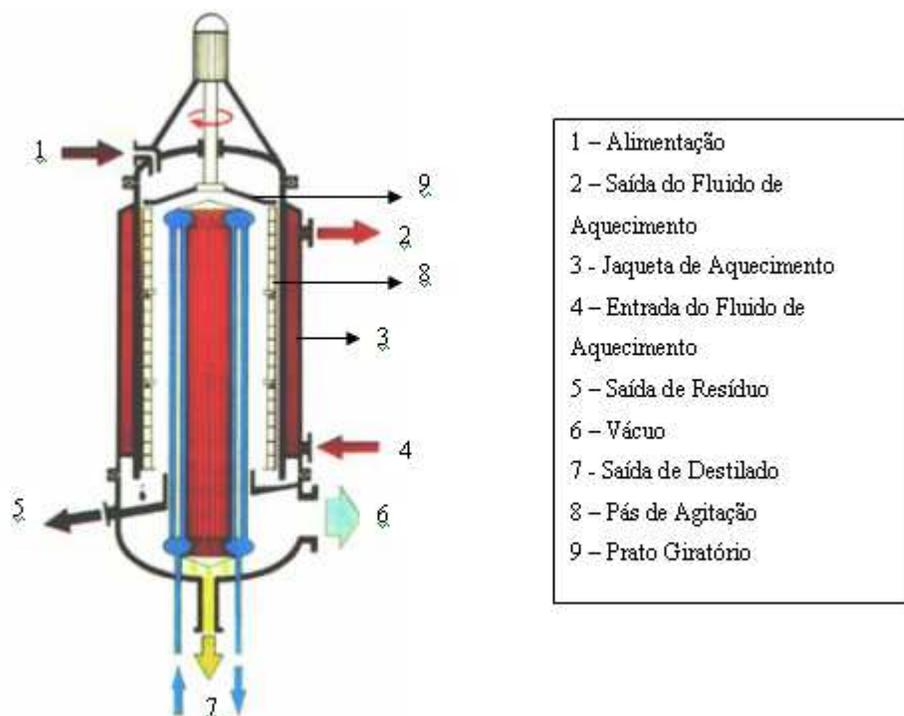


Figura 12. Visão interna do Destilador Molecular de Filme Descendente. (<http://www.uic-gmbh.de>)

Tabela 6. Variações possíveis de temperatura no destilador.

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

O destilador molecular somente funciona de maneira eficiente com pressões muito baixas (BATISTELLA, 1996), conforme descrição anterior. Para atingir uma pressão tão baixa, é necessário o uso de um sistema de bombas em série no equipamento. Este sistema é composto por uma bomba mecânica, conhecida também como bomba auxiliar e uma bomba difusora. A primeira bomba consegue estabelecer um vácuo de, aproximadamente, $7,5 \cdot 10^{-3}$ mmHg. Esta se mantém ligada para que a segunda bomba, a difusora, responsável pelo alto vácuo do sistema, consiga atingir a pressão necessária de $7,5 \cdot 10^{-4}$ 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, por ventura,

poderiam atingir e danificar a operação das bombas.

3.1.2 O Processo de Destilação Molecular de Filme Descendente

O princípio de operação (apresentado na Figura 13) é como se segue: uma bomba de engrenagem, com uma vazão pré-estabelecida, alimenta a amostra proveniente de um recipiente com aquecimento a uma temperatura de alimentação, também pré-estabelecida, sobre um prato de distribuição giratório. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador que também se encontra a uma temperatura pré-estabelecida; a gravidade faz o material fluir para baixo; o sistema de agitação redistribui a amostra uniformemente e constantemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior na forma de um filme muito fino na parede de evaporador, onde é parcialmente vaporizado. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível.

O aquecimento do evaporador é feito pelo líquido térmico que circula pela jaqueta (lado mais externo do destilador). O condensador é composto por um sistema de serpentinas em vidro colocado na parte central do destilador por onde circula um fluido frio (no caso, água).

Os componentes voláteis do material da alimentação vaporizam deste filme fino e condensam no condensador interno resfriado. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o resíduo são conduzidos separadamente aos recipientes coletores. O destilado e o resíduo são coletados separadamente em cilindros reservatórios agrupados em dois carrosséis, respectivamente, facilitando a operação, uma vez que não há necessidade de quebra do vácuo a cada temperatura do evaporador utilizada.

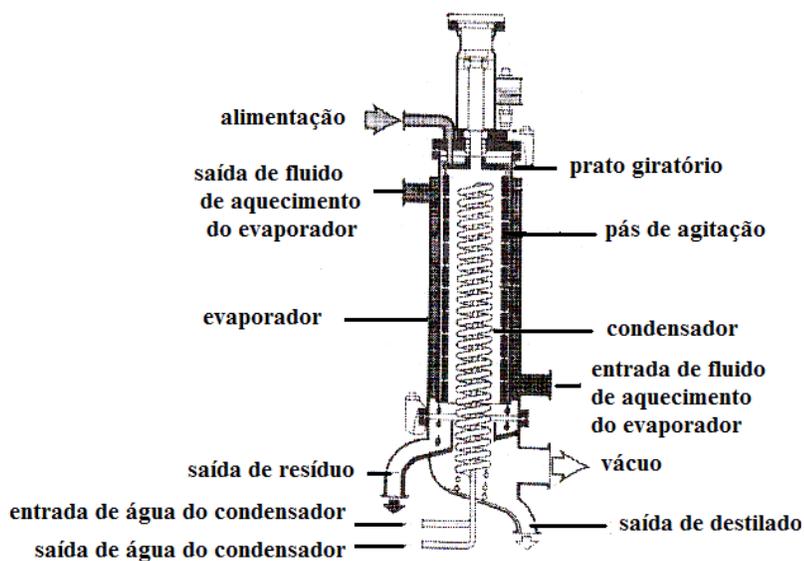


Figura 13. Representação esquemática do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP. (ALTGELT E BODUSZYNSKI, 1994)

Cada carrossel (Figura 14) consiste de seis cilindros que podem ser posicionados e movidos pelo operador sem interromper o processo de destilação. Todo o sistema, inclusive os carrosséis, opera sob alto vácuo. Cinco e seis cortes podem ser obtidos em diferentes temperaturas de evaporador (também chamada temperatura do destilador molecular) em um mesmo ciclo de destilação, mantendo a rotação do agitador, a taxa de alimentação, o vácuo e as temperaturas de aquecimento secundárias constantes ($T_{\text{condensador}}$, $T_{\text{saída de resíduo}}$, $T_{\text{alimentação}}$). O material coletado em cada corte de temperatura (destilado e resíduo) é pesado para determinar o rendimento da destilação.



Figura 14. Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

Através da característica especial da destilação molecular, de poder operar a pressões tão baixas como $7,5 \cdot 10^{-4}$ mmHg, a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura reduzida do filme possibilita um tempo de residência muito curto na superfície do evaporador aquecido. Isto produz uma destilação muito branda, ao passo que frações podem ser destiladas sem atingir a temperatura de decomposição dos materiais. O tempo de residência aproximado do destilador molecular de filme descendente é de um minuto.

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

3.2 Destilador Molecular Centrífugo (DMC)

3.2.1 O Equipamento no DMC

O destilador molecular centrífugo utilizado neste trabalho de dissertação foi fabricado pela MYERS VACUUM, e também pertence ao Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e LOPCA da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP (Figura 15).



Figura 15. Destilador Molecular Centrífugo, disponível no LDPS/LOPCA/FEQ/UNICAMP. (ROCHA, 2008)

O equipamento tem uma cúpula (CU) que geralmente é de vidro e tem por finalidade básica isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. Apresenta-se também como um condensador complementar, resfriado a ar (BATISTELLA, 1996).

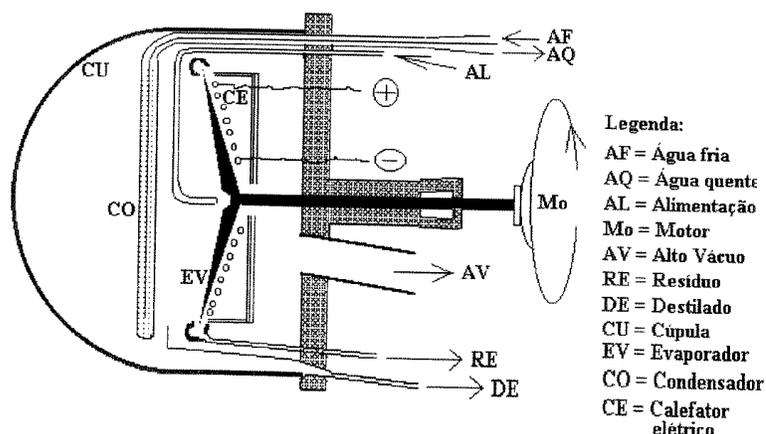


Figura 16. Esquema de um destilador molecular centrífugo (HICKMAN, 1943).

O condensador (CO) tem a forma de um disco, de diâmetro parecido ao do evaporador e fica normalmente a uma distância média do evaporador côncavo (EV) descrita pelo livre percurso médio da molécula, como é no destilador molecular de filme descendente. Água circula pelo condensador através de uma chicana simples. (BATISTELLA, 1996).

O evaporador, de acordo com a Figura 16, tem um formato de disco côncavo e por meio de um motor elétrico é conferido a ele um movimento de rotação. O evaporador está fixo na base por meio de rolamentos e um sistema de gaxetas e é aquecido por meio de um sistema de calefação elétrica (CE), que dispõe de isolantes para conservar o calor de uma melhor maneira (BATISTELLA, 1996).

A força de escoamento do fluido é regida pela força centrífuga e é, portanto, independente da força gravitacional, ao contrário da destilação molecular de filme descendente (BRUIN, 1969).

O vapor condensado é escoado para a região inferior do destilador, através de uma tubulação suportada por uma manta de aquecimento, que opcionalmente pode ser utilizada caso o fluido seja muito viscoso. Esse escoamento se dá pela sucção de duas bombas que ficam na saída do destilador. O mesmo acontece com o vapor não condensado.

O equipamento também dispõe de um controlador, que manipula as variáveis do processo. Essas variáveis são: a temperatura da alimentação, temperatura do condensador, temperatura do evaporador, leitura da pressão, temperatura das mantas de aquecimento da saída do equipamento, acionamento das bombas de alimentação e saída e, finalmente, a chave geral do equipamento.

3.2.2 O Processo de Destilação Molecular Centrífugo.

A matéria-prima, inicialmente, é armazenada num tanque de alimentação, onde é succionada através de uma bomba dosadora. Esta é alimentada até o centro do evaporador a uma vazão de alimentação pré-determinada.

O líquido a ser destilado é aquecido até a temperatura de alimentação, degaseificado em um recipiente colocado antes do destilador e conduzido por um tubo até o centro do rotor, onde existe uma cavidade para espalhar melhor o líquido. O líquido destilante é conduzido até as bordas do evaporador, pela força centrífuga gerada pela rotação do disco e forma uma camada líquida muito fina. Durante o escoamento pelo evaporador, nas bordas, é provocado um destilado livre dos componentes mais voláteis, que é coletado por uma calha concêntrica ao rotor e conduzido para fora do destilador até uma recipiente. Na parte inferior do destilador, é coletado o condensado (destilado) (BATISTELLA, 1996).

O evaporador apresenta uma rotação fixa em 1350 rpm e é devido a esta rotação que existe a força centrífuga responsável pela formação do fino filme líquido uniforme presente na superfície do evaporador (FREGOLENTE *et al.*, 2005).

Para a realização do planejamento fatorial, consideram-se as variáveis temperatura do evaporador e vazão de alimentação como independentes, como já foi verificado em SANTOS (2005) e WINTER *et al.* (2006).

A temperatura do condensador foi controlada através de um banho termostático a

25 °C. A pressão de operação foi fixada a 0,1 mmHg ou aproximadamente 13 Pa (SI). A uma pressão tão baixa, foi necessário o uso de uma bomba mecânica, conhecida também como bomba auxiliar até a pressão de 0,3 mmHg e, posteriormente, de uma bomba difusora para atingir a pressão mínima requerida. As duas bombas funcionam em série e o procedimento operacional é similar ao destilador molecular de filme descendente.

3.3 Extensão da Curva PEV

Para realizar a extensão da curva PEV do RAT 400°C+ foram, inicialmente, definidas as condições de trabalho do equipamento (temperatura, pressão, vazão) a serem utilizadas. Depois de algumas mudanças da temperatura do evaporador desde 80°C até 120°C apareceram as primeiras gotas de destilado para o RAT 400°C+, mas o fluido deste foi em pequena quantidade e muito viscoso, então a temperatura inicial do evaporador passou a ser de 125°C. Por limitações do equipamento, a temperatura máxima foi de 330°C.

Foram feitas 07 corridas em diferentes pontos de temperatura do evaporador entre 125-330°C. As temperaturas do evaporador foram: 125°C, 160°C, 195°C, 230°C, 260°C, 300°C, 330°C. Em cada uma das temperaturas foi calculada a porcentagem de destilado em massa obtida no destilador molecular. A partir destes dados e com os dados recebidos do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES/PETROBRAS) da curva PEV do petróleo analisado, foi estendida esta curva até valores de 678°C (temperatura máxima por limitação do equipamento).

Da mesma forma para o RV 565°C+, foram definidas as condições de trabalho do equipamento, mas por se tratar de um resíduo mais pesado, iniciou-se desde uma temperatura no evaporador de 240°C. Depois de uma análise, a temperatura inicial do evaporador foi de 250°C. Assim, foram feitas 05 corridas em diferentes pontos de temperatura do evaporador entre 240-330°C. Estas temperaturas foram: 250°C, 270°C, 290°C, 310°C, 330°C e do mesmo jeito do que com o RAT 400°C+ foi

calculada a porcentagem de destilado em massa do destilador molecular.

Enquanto as amostras do RAT 400°C+ e do RV 565°C+ e estavam sendo destiladas foi realizado um sensoriamento da temperatura do evaporador em tempo real por meio de um Termógrafo infravermelho.

O Termógrafo utilizado foi o modelo Ti50 IR FlexCam® da marca FLUKE® e que apresentado na Figura 17.



Figura 17. Foto do Termógrafo infravermelho pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.

3.4 Planejamento de Experimentos

No planejamento de qualquer experimento, a primeira ação é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos ou quantitativos. (NETO *et. al.*, 2001).

O planejamento fatorial de dois níveis é muito útil em investigações preliminares, quando quer se saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, e não se está preocupado ainda em descrever muito rigorosamente essa possível influência (BOX *et. al.*, 1978).

Os planejamentos fatoriais consistem, basicamente, em selecionar um número fixo de níveis onde cada variável independente (fatores ou variáveis de manipulação)

de interesse varia em todas as combinações possíveis sucessivamente 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. Em outras palavras, deseja-se descobrir como a variável resposta é influenciada pelas variáveis dependentes do sistema (NETO *et. al.*, 2001).

Neste trabalho, foi usada como ferramenta para a análise estatística o programa Statística 7.0. No Capítulo 4, são mostrados os planejamentos dos experimentos e a análise correspondente dos mesmos mais detalhadamente, usando como matéria-prima óleos lubrificantes e os dois resíduos pesados de petróleo, provenientes da base da coluna de destilação atmosférica e da coluna de destilação a vácuo da unidade de destilação do CENPES/ PETROBRAS (normas ASTM D2892 e D5236), Gamma 400°C + e Gamma 565°C+.

Como primeiro passo, devem ser definidas as variáveis independentes e as variáveis dependentes (respostas). Por trabalhos realizados anteriormente (SANTOS, 2005, WINTER *et al.*, 2006), verificou-se que as variáveis independentes do destilador molecular são a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador, temperatura esta que promove a destilação molecular ($T_{\text{evap.}}$). A variável dependente, ou variável resposta (inicialmente empregada neste trabalho), é a porcentagem de destilado que é obtida como a razão entre a massa de destilado e a massa dos dois produtos. Apesar disso, foi feito um planejamento de experimentos para analisar a influência da temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a vazão, como variáveis independentes, na porcentagem de destilado.

A destilação de óleos lubrificantes foi feita em dois equipamentos, o destilador molecular de filme descendente e o destilador molecular centrífugo. No primeiro fez-se um planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais para o óleo X e um planejamento fatorial do tipo estrela para o óleo Y e no segundo, um planejamento fatorial do tipo estrela ou fatorial axial para os dois os óleos W e Z.

A destilação dos resíduos de petróleo foi feita no destilador molecular de filme descendente. Inicialmente, foi feita a análise da influência da temperatura da alimentação, da temperatura do evaporador e da vazão no fluxo de destilado e na porcentagem de destilado em massa. Posteriormente, e tendo em conta esta análise, foram eleitas a vazão de alimentação e as temperaturas de operação (temperaturas do evaporador, temperaturas do condensador e temperatura de alimentação) a serem utilizadas na extensão da curva PEV.

3.4.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

Como foi mencionado anteriormente, as variáveis do processo estudadas foram a temperatura do evaporador (temperatura que promove a destilação, T_{DM}) e a vazão de alimentação, Q . As outras variáveis do processo como temperatura de alimentação, temperatura da corrente de resíduo, pressão do sistema e rotação do prato giratório foram fixadas ou trabalhadas de acordo com os requerimentos básicos da destilação molecular. A temperatura do condensador variou de acordo com a temperatura mínima de troca térmica, que tem que ser respeitada. A temperatura do condensador não afeta significativamente a variável resposta, portanto não têm efeito essas variações (SANTOS, 2005; WINTER *et al.*, 2006).

Foram feitas sete corridas para o óleo X de acordo com o planejamento fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais. A temperatura mínima utilizada foi de 120°C e a máxima de 210°C. Estas temperaturas representam os níveis do planejamento. Assim, a temperatura de 120°C é o nível inferior (-1) e a temperatura de 210°C é o nível superior (+1). O nível central é representado estatisticamente por zero (0).

Cada nível é obtido através de uma normalização de variáveis independentes. Para a temperatura pode-se notar que o nível inferior (-1) era 120°C, o ponto central 165°C (0) e o nível superior (+1) 210°C. Obtêm-se os níveis (-1) e (+1) através das equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$\frac{120-165}{(210-120)/2} = \frac{-45}{45} = -1 \quad (3.1)$$

$$\frac{210-165}{(210-120)/2} = \frac{45}{45} = +1 \quad (3.2)$$

Para a vazão de alimentação, o nível inferior foi 500 mL/h (-1) e o nível superior foi 1000 mL/h (+1). O ponto central foi 750 mL/h (0). Podem-se obter os níveis (-1) e (+1) das variáveis independentes normalizadas para a vazão de alimentação de uma maneira similar aquela como foi feita na equação 3.1 e 3.2 para a temperatura.

Foi adotada a representação dos níveis para facilitar o entendimento do uso das variáveis independentes no modelo estatístico. Dessa maneira, a partir dos níveis é favorecida a determinação e padronização da faixa de trabalho proposta.

Para o óleo Y, foram realizadas 11 corridas, com três pontos centrais. Igualmente que no planejamento fatorial completo, o nível inferior foi representado por (-1) e o nível superior por (+1). Trabalhou-se com pontos axiais que ficam além dos níveis superiores e inferiores. Estes pontos são representados por menos raiz de dois (-1,4142) e por mais raiz de dois (+1,4142). A configuração estrela se dá pelo incremento destes pontos axiais, gerando os níveis no formato de uma estrela (NETO *et. al.*, 2001).

Para o RAT 400°C+, na análise da influência da temperatura da alimentação, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação na porcentagem de destilado, também foram feitas 11 corridas, incluindo os três pontos centrais; com a mesma representação dos níveis que nos óleos lubrificantes, mas foi feito um planejamento completo com três variáveis independentes do tipo 2³ com três pontos centrais.

Para a elaboração da curva PEV estendida do RAT 400°C+ foram utilizadas sete

temperaturas diferentes começando de 125°C até 330° C. As temperaturas trabalhadas foram 125°C, 160°C, 195°C, 230°C, 260°C , 300°C e 330°C. Para o RV 565°C foram utilizadas cinco temperaturas diferente s: 250°C, 270°C, 290°C, 310°C e 330°C.

3.4.2 Destilador Molecular Centrífugo

Para o destilador molecular centrífugo, realizaram-se planejamentos fatoriais do tipo estrela para dois tipos de óleos lubrificantes, W e Z. A variável resposta é a mesma do planejamento no destilador molecular de filme descendente, a porcentagem de destilado, e as variáveis independentes são a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador.

Em cada óleo, foram realizadas 11 corridas, cada uma delas com três pontos centrais. O nível inferior foi representado por (-1) e o nível superior por (+1). Trabalhou-se da mesma maneira do que com o óleo Z no destilador de filme descendente.

3.5 Caracterização dos óleos lubrificantes

Originalmente, o propósito do uso dos óleos lubrificantes era a familiarização com o equipamento e com o processo de destilação molecular, mas devido ao potencial da destilação molecular na valorização deste produto, foi feita a caracterização de um dos óleos através de duas propriedades importantes: a cor e a viscosidade cinemática.

3.5.1 Viscosidade

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto

maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta. (<http://pt.wikipedia.org/>). Esta propriedade pode se definir pela lei de Newton da viscosidade:

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (3.3)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, μ é a viscosidade dinâmica, e $\frac{\partial u}{\partial y}$ é o gradiente da velocidade à qual está submetida o fluido na direção y .

Esta propriedade também é chamada de viscosidade dinâmica. A viscosidade cinemática, largamente empregada na caracterização de óleos lubrificantes, é justamente a razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade, como mostra a Equação 3.4.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.4)$$

onde ν é a viscosidade cinemática³, dada em cSt (centistokes) ou $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; μ é a viscosidade dinâmica, em $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (SI); e ρ é a densidade, em $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (SI). É necessário, portanto, converter a unidade de viscosidade cinemática de $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para cSt.

Para os óleos lubrificantes as viscosidades cinemáticas foram obtidas através do viscosímetro Cannon-Fenske número 200, devidamente calibrado (Figura 18, no lado esquerdo). Para estas medições, foi feita uma montagem que pode ser observada na Figura 18, ao lado direito.

Para realizar as medições de viscosidades é necessário determinar a constante

³ Neste trabalho, o valor da viscosidade cinemática é dado em cSt, que é igual a $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. No SI, o valor da viscosidade é dado em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

viscosimétrica (c) do viscosímetro. Esta constante foi medida por meio da equação 3.5, mediante 10 medições com água a 25°C, já que o valor desta viscosidade cinemática era conhecido, ($\nu = 0,89174$ cSt).

$$\nu = c.t \quad (3.5)$$

onde c é um parâmetro adimensional que representa a constante viscosimétrica e t é o tempo em segundos.



Figura 18. Viscosímetro Cannon-Fenske 200 e aparatos para medição da viscosidade cinemática. (ROCHA, 2008)

A montagem feita para a medição da viscosidade consta de um banho termostático onde foi imerso o viscosímetro. Este banho é utilizado para controlar a temperatura na medição. A leitura da viscosidade é sensível a variações de temperatura. As temperaturas de medição foram 25°C e 40°C. Estas duas temperaturas estão na faixa prevista pela norma ASTM D445, mas por SBAITE *et al.*, (2003), sabe-se que a temperatura padrão utilizada na medição da viscosidade cinemática é de 40°C. Foi utilizado ar comprimido para limpeza do viscosímetro. O procedimento experimental seguiu rigorosamente a norma ASTM D445.

Foram amostradas cinco frações do lubrificante Z obtidas no destilador molecular centrífugo (1, 2, 6, 9 e 11) provenientes das correntes de destilado e resíduo (10 amostras no total) e a amostra original. Repetiram-se três vezes as medições em cada amostra seguindo a norma citada anteriormente.

3.5.2 Análise de Cor

Espectroscopia é a designação para toda técnica de levantamento de dados físico-químicos através de transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra.

A espectroscopia de absorbância molecular nas regiões ultravioleta e luz visível é um robusto instrumento para análise quantitativa aplicado para os mais diferentes tipos de materiais. Nesse estudo, foi empregada esta técnica no cálculo quantitativo da transmitância das amostras do óleo lubrificante Z. O fotocolorímetro utilizado foi o MOD. 500M da *Analyser*, conforme a Figura 19.

Por meio deste equipamento, foram calculadas as transmitâncias das amostras e posteriormente foram comparadas com as cores Gardner, previstas pela norma ASTM D1544.

Quando um feixe de luz passa através de uma solução, boa parte desse feixe é absorvida na amostra. Dessa maneira, a fração dessa radiação, ou seja, a relação entre a intensidade emergente do feixe na solução e a intensidade de um feixe de radiação monocromática que incide em uma solução fornece a transmitância, dada em porcentagem, da amostra. A cor é um fenômeno óptico provocado pela ação de um feixe de fótons sobre células especializadas de retina, que transmitem através de informação pré-processada no nervo óptico, impressões para o sistema nervoso.



Figura 19. Fotocolorímetro utilizado na obtenção da transmitância.

3.6 Caracterização do Petróleo.

3.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura, do inglês *Differential Scanning Calorimetric* (DSC)

Em experimentos de calorimetria diferencial de varredura, se registra de forma contínua a capacidade calorífica de qualquer macromolécula em função da temperatura, obtendo-se o que comumente se denomina termograma. Este, geralmente, está caracterizado por um pico de absorção de calor correspondente a um processo ou transição termicamente induzida, pelo que, de acordo com o segundo princípio da termodinâmica (suposto o processo de equilíbrio), corresponde a um processo endotérmico.

A informação fundamental que proporciona o DSC é a capacidade calorífica relativa de um sistema em função da temperatura. O processamento subsequente desta magnitude pode proporcionar uma caracterização termodinâmica completa do processo pesquisado. Em geral, as informações que se podem obter a partir do DSC são:

1. A capacidade calorífica parcial absoluta do composto de interesse.
2. Os parâmetros termodinâmicos globais (as mudanças de entalpia [ΔH], de entropia [ΔS], de energia de Gibbs [ΔG] e da capacidade calorífica [ΔC_p]) associados à transição induzida por temperatura.

No DSC, a medida da capacidade calorífica se faz em modo diferencial (se mede a diferença de capacidade calorífica entre dois cadinhos os mais idênticos possíveis, onde em um deles é colocada a amostra a ser analisada e em outro a amostra referência) e de uma maneira contínua, isto é, aquecendo ou esfriando a amostra a uma velocidade constante. A principal desvantagem deste modo de operação é que a amostra nunca está estritamente em equilíbrio térmico (neste aspecto, o desenho dos

cadinhos é fundamental).

Em geral, um calorímetro de varredura exploratória consiste, basicamente, em dois cadinhos gêmeos, um atua de referência, e o outro contém a amostra, ambos situados simetricamente dentro de uma célula metálica desenhada para criar um meio quase adiabático, já que o equipamento permite um pequeno intercâmbio de calor com o meio. A temperatura desta célula é controlada através de termosensores de *chromel/constantan*, formados pela união entre a plataforma de *constantan* e os discos de *chromel* sujeitos à parte inferior da plataforma, dispostos de forma a estar o mais próximo possível dos cadinhos e, assim, viabilizar a medição da temperatura das amostras. Uma termopilha de elevada sensibilidade (múltiplas uniões bi metal ou de semicondutor) mede a diferença de temperatura entre os cadinhos calorimétricos e a temperatura da amostra é estimada pela união de *chromel/alumel* colocada embaixo da amostra. Um esquema de uma célula do DSC é apresentado na Figura 20.

Ao começar a varredura no DSC, dissipa-se a mesma potência térmica em cada cadinho mediante a apropriada intensidade de corrente e o valor desta corrente está fixado pela velocidade de varredura selecionada. A medida da diferença de capacidade calorífica se realiza utilizando um método de compensação simétrica. Este método está fundamentado em um sistema de retroalimentação que usa como sinal de erro o sinal elétrico gerado pela termopilha de células, quando se produz algum efeito térmico numa delas. Assim, o laço de controle se fecha dissipando na resistência calefatora do cadinho mais frio a potência térmica necessária para restabelecer a igualdade das temperaturas. Desta forma, os dois cadinhos se mantêm praticamente à mesma temperatura durante toda a varredura.

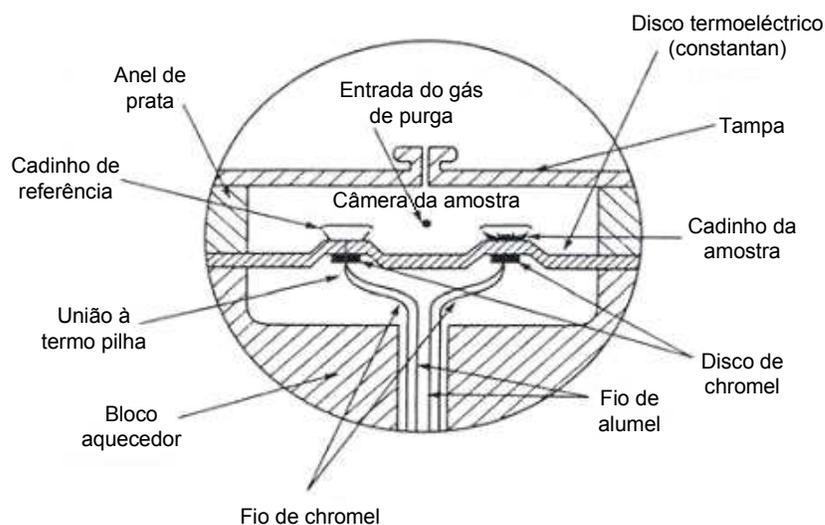


Figura 20. Esquema de uma célula do DSC

A uma velocidade de varredura constante, o excesso de potência dissipada no cadinho de medida é diretamente proporcional à diferença de capacidade calorífica entre os cadinhos, sendo esta última uma das magnitudes fundamentais obtidas neste instrumento (SADQI *et al.*, 2000).

O conhecimento da capacidade calorífica ou do calor específico (C_p) dos derivados do petróleo e de suas misturas é de grande importância prática no ramo da engenharia petroquímica, pois está associada com as operações de refinaria de petróleo e outros processos correlatos (ZANIER e JACKLE, 1996). Na literatura, dados experimentais consistentes sobre a capacidade calorífica do petróleo e seus derivados são bastante limitados, e outros estão disponíveis em pequenos intervalos de temperatura.

A capacidade calorífica é a grandeza física que determina a variação térmica de um corpo ao receber determinada quantidade de calor. O valor da capacidade calorífica é correspondente à quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do corpo em uma unidade de variação de temperatura. Esta propriedade caracteriza o corpo, e não a substância que o constitui. Dois corpos de massas e de

substâncias diferentes podem possuir a mesma capacidade calorífica. Dois corpos de massas diferentes e de mesma substância possuem capacidades caloríficas diferentes.

O calor específico é uma grandeza física que define a variação térmica de determinada substância ao receber determinada quantidade de calor. Também é chamado de capacidade térmica mássica. É constante para cada substância em cada estado físico e pode-se dizer que caracteriza uma substância (em determinado estado físico). Assim, é possível calcular o calor específico de uma substância a partir da capacidade calorífica de um corpo e da sua massa por meio da equação

$$C = C_p \cdot m \quad (3.6)$$

Onde C é a capacidade calorífica, C_p é o calor específico da substância e m é sua massa.

No desenvolvimento da modelagem matemática específica para frações pesadas e ultrapesadas de petróleo num destilador molecular é de grande importância a definição de parâmetros físico-químicos como a densidade da mistura destilante, a capacidade calorífica da mistura ou seu calor específico, a entalpia de vaporização, a viscosidade da mistura, a condutividade térmica, dentre outras; devido à utilização destes parâmetros no balanço de energia. Neste trabalho, foram realizados experimentos para determinação do calor específico de cortes e resíduos do RAT 400°C+ do petróleo Gamma obtidos do processo de destilação molecular, com o objetivo de ajustar os valores de A e B da equação que determina o calor específico, para este tipo de amostra, viabilizando uma melhor estimativa destes valores, e sua aplicação matemática nos balanços de energia envolvidos.

Para o desenvolvimento dos experimentos foram tomadas amostras de frações pesadas dos resíduos de uma coluna de destilação atmosférica do petróleo Gamma e os resíduos obtidos da destilação molecular deste petróleo às temperaturas de 195°C, 230°C, 260°C, 300°C e 330°C.

O equipamento utilizado é o Calorímetro Diferencial de Varredura DSC 823e pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP. Uma foto deste equipamento é mostrada na Figura 21.



Figura 21. Foto do Calorímetro diferencial de varredura DSC 823e pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.

Cada uma das amostras é pesada numa balança digital diretamente nos cadinhos utilizados no equipamento e estes são selados por meio de uma prensa. A tampa de cada cadinho é furada para ajudar na liberação de possíveis vapores ou gases obtidos pelo aquecimento das amostras que são extraídos do equipamento por meio de uma campana de extração.

Estas amostras são colocadas num compartimento do equipamento que tem outro cadinho vazio, o qual vai ser utilizado como referência na medição da capacidade calorífica. O sensor deste compartimento é mostrado na Figura 22.



Figura 22. Sensor do DSC 823e

Para a realização dos experimentos foi realizada, inicialmente, uma corrida desde uma temperatura de 25°C até 600°C do RAT 400°C+, com um fluxo de gás de purga de 50 mL/min. e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O gás utilizado foi nitrogênio.

Foi utilizado este fluxo de gás e esta taxa de aquecimento por estudos realizados anteriormente (GONÇALVES *et. al.*, 2005) que encontraram que estas eram as melhores condições para a realização destes experimentos.

Posteriormente, e tendo em conta os resultados obtidos na prova inicial, as corridas foram feitas a temperaturas de 80°C até 35 0°C, mantendo-se o mesmo fluxo de gás de purga de 50 mL/min. de nitrogênio e a taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta faixa de temperatura corresponde às temperaturas operacionais do destilador molecular, para o qual se está fazendo a modelagem e a simulação, e o limite visa, ainda, evitar a degradação do petróleo.

3.6.2 Osmometria de pressão de vapor (VPO)

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

O osmômetro possui dois termistores, como se apresenta na Figura 23, que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura em que, ΔR é a variação da resistência, R_0 é uma resistência de referência, α uma constante de proporcionalidade e ΔT é a variação de temperatura seguindo assim a relação da equação 3.7.

$$\Delta R = R_0 \alpha \Delta T \quad (3.7)$$

Sendo assim, em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar a massa molar.

Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores ocorrerá uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor e a condensação de vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando quedas na temperatura e na resistência.

Nos análises de VPO são feitas leituras de diferença de potencial ou tensão, (Δs) e como a corrente (i) é estabelecida, pode-se determinar a variação da resistência (lida em Ohm), como é mostrado na equação 3.8.

$$\Delta s = i\Delta R \quad (3.8)$$

E, conseqüentemente, pela equação 3.9.

$$\Delta s = iR_0\alpha\Delta T \quad (3.9)$$

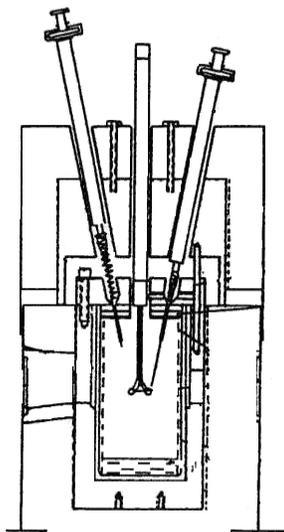


Figura 23. Esquema do Osmômetro de Pressão de vapor disponível no LOPCA/FEQ/UNICAMP

A VPO para determinação da massa molar é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de massa molar conhecida como referência. A massa molar é determinada pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de

referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar a massa molar.

Para o padrão primário, recomenda-se empregar uma substância de massa molar conhecida, com alto grau de pureza e equipamento estável nas condições de operação de ensaio. A constante K_p a ser obtida para o padrão primário envolve unidades em bases molares e é extraída de curvas de Δs (tensão) em função da concentração molal do soluto w_i . Neste caso, a concentração C é expressa como w_p (concentração molal do padrão em mol/Kg) e a massa molar \overline{M}_n , fica embutida na nova constante K_p , conforme equação 3.10.

$$K_p = \frac{K_i}{M_n} \frac{1}{\rho} \quad (3.10)$$

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

- Pela inclinação da curva Δs Vs w_p ;
- Ou extrapolação para diluição infinita ($w_p \rightarrow 0$) da curva $\Delta s/w_p$ Vs w_p , neste caso a constante é determinada pela intersecção.

$$K_p = \left(\frac{\Delta s}{w_p} \right)_{w_p \rightarrow 0} \quad (3.11)$$

K_p é a constante determinada pela intersecção.

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

$$K_a = \left(\frac{\Delta s}{X_a} \right)_{X_s \rightarrow 0} \quad (3.12)$$

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

A massa molar é obtida pela razão entre duas constantes, a constante do padrão e a constante da amostra, como é apresentada na equação 3.13.

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (3.13)$$

As massas molares médias das correntes dos cortes e dos resíduos obtidos por meio do processo de destilação molecular foram determinadas através de osmometria de pressão de vapor (VPO). O equipamento empregado nas análises foi um osmômetro de pressão de vapor da marca Knauer K-7000 apresentado na Figura 24, de origem alemã. A temperatura na câmara do osmômetro foi de 60 °C. Benzil fornecida pela Kodak e com alto teor de pureza foi utilizada como padrão. O tolueno utilizado foi da marca FM gold com pureza de 99,5%.



Figura 24. Foto do Osmômetro de pressão de vapor pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.

A primeira etapa para a determinação da massa molar consistiu na escolha da substância utilizada como referência (padrão). O manual que acompanha o

osmômetro de pressão de vapor apresenta uma tabela em que constam a faixa de temperatura ideal e a substância de referência apropriada para cada solvente. O solvente utilizado foi tolueno, devido a ser um bom solvente para derivados de petróleo e a substância utilizada como padrão em tolueno foi o Benzil.

O Benzil é uma substância que satisfaz todas as qualidades necessárias como padrão em experimentos de osmometria de pressão de vapor. No tratamento dos dados experimentais foi empregado o método de regressão linear que determina as constantes dos coeficientes angulares das curvas tensão Vs concentração.

Sendo assim, para as determinações das massas molares médias por osmometria deve-se, inicialmente, fazer uma curva de calibração de um padrão de massa molar conhecida. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 05 concentrações (representadas por C) de padrão e 04 medidas de sinal (cada uma dura 1 minuto e 20) para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada C . A partir desses dados, é feita então uma curva na qual a concentração é representada nas abscissas e a tensão nas ordenadas, e determina-se o coeficiente angular do padrão (constante do padrão (K_p)).

Em seguida, é realizada uma curva da amostra a ser analisada. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 05 concentrações diferentes e 04 medidas de sinal para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada uma delas. A partir desses dados, é feita uma curva igual à curva feita para o cálculo da constante do padrão e é determinado o coeficiente angular da amostra (constante da amostra (K_a)). A massa molar média é determinada então pela razão K_p/K_a .

3.6.3 Determinação da densidade e da viscosidade dos destilados.

A viscosidade é a principal propriedade física que descreve a resistência ao fluxo de um líquido. Os principais fatores que afetam a medida da viscosidade são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão,

taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico. Esta propriedade é altamente influenciada pela temperatura.

O viscosímetro *Stabinger SVM 3000* é um viscosímetro de rotação com geometria cilíndrica. Está construído segundo o princípio de *Couette*, com o tubo exterior em rotação e o objeto de medição no interior, com uma rotação mais lenta. Deve seu nome ao *Dr. Hans Stabinger*, quem o desenvolveu junto com sua equipe no laboratório de metrologia em Graz/Áustria, e reúne pela primeira vez a precisão ASTM D7042 exigida pelo mercado e a medição do índice de viscosidade segundo ASTM D2270/ISO 2909, em um compacto aparelho de mesa. O SVM 3000 trabalha segundo um novo princípio de medição patenteado (EP 0 926 481 A2) e fornece, com somente 2,5 mL de amostra, valores de medição para a viscosidade dinâmica e cinemática, bem como a densidade p.ex. de lubrificantes, óleos usados, óleos de transformador, petróleo cru, óleo diesel, óleo vegetal ou vaselina (http://pdf.directindustry.es/pdf/anton-paar/svm-3000-viscosimetro-stabinger/16352-51929-_2.html).

A amostra de líquido é colocada em um tubo que gira a uma velocidade constante. Na amostra flutua um rotor e a força centrífuga desenvolvida durante a rotação mantém este rotor no centro do tubo. O magneto permanente embutido segura o rotor na posição axial e fornece o sinal de velocidade. O campo magnético de rotação induz uma corrente Eddy na camisa de cobre circundante, que é termostalizada através de elementos Peltier. O torque de freio da corrente Eddy é proporcional à velocidade. A viscosidade pode, portanto, ser determinada a partir de uma medição em velocidade única. A célula de densidade embutida permite a conversão automática de viscosidade dinâmica para cinemática (ADÃO *et al.*, 2005).

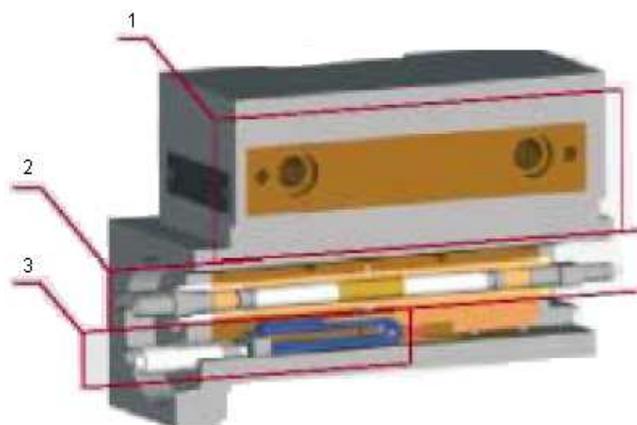


Figura 25. Células de Medição completa (1- Elemento Peltier, 2- Célula de Viscosidade, 3- Célula de Densidade)

Uma representação interna do viscosímetro é apresentada na Figura 25.

O método ASTM utilizado neste equipamento para a realização dos ensaios é o D7042.

No método escolhido para a determinação da Viscosidade Cinemática, a amostra de líquido é colocada em uma célula em forma de tubo, termostatizada através de um sistema Peltier, que gira a uma velocidade constante determinando a viscosidade dinâmica e daí passando a uma célula, também termostatizada à mesma temperatura da viscosidade, onde é determinada a densidade relativa na mesma temperatura. Através da divisão do valor encontrado na viscosidade dinâmica pelo valor da densidade relativa, apresenta-se o valor da viscosidade cinemática (ADÃO *et al.*, 2005).

O equipamento empregado nas análises foi um viscosímetro Stabinger SVM 3000 apresentado na Figura 26, de origem alemã. O equipamento checa variações de temperatura na ordem de mais ou menos $0,005^{\circ}\text{C}$ e mantém a amostra em equilíbrio térmico durante o tempo do ensaio. Normalmente, os desvios encontrados nos resultados são devido à sujeira no capilar proveniente de contaminação da amostra anteriormente injetada que não foi removida adequadamente (ADÃO *et al.*, 2005).

A manipulação da amostra que envolve desde a preparação da amostra, enchimento da célula, limpeza e secagem da célula até a manutenção satisfatória do equipamento também é outra causa de desvios no resultado encontrado. O desvio padrão esperado por manipulação da amostra pode ser reduzido de acordo com os cuidados do operador, limpeza do sistema e ajuste correto e está na ordem de 3% (ADÃO *et al.*, 2005).



Figura 26. Foto do viscosímetro pertencente ao LOPCA/FEQ/UNICAMP.

Neste trabalho, foram feitas medições de viscosidade e densidade no viscosímetro *Stabinger SVM 3000* para os cortes do RAT 400°C+ e os cortes do RV 565°C+.

3.6.4 Estimativa da condutividade térmica.

As condutividades térmicas foram determinadas a partir da densidade relativa como dado de entrada por meio de uma correção simples (ABOUL-SEOUD, 1999) que prediz esta propriedade para frações indefinidas de petróleo e frações de carvão líquido que foram derivadas de 64 dados experimentais para 25 frações indefinidas de petróleo e 39 dados experimentais para cinco frações de carvão líquido com um desvio médio absoluto (AAD) de 2,93% e 3,99%, respectivamente. A correlação é mostrada na equação 3.14.

$$\lambda = 2,540312 \left(\frac{\gamma}{T} \right)^{0,5} - 0,0144485 \quad (3.14)$$

Onde λ é a condutividade térmica em $[W/m.K]$, T é a temperatura em $[K]$ e γ é a densidade relativa.

3.6.5 Estimativa das propriedades críticas.

Neste trabalho, estas propriedades foram avaliadas tendo em conta uma propriedade física, a massa molar, como variável de entrada. A correlação foi definida por RIAZI *et. al.* (1996) e por meio dela pode-se estimar propriedades físicas de frações de petróleo pesado e de óleo cru para grupos de C6 - C50. Esta é apresentada na equação 3.15

$$\theta = \theta_{\infty} - \exp\left(a - b\overline{M}_n^c\right) \quad (3.15)$$

Onde θ é uma propriedade como por exemplo P_c e θ_{∞} é o valor limite para esta propriedade como se $\overline{M}_n \rightarrow \infty$. A Tabela 7 apresenta as constantes para o cálculo das propriedades das frações de petróleo.

Tabela 7. Constantes na equação 3.16 para várias propriedades.

Propriedade (θ)	Constantes da equação 5.3				% dev.
	θ_{∞}	a	b	c	
T_b	1080	6,97996	0,01964	2/3	0,4
S	1,07	3,56073	2,93886	0,1	0,07
d_{20}	1,05	3,80258	3,12287	0,1	0,1
$T_{pr} = T_b/T_c$	1,2	- 0,34742	0,02327	0,55	0,15
$-P_c$	0	6,34492	0,7239	0,3	1
$-d_c$	- 0,22	- 3,2201	0,0009	1,0	0,05
$-\omega$	0,3	- 6,252	- 3,64457	0,1	1,4

Fonte: RIAZI *et al.*, 1996.

4 *Planejamentos Fatoriais*

Neste capítulo, são mostrados os resultados obtidos nos experimentos feitos nos destiladores moleculares de filme descendente e no centrífugo.

Inicialmente, estudou-se o comportamento dos óleos lubrificante (X e Y) no destilador molecular de filme descendente por meio de um planejamento fatorial completo 2^2 mais três pontos centrais e um planejamento estrela. Posteriormente, avaliaram-se os óleos lubrificantes (W e Z) no destilador molecular centrífugo. Cabe lembrar que o objetivo específico nesta etapa era a familiarização com o processo de destilação molecular. Entretanto, acrescentou-se esta etapa para enriquecer os dados obtidos experimentalmente.

Após isso, foi feita a análise da influência da temperatura de alimentação, da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação na porcentagem de destilado no destilador molecular de filme descendente.

As matérias-primas deste trabalho foram os óleos lubrificantes X, Y, W e Z (nomes fantasia), conforme descrição nos capítulos anteriores e o RAT 400°C+.

As variáveis significativas do processo foram descritas anteriormente por SANTOS (2005) e WINTER *et al.* (2006). Através desses trabalhos, concluiu-se uma vez mais que somente a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação têm influência na porcentagem de destilado obtida nos destiladores moleculares.

4.1 Planejamentos Experimentais – Óleos Lubrificantes

4.1.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

As matérias-primas utilizadas nestes experimentos foram os óleos lubrificantes X e Y. As informações estatísticas foram obtidas através do software Statistica 7.0.

Como foi mencionado no capítulo anterior, o planejamento de experimentos empregado para o óleo X, foi o fatorial completo do tipo 2^2 com três pontos centrais e para o óleo Y um planejamento fatorial tipo estrela. Foram feitas sete corridas para o óleo X e 11 corridas para o óleo Y, sendo estas com três pontos centrais. O Planejamento Fatorial do tipo Estrela é diferente do Completo do tipo 2^2 somente pelo incremento de dois níveis axiais. Os níveis axiais se originam através de um giro de 45 graus do primeiro planejamento fatorial com relação à sua orientação de partida original, gerando uma distribuição ortogonal (NETO *et al.*, 2001). Nessa nova configuração, os pontos axiais ficam a uma distância geométrica do ponto central de 1,4142 ($\sqrt{2}$). Com isto, o nível axial superior foi definido como (+1,4142) e o nível axial inferior como (-1,4142).

Os efeitos quadráticos não foram avaliados para o óleo X, mas sim para o óleo Y.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é necessário manipular as variáveis independentes, ou fatores, variando-as de nível, e eventualmente observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta (NETO *et al.*, 2001).

Um planejamento fatorial de dois níveis é muito útil em investigações preliminares, é dizer, se obtém resultados qualitativos do comportamento da variável resposta na faixa de trabalho utilizada.

Para obter um modelo experimental muito mais rigoroso é necessário realizar um planejamento fatorial do tipo estrela. No início não foi realizado este planejamento, pois o objetivo a se cumprir era a familiarização com o processo de destilação molecular e com o equipamento, mas depois foi realizado para ter um modelo experimental mais rigoroso.

Assim, foi feito o planejamento com a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação como variáveis independentes para os óleos e com a temperatura do evaporador, a temperatura de alimentação e a vazão como variáveis independentes para o RAT 400°C+. A temperatura do condensador respeitou a diferença de temperatura mínima necessária para obter uma troca térmica eficaz na destilação.

As variáveis fixadas para óleo X são mostradas na Tabela 8 e para o óleo Y na Tabela 9.

Tabela 8. Variáveis de operação fixadas no experimento com o óleo X para o destilador molecular de filme descendente.

Variáveis independentes	Valores
Pressão do sistema	$7,5 \cdot 10^{-4}$ mmHg
Temperatura de Alimentação	90°C
Temperatura do Resíduo	90°C
Temperatura do Condensador	60°C
Agitação	250 rpm

Tabela 9. Variáveis de operação fixadas no experimento com o óleo Y para o destilador molecular de filme descendente.

Variáveis independentes	Valores
Pressão do sistema	$7,5 \cdot 10^{-4}$ mmHg
Temperatura de Alimentação	50°C
Temperatura do Resíduo	50°C
Temperatura do Condensador	40°C
Agitação	350 rpm

4.1.1.1 Óleo Lubrificante X

A Tabela 10 fornece os dados⁴ coletados no primeiro experimento, em ordem crescente de porcentagem em massa de destilado. Os valores entre parênteses indicam os níveis associados aos valores experimentais estudados.

Tabela 10. Planejamento Fatorial do tipo 2² +3 pontos centrais. Óleo lubrificante X.

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% DESTILADO	Frações
120 (-1)	1000 (+1)	3,18	2
120 (-1)	500 (-1)	6,06	1
165 (0)	750 (0)	41,52	5
165 (0)	750 (0)	41,98	4
165 (0)	750 (0)	43,15	3
210 (+1)	1000 (+1)	87,88	7
210(+1)	500(-1)	94,44	6

Os efeitos das variáveis independentes na variável resposta podem ser observados na Tabela 11. O efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (temperatura e vazão) na variável de resposta (% de destilado), dentro da faixa de estudo pré-determinada. O teste p refere-se à probabilidade de significância. Nesse caso, o nível de confiança é de 95%, então para valores de p abaixo de 0,05 (igual a 5%) o efeito da variável é significativo. O erro puro se refere apenas à dispersão dos dados, em cada nível, da variável resposta em torno de sua própria média, ou seja, fornece uma medida referente ao erro aleatório (NETO *et al.*, 2001). O erro puro é calculado pelos três ensaios no ponto central.

Tabela 11. Efeitos do planejamento fatorial completo do óleo lubrificante X.

	Efeitos	Erro puro	Teste p
Média	45,40329	0,317546	0,000049
Temperatura	87,91719	0,840149	0,000091
Vazão	-4,07059	0,840149	0,040057

Analisando-se a faixa de estudo, pode-se ver que quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 4,72 % na

⁴ Para simplificação e estética dos dados nas Tabelas, a partir daqui, a temperatura do evaporador será chamada somente de Temperatura e a vazão de alimentação somente de Vazão. %DESTILADO se refere à variável resposta.

porcentagem de destilado de massa. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 86,54 % na porcentagem de destilado. Com isto se comprova que a temperatura tem mais influência no processo do que a vazão.

A Figura 27 mostra o gráfico de pareto das variáveis independentes. O limite de significância de 95% é determinado pela linha vertical pontilhada. Toda variável independente (representada por uma barra) que esteja à direita da linha pontilhada influencia significativamente a variável resposta. Assim, tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação têm uma influência significativa na porcentagem de destilado. Nota-se, também, que a temperatura influencia muito mais na porcentagem de destilado do que a vazão.

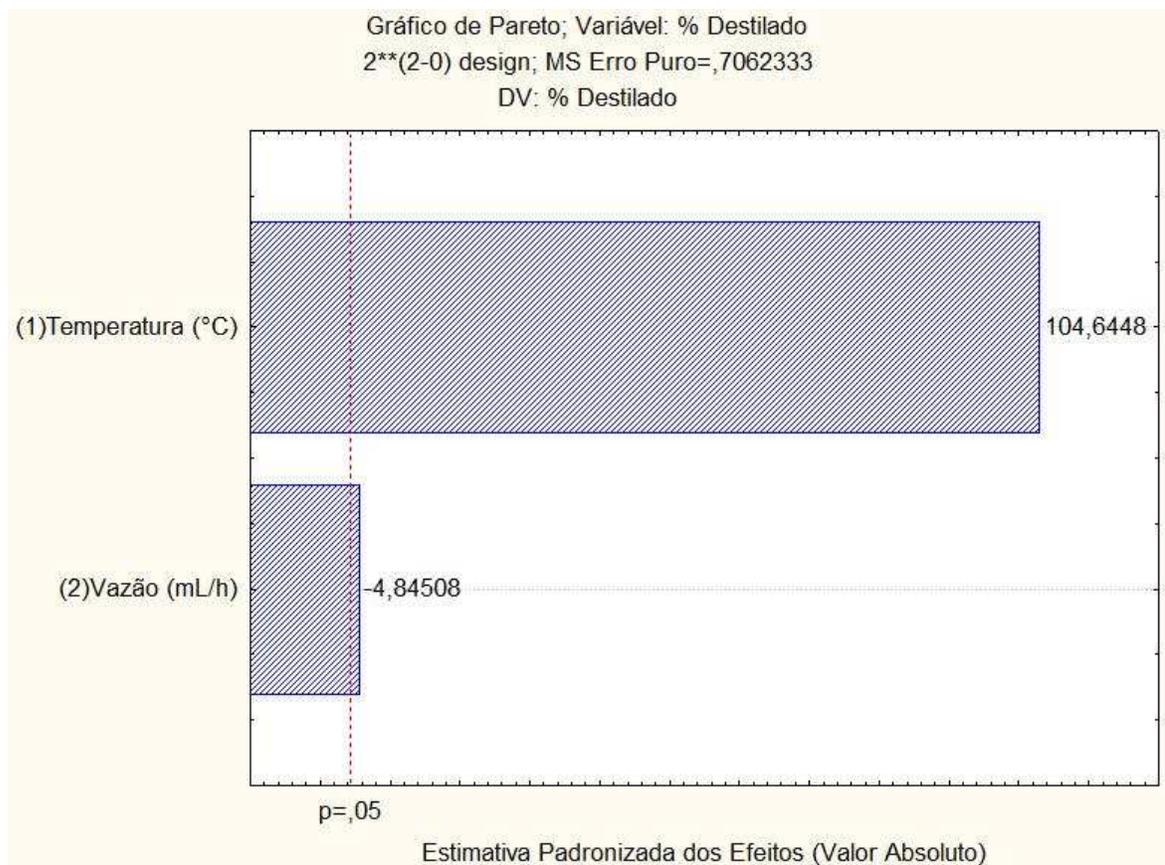


Figura 27. Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas. Lubrificante X.

A Figura 28 refere-se à predição e observação dos dados obtidos nos experimentos por meio do planejamento fatorial completo. Os dados preditos (ordenada) são aqueles determinados através da curva que sobrepõe os pontos, ou seja, através de um modelo qualitativo. Os dados observados (abscissa) são aqueles obtidos durante o experimento. Esse gráfico permite facilitar o entendimento de quanto o modelo previsto (ou predito) está afastado ou não dos dados obtidos experimentalmente.

Na Tabela 12, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo X. O valor da falta de ajuste calculada é 39 vezes maior do que a falta de ajuste tabelada como pode se observar na equação. Estatisticamente, a razão entre as médias quadráticas tem que ser pelo menos 10 vezes maior do que o valor de F_{tabelado} (NETO *et. al.*, 2001), logo, é válido o modelo inicial produzido pelo planejamento do óleo X.

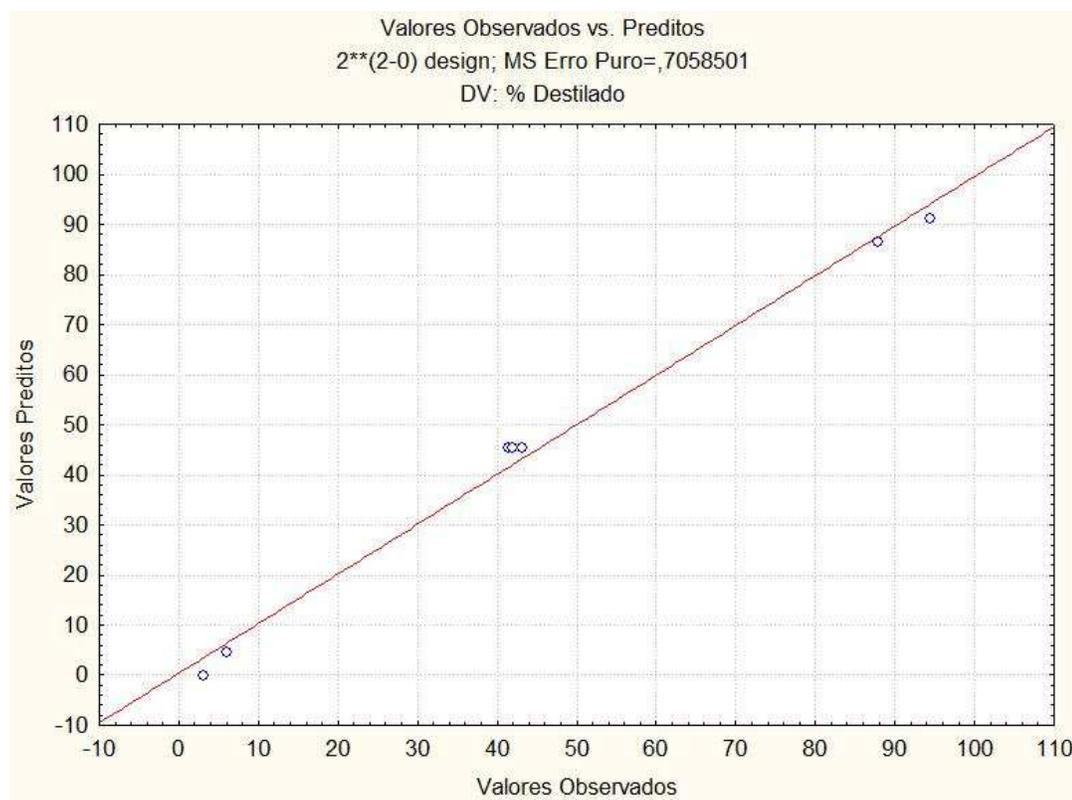


Figura 28. Valores observados Vs preditos no modelo do óleo lubrificante X.

Tabela 12. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do óleo X.

	Soma Quadrática (SQ)	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	7746,002	2	3873,001098
Resíduo	56,910	4	14,22750933
Falta de ajuste	55,498	2	27,749
Erro puro	1,412	2	0,706
Total	7802,912	6	

% variação explicada: 99,6150

% variação explicável: 99,9741

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{\text{Regressão}}}{MQ_{\text{Resíduo}}} = \frac{3873,00}{14,23} = 272,22 > F_{\text{tabelado}} = 6,94 \quad (4.1)$$

A porcentagem de variação explicada foi de 99,61%, o que significa que 99,61% da variação total é explicada pela regressão. A porcentagem máxima de variação explicável mostra que 99,97% da variação total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,03%).

O modelo estatístico inicial que representa o óleo X é dado por:

$$\% \text{ Destilado} = 45,40 - 2,04 \times Q + 43,96 \times T \quad (4.2)$$

onde % Destilado = a porcentagem de destilado em massa, adimensional;

Q = a vazão de alimentação, em mL/h e

T = a temperatura do evaporador, em °C.

O modelo acima descrito é válido para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 10. Neste modelo não se deve colocar o valor original das variáveis independentes, e sim o nível correspondente, com o auxílio desta tabela.

Nas Figura 30 e 30, observa-se que há um aumento na porcentagem de destilado com o aumento da temperatura, quase que independentemente do valor de

vazão.

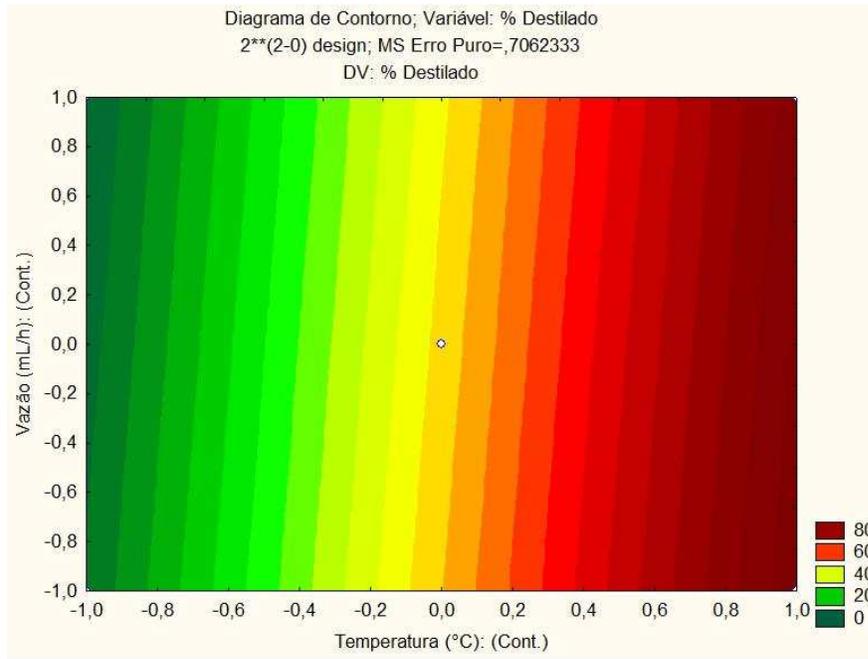


Figura 29. Diagrama de contorno do planejamento fatorial completo para o óleo lubrificante X.

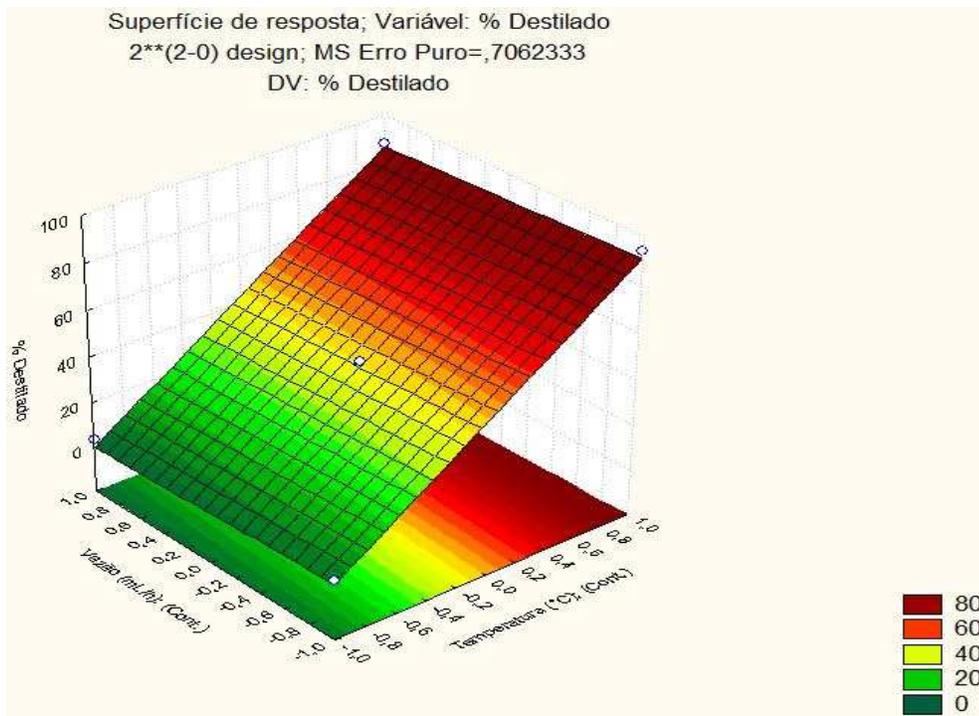


Figura 30. Superfície de resposta do planejamento fatorial completo para o óleo lubrificante X.

4.1.1.2 Óleo Lubrificante Y

A Tabela 13 fornece os dados coletados pelo óleo lubrificante Y em ordem crescente de porcentagem de destilado. Os valores entre parênteses indicam os níveis associados aos valores experimentais estudados.

Tabela 13. Planejamento Fatorial do tipo estrela. Óleo lubrificante Y.

Temperatura (°C)	Vazão (mL/h)	% DESTILADO	Frações
124,3 (-1,4142)	500,0 (0)	6,06	1
145,0 (-1)	650,0 (+1)	12,75	3
145,0 (-1)	350,0 (-1)	19,86	2
195,0 (0)	712,1 (+1,4142)	53,59	8
195,0 (0)	500,0 (0)	62,37	7
195,0 (0)	500,0 (0)	62,56	6
195,0 (0)	500,0 (0)	62,85	5
195,0 (0)	287,87 (-1,4142)	73,62	4
245,0 (+1)	650,0 (+1)	93,96	10
245,0 (+1)	350,0 (-1)	96,51	9
265,71 (+1,4142)	500 (0)	97,51	11

Os efeitos das variáveis independentes na variável resposta podem ser observados na Tabela 14. A influência estatística das variáveis é dentro da faixa estudada no planejamento fatorial (entre os níveis -1,4142 e +1,4142).

Analisando-se a faixa de estudo, pode-se notar que quando se aumenta a vazão de alimentação do ponto mínimo ao máximo ponto axial, quer dizer, de 287,87 mL/h até 712,1 mL/h, houve uma diminuição de 20,03% de destilado, fixando a temperatura no ponto central (0), ou 195 °C. No caso da temperatura, numa mesma vazão no ponto central (0), ou 500 mL/h, apresentou um acréscimo de 91,45% de destilado. Com isto, pode se perceber que a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão.

Tabela 14. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Y.

	Efeitos	Erro puro	Teste p
Média	62,59333	0,139563	0,000005
Temperatura Linear	71,79746	0,170929	0,000006
Temperatura Quadrática	-11,77083	0,203446	0,000299
Vazão Linear	-9,49667	0,170929	0,000324
Vazão Quadrática	0,04917	0,203446	0,831556
Temperatura - Vazão	2,28000	0,241730	0,011055

Na Tabela 14, pode-se perceber também que foram levados em conta os comportamentos quadráticos, e depois da análise com o software Statistica 7 se conclui que o efeito quadrático da vazão não é significativo. Isto pode ser observado no gráfico de pareto na Figura 31. Daqui para frente, só serão reportados os efeitos significativos nos planejamentos fatoriais.

A Tabela 15 fornece a análise de variância, ou tabela ANOVA. Esta tabela mostra as contribuições da regressão e dos resíduos nos experimentos. Para encontrar as contribuições pela regressão tem que se somarem os efeitos significativos e para as contribuições pelo resíduo se somam os efeitos do erro puro e da falta de ajuste do modelo.

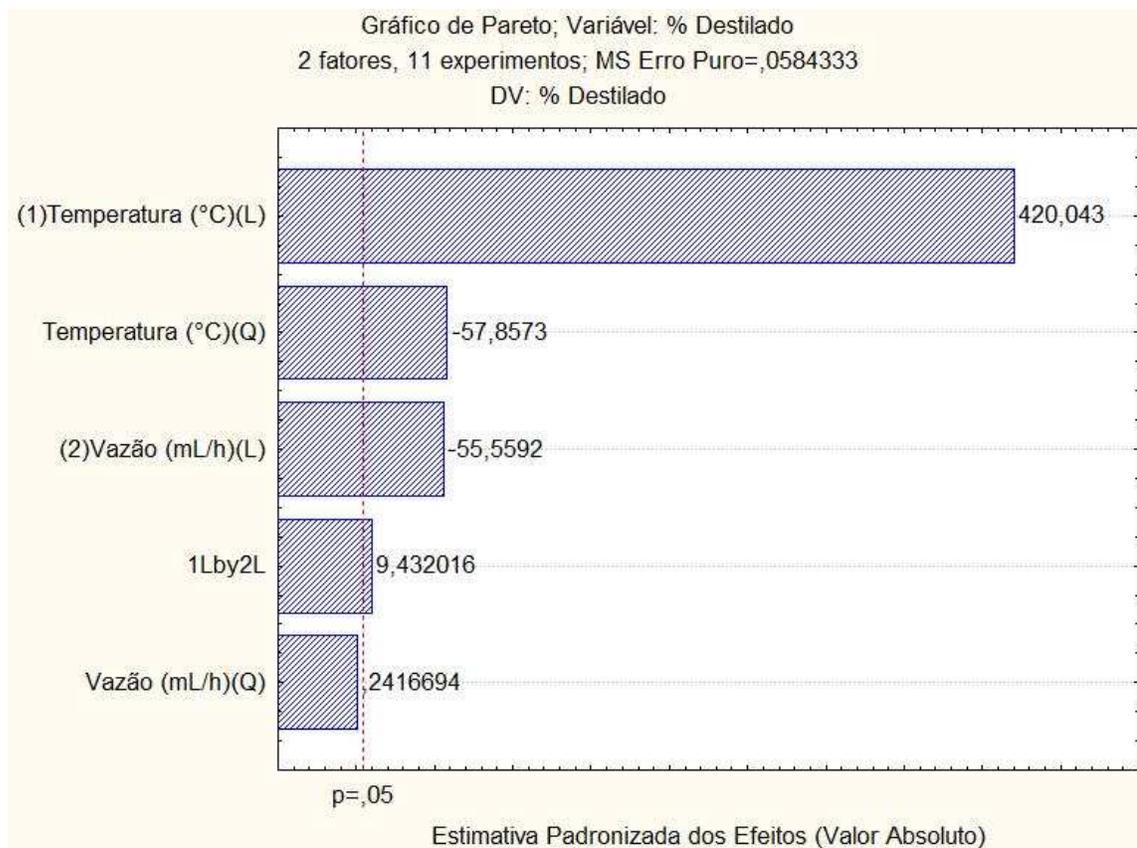


Figura 31. Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas. Óleo lubrificante Y

Tabela 15. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Y.

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	10308,88	1	10308,8832
Resíduo	553,28	9	61,4759274
Falta de ajuste	500,77	7	71,5390277
Erro puro	52,51	2	26,2550763
Total	10862,17	10	

% variação explicada: 98,5988

% variação explicável: 99,5166

A Tabela 16 mostra as razões das médias quadráticas que servem para avaliar se o modelo proposto é significativo e se este está bem ajustado. Estatisticamente, a razão entre as médias quadráticas tem que ser pelo menos 10 vezes maior do que o valor de F_{tabelado} (NETO *et. al.*, 2001). Então, no caso de estudo como a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 33 vezes maior que o valor de F_{tabelado} ($F_{1,9}$), se evidencia uma

regressão significativa. Também deve-se cumprir que a razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) seja pelo menos 03 vezes menor que o $F_{tabelado}$ ($F_{7,2}$) com seus respectivos graus de liberdade (SANTOS, 2005). Na Tabela 16 pode-se observar que é 7,1 vezes menor. Portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial do tipo estrela para o óleo lubrificante Y.

Tabela 16. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).

MQ_R/MQ_r	167,69
MQ_{Faj}/MQ_{ep}	2,72
$F_{1,9}$	5,12
$F_{7,2}$	19,35

Na Figura 32 e na Figura 33 mostra-se o diagrama de contorno e a superfície do planejamento Estrela, respectivamente. A legenda no canto inferior esquerdo de ambos os gráficos fornece a intensidade normalizada da variável resposta, produzida pelo software Statistica 7.0.

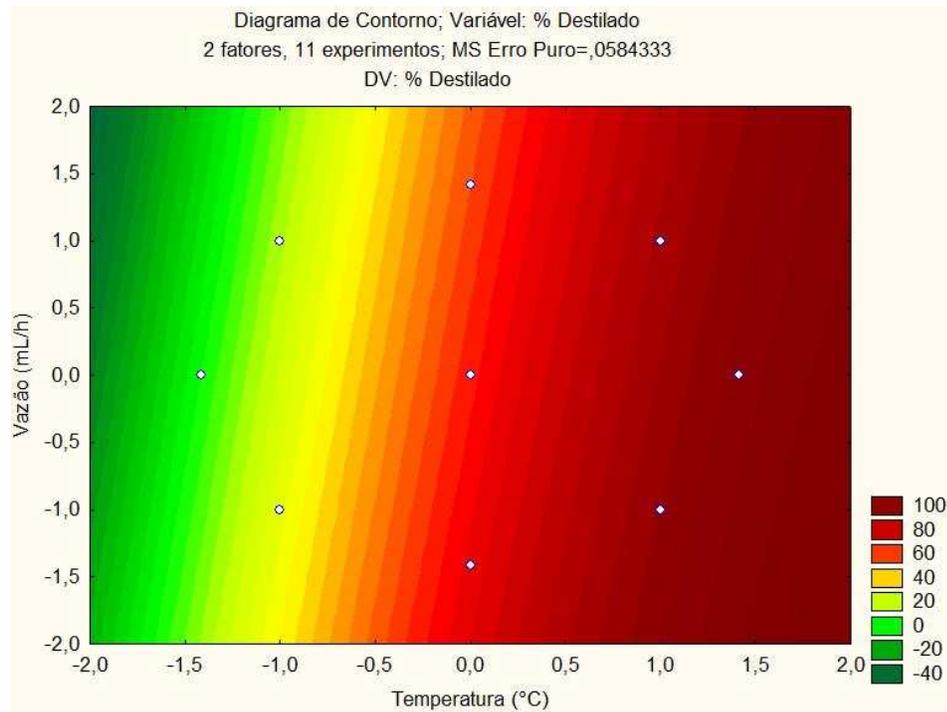


Figura 32. Diagrama de contorno do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Y.

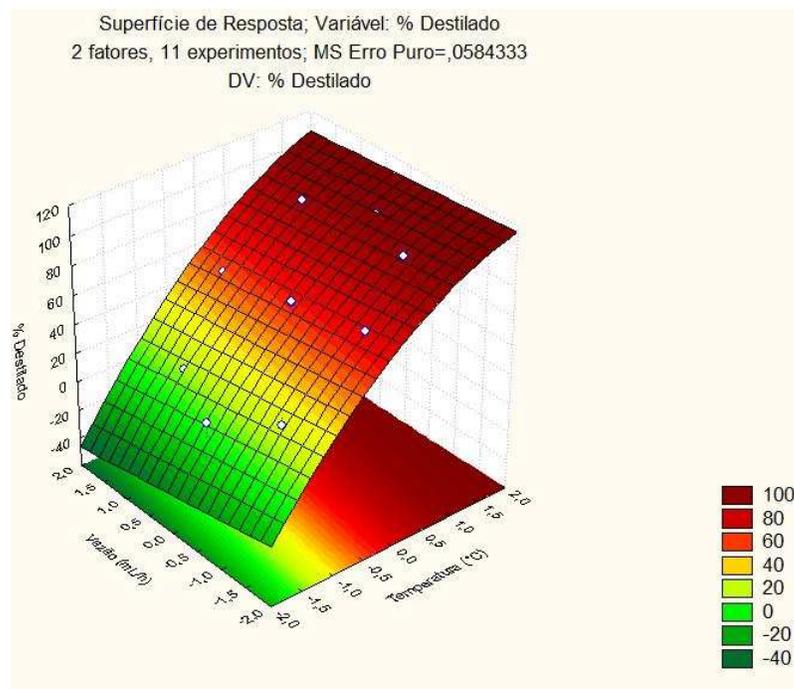


Figura 33. Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Y

Nestes gráficos, pode ser observado que a temperatura do evaporador tem efeitos significativos na intensidade da variável resposta, sendo este praticamente linear. Este pode ser concluído devido à pouca inclinação da superfície sobre a variável independente.

O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) para o óleo Y segue a Equação 4.3.

$$\% \text{ Destilado} = 62,59 + 35,89 \times T - 5,89 \times T^2 - 4,75 \times Q + 1,14 \times T.Q \quad (4.3)$$

onde % Destilado = a porcentagem de destilado em massa, adimensional;

T = a temperatura do evaporador, em °C, e

Q = a vazão, em mL/h.

No modelo inicial, previsto pela Equação 4.3, não se deve colocar o valor original das variáveis independentes, e sim o nível correspondente, com o auxílio da Tabela

13.

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

4.1.2 Destilador Molecular Centrífugo

Para o destilador molecular centrífugo, novamente as variáveis independentes consideradas foram: a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, e a variável resposta foi a porcentagem em massa de destilado.

Todas as outras variáveis do equipamento foram fixadas.

A Tabela 17 fornece os valores das variáveis fixadas no experimento. Realizaram-se planejamentos fatoriais do tipo estrela para os dois tipos de óleos lubrificantes com a finalidade de obter um modelo experimental muito mais rigoroso e analisar os possíveis efeitos quadráticos presentes.

Tabela 17. Variáveis de operação fixadas no experimento para o destilador molecular centrífugo.

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

Neste destilador, foram estudados dois óleos lubrificantes, W e Z. Com cada óleo foram realizadas 11 corridas, sendo estas com 03 pontos centrais (0).

4.1.2.1 Óleo Lubrificante W

A Tabela 18 fornece os dados obtidos pelo óleo lubrificante W, em ordem crescente de porcentagem de destilado. Os valores entre parênteses indicam os níveis associados aos valores experimentais estudados.

Os efeitos das variáveis independentes na variável resposta podem ser

observados na Tabela 19. A influência estatística das variáveis é dentro da faixa estudada no planejamento fatorial (entre os níveis -1,4142 e +1,4142). Essas variáveis tiveram um efeito significativo na variável resposta estudada.

Tabela 18. Planejamento Fatorial do tipo Estrela. Óleo lubrificante W.

Temperatura (°C)	Vazão (g/h)	% DESTILADO	Frações
125,00 (-1,4142)	402,3(0)	14,42	1
138,18 (-1)	476,8 (+1)	20,52	3
138,18 (-1)	327,8 (-1)	34,72	2
170,00 (0)	507,6 (+1,4142)	48,19	5
170,00 (0)	402,3 (0)	61,24	6
170,00 (0)	402,3 (0)	63,80	7
170,00 (0)	402,3 (0)	64,49	8
170,00 (0)	297,00 (-1,4142)	73,93	4
201,82 (+1)	476,8 (+1)	81,43	10
201,82 (+1)	327,8 (-1)	92,86	9
215,00 (+1,4142)	402,3 (0)	93,44	11

Analisando-se a faixa de estudo, pode-se ver que quando se aumenta a vazão de alimentação do ponto mínimo ao máximo ponto axial, é dizer, de 297 g/h até 507,6 g/h, houve uma diminuição de 25,74% de destilado, fixando a temperatura no ponto central (0), ou 170°C. No caso da temperatura, numa mesma vazão no ponto central (0), ou 402,3 g/h, apresentou um acréscimo de 79,02% de destilado. Com isto, pode-se perceber que a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão.

O efeito de interação entre a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação foi negligenciado, pois ao aumentar ao mesmo tempo, a vazão e a temperatura, nota-se um efeito insignificante de ambas as variáveis frente à porcentagem de destilado.

Tabela 19. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante W.

	Efeitos	Erro puro	Teste p
Média	62,15306	0,719499	0,000134
Temperatura Linear	57,70170	1,211097	0,000440
Temperatura Quadrática	-8,66308	1,377735	0,024371
Vazão	-15,50886	1,211097	0,006043

Na Tabela 19, pode-se perceber também que foi levado em conta o comportamento quadrático da temperatura do evaporador e que este é significativo.

A Tabela 20 fornece a análise de variância, ou tabela ANOVA com as contribuições da regressão e dos resíduos nos experimentos.

Tabela 20. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante W.

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	7220,3616	3	2406,7872
Resíduo	35,6462	7	5,0923
Falta de ajuste	29,7792	5	5,9558
Erro puro	5,8670	2	2,9335
Total	7256,0078	10	

% variação explicada: 99,0223

% variação explicável: 99,9195

A Tabela 21 mostra as razões das médias quadráticas. No caso de estudo como a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 109 vezes maior que o valor de F_{tabelado} ($F_{3,7}$), evidencia-se uma regressão significativa. Também, pode-se observar que a razão (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) é 9,5 vezes menor do que o F_{tabelado} ($F_{5,2}$). Portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial do tipo estrela para o óleo lubrificante W.

Tabela 21. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).

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

Na Figura 34, mostra-se o diagrama de contorno e na Figura 35 o diagrama de superfície do planejamento Estrela para o óleo W.

Nestes gráficos, pode ser observado que tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação têm isoladamente efeitos significativos na intensidade da variável resposta, que a temperatura tem um efeito quadrático importante e que os efeitos desta são mais significativos do que os efeitos da vazão. Este pode ser concluído devido à inclinação da superfície que varia sobre a variável independente.

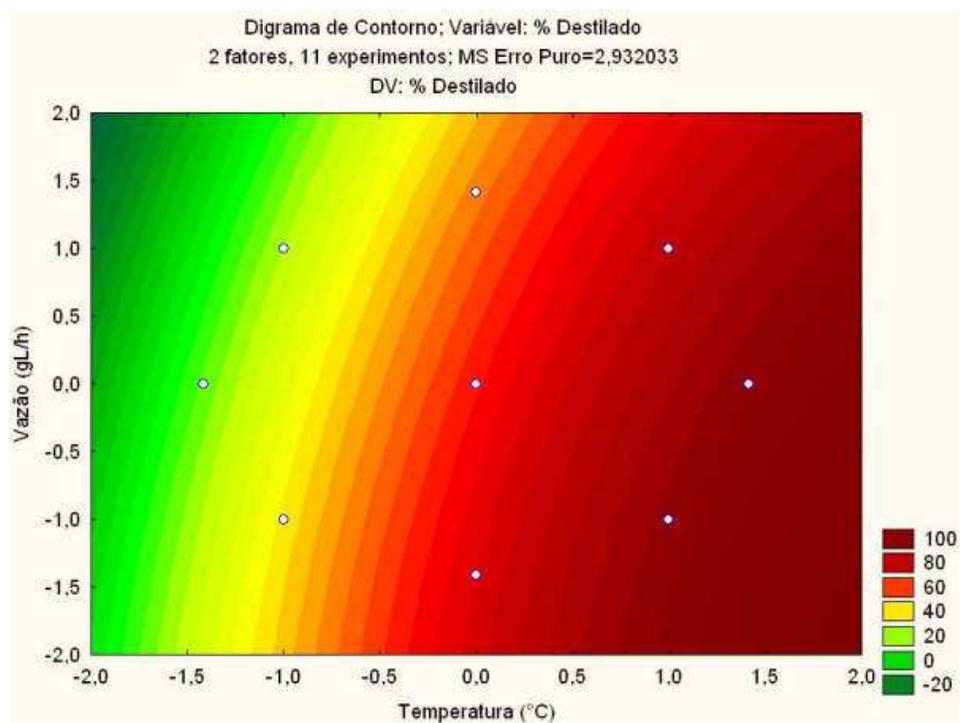


Figura 34. Diagrama de contorno do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante W.

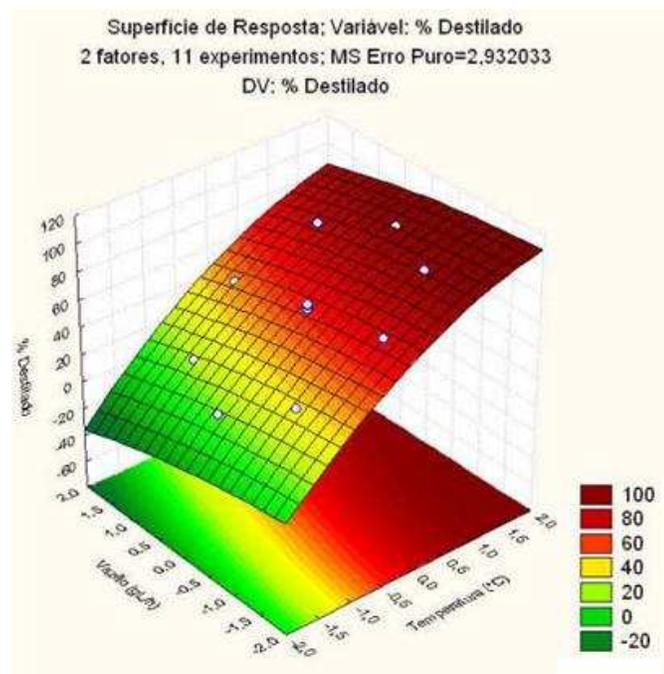


Figura 35. Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante W.

O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) para o óleo W segue a Equação 4.4.

$$\% \text{ Destilado} = 62,15 - 7,754 \times Q + 28,85 \times T - 4,33 \times T^2 \quad (4.4)$$

onde % Destilado = a porcentagem de destilado em massa, adimensional;

Q = a vazão de alimentação, em g/h e

T = a temperatura do evaporador, em °C.

Assim, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo inicial dentro da faixa de trabalho com ajuda da Tabela 18.

4.1.2.2 Óleo Lubrificante Z

A Tabela 22 fornece os dados obtidos pelo óleo lubrificante Z, em ordem

crescente de porcentagem de destilado.

Os efeitos das variáveis independentes na variável resposta podem ser observados na Tabela 23.

Tabela 22. Planejamento Fatorial do tipo Estrela. Óleo lubrificante Z.

Temperatura (°C)	Vazão (g/h)	% DESTILADO	Frações
150,00 (-1,4142)	402,3 (0)	9,47	1
163,18 (-1)	476,8 (-1)	15,84	3
163,18 (-1)	327,8 (-1)	22,95	2
195,00 (0)	507,6 (+1,4142)	32,70	5
195,00 (0)	402,3 (0)	37,41	8
195,00 (0)	402,3 (0)	38,51	7
195,00 (0)	402,3 (0)	38,53	6
195,00 (0)	297,0 (-1,4142)	46,49	4
226,82 (+1)	476,8 (-1)	54,25	10
226,82 (+1)	327,8 (+1)	60,41	9
240,00 (+1,4142)	402,3 (0)	65,31	11

Tabela 23. Efeitos do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Z.

	Efeitos	Erro puro	Teste p
Média	38,35245	0,192427	0,000025
Temperatura	38,71062	0,451282	0,000136
Vazão	-8,19214	0,451282	0,003021

Analisando-se a faixa de estudo, pode-se ver que quando se aumenta a vazão de alimentação do ponto mínimo ao máximo ponto axial, quer dizer, de 297 g/h até 507,6 g/h, houve uma diminuição de 13,79% de destilado, fixando a temperatura no ponto central (0), ou 195 °C. No caso da temperatura, numa mesma vazão no ponto central (0), ou 402,3 g/h, apresentou um acréscimo de 55,94% de destilado. Com isto, pode-se perceber que a temperatura do evaporador influencia muito mais a variável resposta do que a vazão.

Ao contrário do óleo lubrificante W, o efeito da temperatura do evaporador foi apenas linear para o óleo lubrificante Z.

A Tabela 24 fornece a análise de variância, ou tabela ANOVA do planejamento

estudado.

Tabela 24. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial estrela do óleo lubrificante Z.

	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	3131,2463	2	1565,6231
Resíduo	12,1010	8	1,5126
Falta de ajuste	11,2864	6	1,8811
Erro puro	0,8146	2	0,4073
Total	3143,3473	10	314,3347

% variação explicada: 99,6150

% variação explicável: 99,9741

A Tabela 25 mostra as razões das médias quadráticas. Como a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 232 vezes maior que o valor de F_{tabelado} ($F_{2,8}$), e bem maior que o mínimo previsto estatisticamente (10 vezes), se evidencia uma regressão significativa. Também pode-se observar que se cumpre o segundo teste F e, portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial do tipo estrela para o óleo lubrificante Z.

Tabela 25. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).

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

Nas Figura 36 e 37, mostram-se o diagrama de contorno e a superfície do planejamento Estrela, respectivamente.

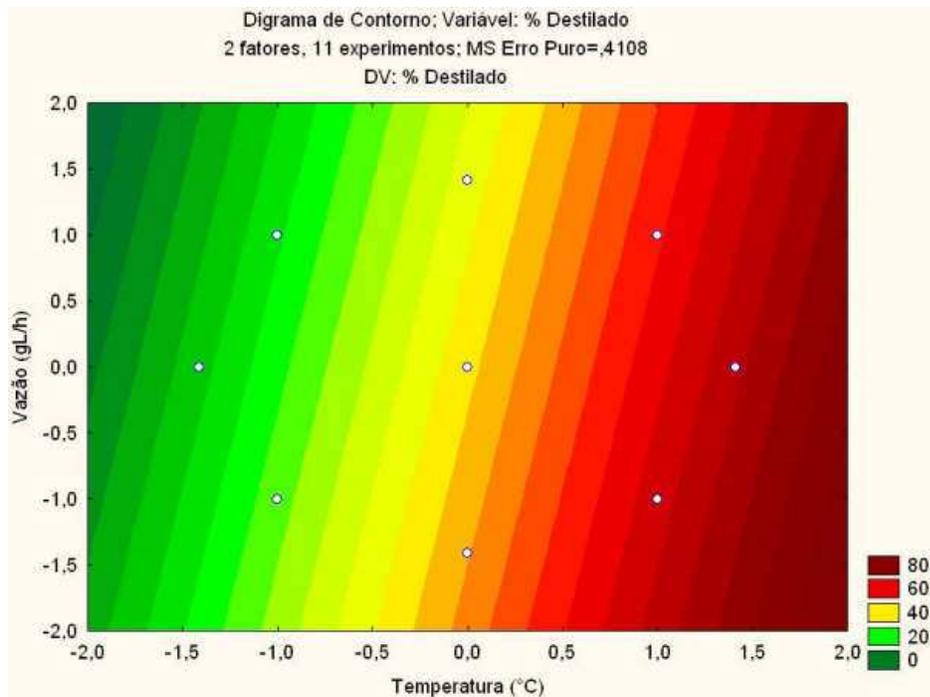


Figura 36. Diagrama de contorno do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Z.

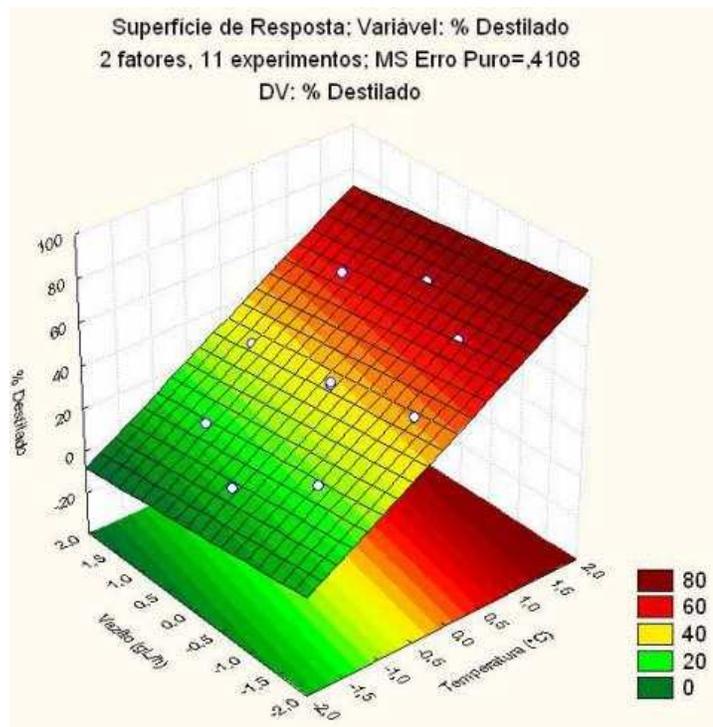


Figura 37. Superfície de resposta do planejamento fatorial estrela para o óleo lubrificante Z.

Nestes gráficos, pode ser observado que tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação têm isoladamente efeitos significativos na

intensidade da variável resposta, que tanto a temperatura quanto a vazão têm um efeito linear na porcentagem de destilado e que os efeitos da temperatura são mais significativos do que os efeitos da vazão.

O modelo estatístico que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional (entre os pontos axiais -1,4142 e +1,4142) segue a Equação 4.5.

$$\% \text{ Destilado} = 38,35 - 4,096 \times Q + 19,355 \times T \quad (4.5)$$

onde % Destilado = a porcentagem de destilado em massa, adimensional;

Q = a vazão de alimentação, em g/h e

T = a temperatura do evaporador, em °C.

Assim, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo inicial dentro da faixa de trabalho e com o auxílio da Tabela 22.

4.2 Planejamento Experimental – Petróleo Gamma, RAT 400°C.

Utilizando o mesmo destilador molecular, o destilador de filme descendente, e depois da familiarização com óleos lubrificantes, foram feitos experimentos com um resíduo pesado de petróleo, Gamma 400°C+, proveniente da base da coluna de destilação atmosférica (RAT), (norma ASTM D2892) e outro resíduo, Gamma 565°C+, proveniente da base da coluna de destilação a vácuo (RV) da unidade de destilação do CENPES/PETROBRAS (norma ASTM D5236).

Como foi mencionado no capítulo anterior, o planejamento de experimentos empregado para o petróleo Gamma 400°C+, foi o fatorial completo do tipo 2³ com três pontos centrais. Foram feitas 11 corridas na primeira análise, 07 para a

determinação da curva de pontos de ebulição verdadeiros (PEV) para o resíduo atmosférico e 05 corridas para o resíduo de vácuo.

4.2.1 Análise da influência da temperatura de alimentação (T_0), a temperatura do evaporador (T_{evap}), e a vazão (m_0) no fluxo \dot{D} (Kg/h) e na porcentagem de destilado (%D)

Foi feito um planejamento com a temperatura da alimentação, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação como variáveis independentes. A temperatura do condensador respeitou a diferença de temperatura mínima necessária para obter uma troca térmica eficaz na destilação e a temperatura do resíduo foi modificada para obter a fluidez necessária do petróleo na saída do resíduo. As variáveis fixadas para o petróleo proveniente da base da coluna de destilação atmosférica são mostradas na Tabela 26.

Tabela 26. Variáveis de operação fixadas no experimento com o RAT 400°C+.

Variáveis independentes	Valores
Pressão do sistema	$7,5 \cdot 10^{-4}$ mmHg
Agitação	250 rpm

A Tabela 27 fornece os dados coletados pelo RAT 400°C+, proveniente da base da coluna de destilação atmosférica em ordem crescente de porcentagem em massa de destilado.

Tabela 27. Planejamento Fatorial do tipo $2^3 + 3$ pontos centrais. RAT 400°C+

T_{evap} (°C)	T_0 (°C)	m_0 (mL/h)	$T_{residuo}$ (°C)	$T_{condensador}$ (°C)	% DESTILADO	\dot{D} (Kg/h)
125 (-1)	100(+1)	1680 (+1)	100	80	0,95	$4,79 \cdot 10^{-6}$
125 (-1)	60(-1)	1680 (+1)	140	80	2,49	$6,65 \cdot 10^{-6}$
125 (-1)	100(+1)	460 (-1)	100	80	4,31	$6,30 \cdot 10^{-6}$
125 (-1)	60(-1)	460 (-1)	140	80	7,79	$5,92 \cdot 10^{-6}$
227,5 (0)	80 (0)	1070 (0)	140	90	28,83	$1,09 \cdot 10^{-4}$
227,5 (0)	80 (0)	1070 (0)	140	90	30,53	$1,09 \cdot 10^{-4}$
227,5 (0)	80 (0)	1070 (0)	140	90	30,56	$1,09 \cdot 10^{-4}$
330 (+1)	60(-1)	1680 (+1)	150	90	51,76	$2,91 \cdot 10^{-4}$
330 (+1)	100(+1)	1680 (+1)	150	90	54,17	$2,94 \cdot 10^{-4}$

330 (+1)	100(+1)	460 (-1)	150	90	61,35	$9,14 \cdot 10^{-5}$
330 (+1)	60(-1)	460 (-1)	150	90	69,81	$9,20 \cdot 10^{-5}$

Os efeitos das variáveis independentes na variável resposta (% de destilado) podem ser observados na Tabela 28. O efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (temperatura de alimentação, temperatura do evaporador e vazão) na variável de resposta (% de destilado), dentro da faixa de estudo pré-determinada.

Tabela 28. Efeitos do planejamento fatorial completo do RAT 400°C+.

	Efeitos	Erro puro	Teste p
Média	31,14136	0,297877	0.000091
T_{evap}	55,38875	0,698583	0.000159
Vazão	-8,47225	0,698583	0.006730
T_{evap} e Vazão	-4,14225	0,698583	0.027284

Analisando-se a faixa de estudo, pode se ver que quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição em média de 4,33 % na porcentagem de destilado de massa para uma temperatura do evaporador de 125°C, (para uma T_0 de 60°C ocorre um decréscimo de 5,3% e para uma T_0 de 100°C ocorre um decréscimo de 3,36%), e de 12,62% para uma temperatura do evaporador de 330°C, (para uma T_0 de 60°C ocorre um decréscimo de 18,05% e para uma T_0 de 100°C ocorre um decréscimo de 7,18%). No caso da temperatura do evaporador, ocorre um aumento médio de 59,53 % na porcentagem de destilado para uma vazão de 460 mL/h, (para uma T_0 de 60°C ocorre um acréscimo de 62,02% e para uma T_0 de 100°C ocorre um acréscimo de 57,04%), e de 51,25% para uma vazão de 1680 mL/h, (para uma T_0 de 60°C ocorre um acréscimo de 49,27% e para uma T_0 de 100°C ocorre um acréscimo de 53,22%). Com isto se comprova que a temperatura tem mais influência no processo do que a vazão.

A Figura 38 mostra o gráfico de pareto das variáveis independentes. Assim, a temperatura do evaporador, a vazão, a interação entre estas duas variáveis e a interação entre a temperatura de alimentação e a vazão de alimentação têm uma influência significativa na porcentagem de destilado. Mas nota-se, também, que a

temperatura influencia muito mais na porcentagem de destilado do que as outras variáveis.

Para obter uma melhor análise dos resultados, foi feita uma análise por meio de gráficos normais a qual é uma técnica alternativa para se tentar distinguir, nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos, dos outros valores que são devidos apenas ao ruído. Os gráficos normais baseiam-se na noção de probabilidade cumulativa. A Figura 39 mostra o gráfico normal dos experimentos feitos com o RAT 400°C+.

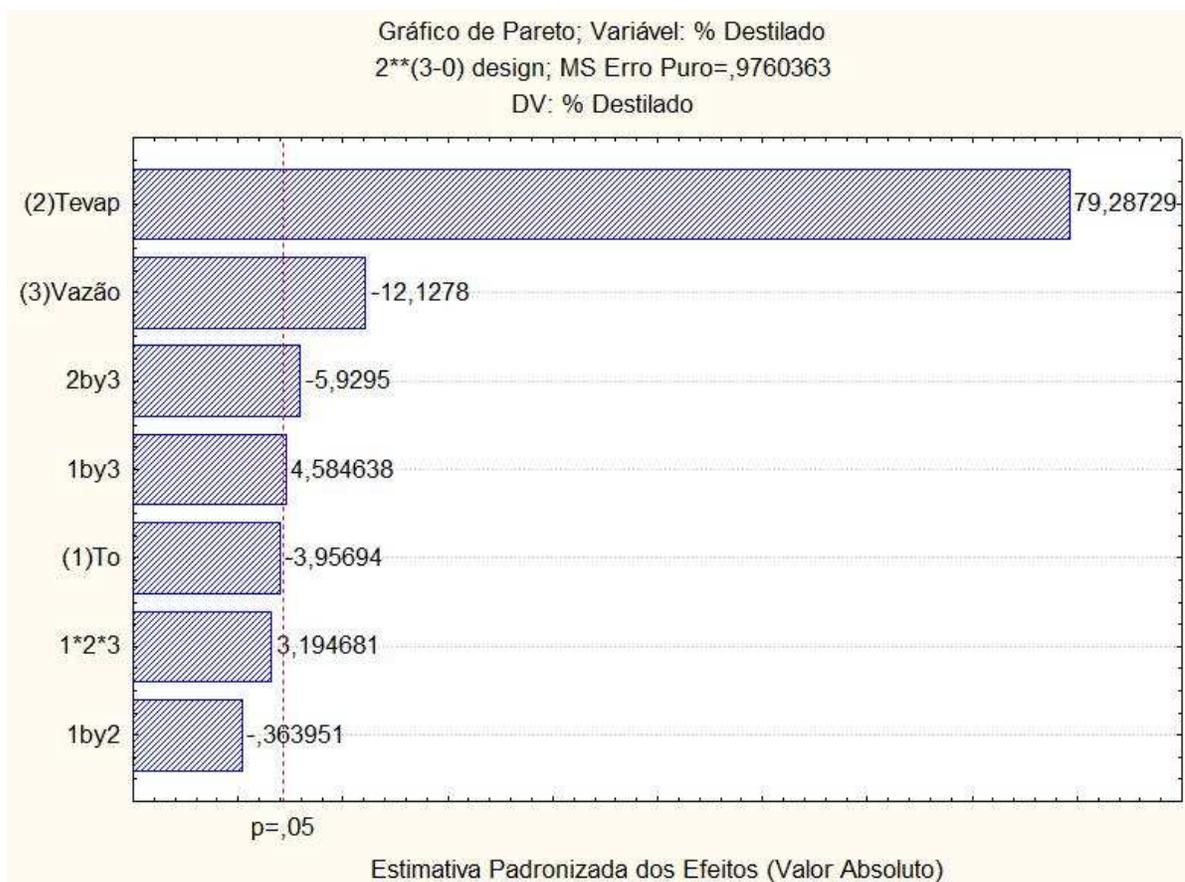


Figura 38. Gráfico de pareto das variáveis independentes estudadas. RAT 400°C+.

No gráfico normal, pode ser observado que os efeitos que incluem a temperatura de alimentação e o efeito de interação entre a temperatura do evaporador e a vazão se ajustam numa reta muito perto do ponto zero do eixo das abscissas, então, faz

sentido considerar que eles tenham vindo de uma distribuição normal com média zero, portanto representam efeitos sem nenhum significado físico. Os efeitos da temperatura do evaporador e da vazão encontram-se mais afastados da reta, portanto, podem ser considerados significativos.

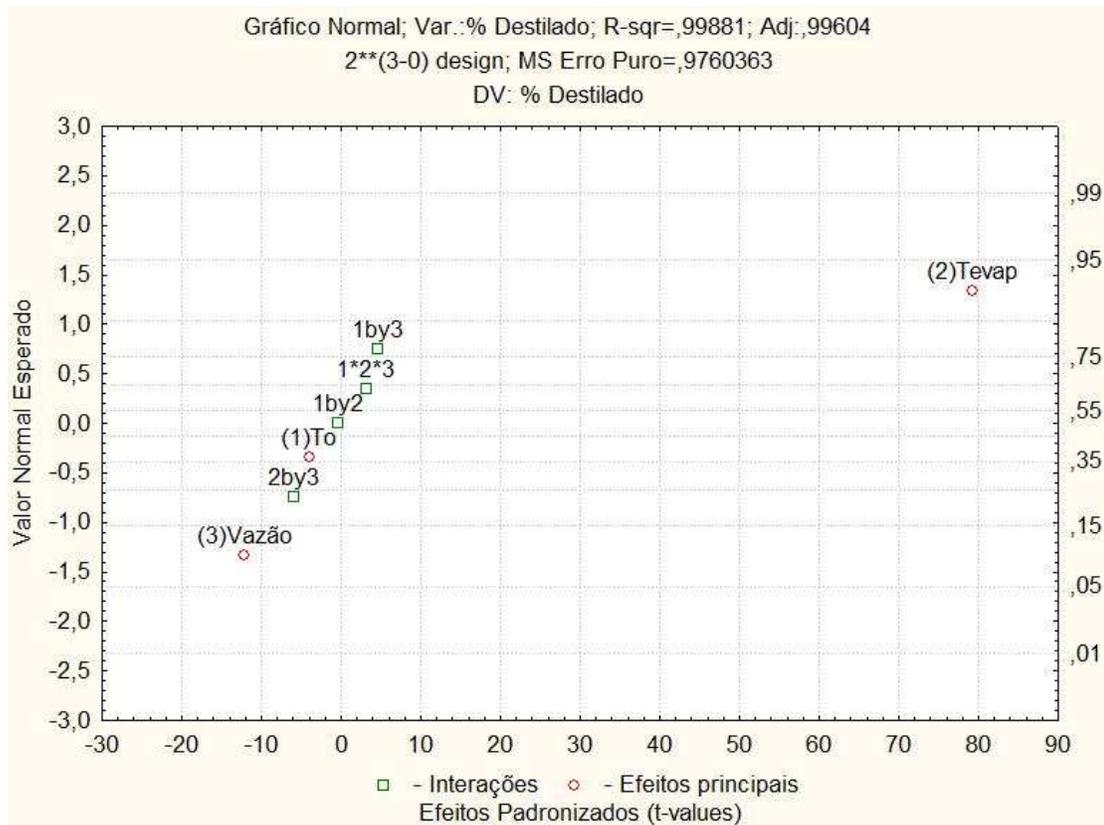


Figura 39. Gráfico Normal para o RAT 400°C+.

A Figura 40 refere-se à predição e à observação dos dados obtidos nos experimentos por meio do planejamento fatorial completo. Os dados preditos (ordenada) são aqueles determinados através da curva que sobrepõe os pontos, ou seja, através de um modelo qualitativo. Os dados observados (abscissa) são aqueles obtidos durante o experimento. Esse gráfico permite facilitar o entendimento de quanto o modelo previsto (ou predito) está afastado ou não dos dados obtidos experimentalmente.

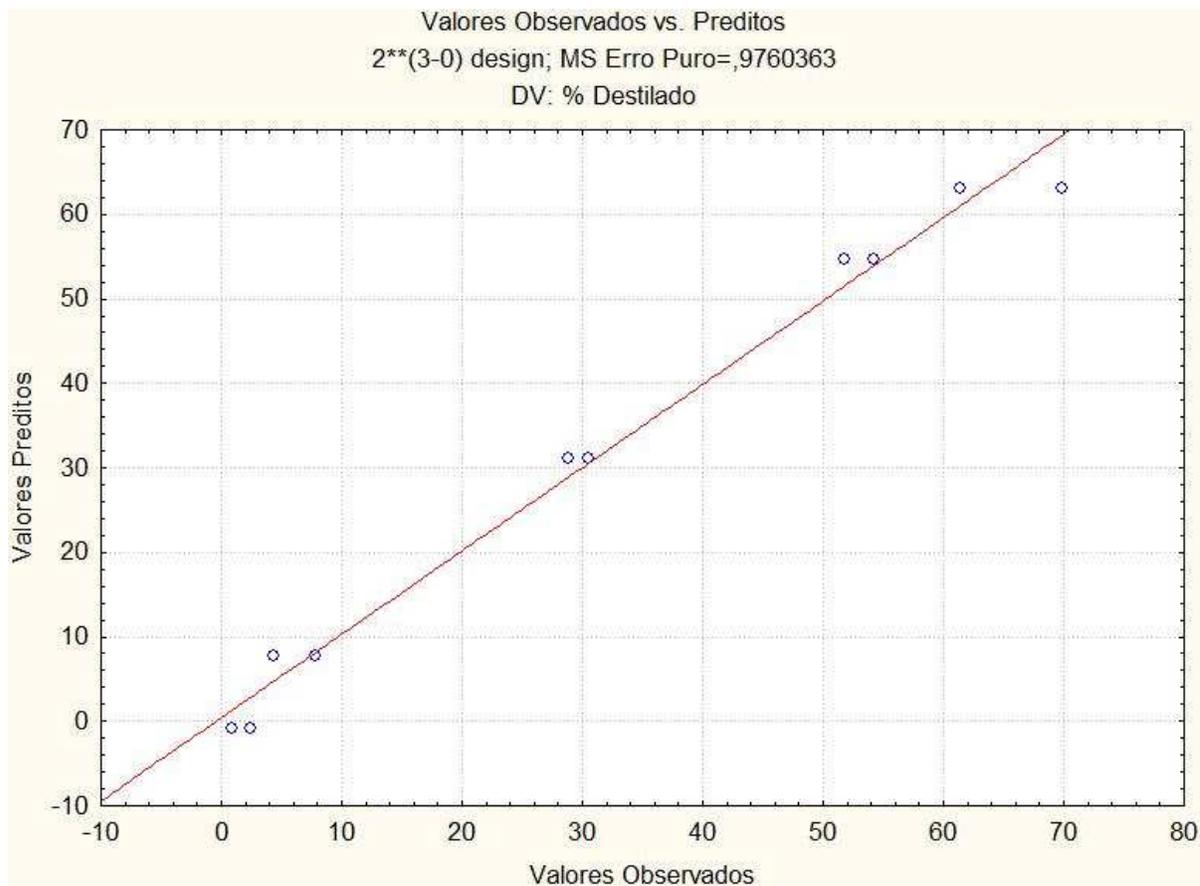


Figura 40. Valores observados Vs preditos no modelo do RAT 400°C+.

Na Tabela 29, encontra-se a análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do RAT 400°C+. A porcentagem de variação explicável foi de 98,62%, o que significa que 98,62% da variação total é explicada pela regressão e o 1,38% que resta para os resíduos. A porcentagem máxima de variação explicável mostra que 99,96% da variação total é explicada pela regressão e o restante pelo erro puro associado ao experimento (0,04%). O erro puro é calculado pelos três ensaios no ponto central.

Tabela 29. Análise da variância (ANOVA) do planejamento fatorial completo do RAT 400°C+.

	Soma Quadrática (SQ)	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática (MQ)
Regressão	6279,385	2	3139,69265
Resíduo	87,7715	8	10,9714364
Falta de ajuste	85,8194	6	14,3032364
Erro puro	1,9521	2	0,97603633
Total	6367,157	10	

% variação explicada: 98,621

% variação explicável: 99,969

A Tabela 30 mostra as razões das médias quadráticas. Como a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_r) é aproximadamente 64 vezes maior que o valor de F_{tabelado} ($F_{2,8}$), se evidencia uma regressão significativa. Também ocorre que a razão calculada entre a média quadrática da falta de ajuste sobre a média quadrática do erro puro (MQ_{Faj}/MQ_{Ep}) é menor que o F_{tabelado} ($F_{6,2}$), portanto, estatisticamente pode-se validar o modelo inicial produzido pelo planejamento fatorial do tipo estrela para o RAT 400°C+.

Tabela 30. Razões das médias quadráticas e valor de F tabelado (95% de significância).

MQ_R/MQ_r	286,1697
MQ_{Faj}/MQ_{ep}	14,6544
$F_{2,8}$	4,46
$F_{6,2}$	19,33

Nas Figura 42 e 42, mostram-se o diagrama de contorno e de superfície do planejamento completo entre a temperatura do evaporador e a vazão, respectivamente.

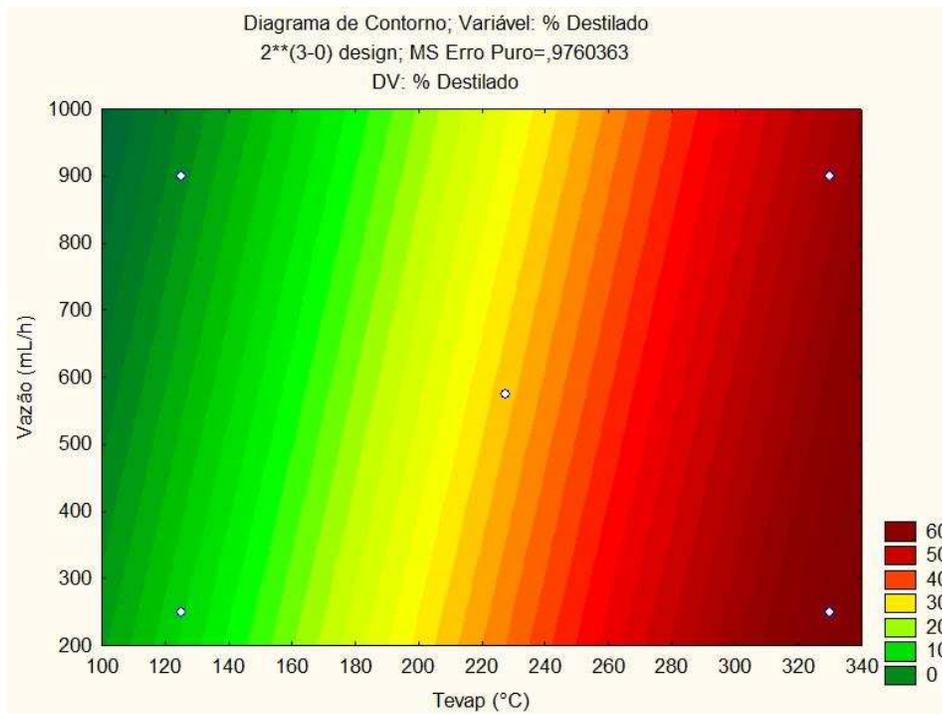


Figura 41. Diagrama de contorno do planejamento completo do Petróleo Gamma 400°C+

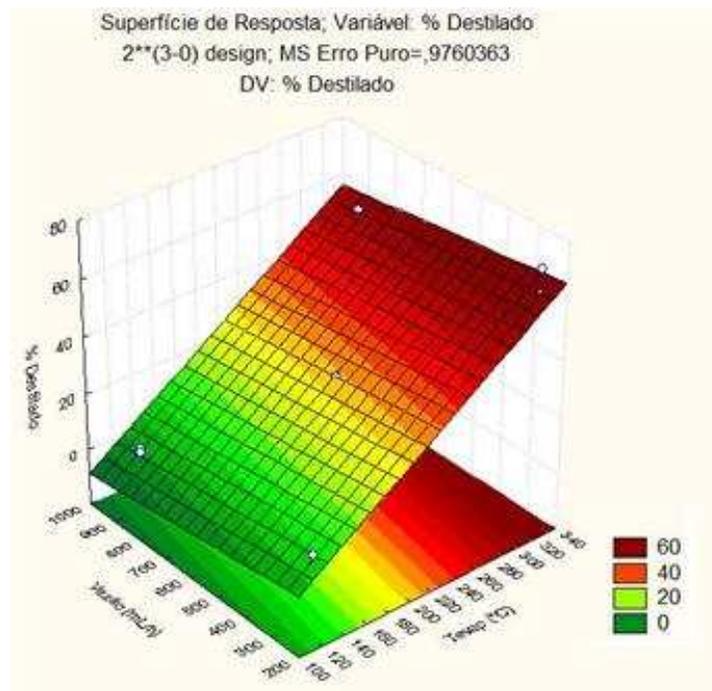


Figura 42. Superfície de resposta do planejamento completo do Petróleo Gamma 400°C+

Nestes gráficos, pode ser observado que tanto a temperatura do evaporador quanto a vazão de alimentação têm isoladamente efeitos significativos na intensidade da variável resposta, que tanto a temperatura quanto a vazão têm um

efeito linear na porcentagem de destilado e que os efeitos da temperatura são mais significativos do que os efeitos da vazão. Também pode ser observado que a temperaturas maiores, obtêm-se melhores resultados da variável resposta (% de destilado), o que vem representado na zona de cor vermelha.

Na Figura 42 observa-se que há um aumento na porcentagem de destilado com o aumento da temperatura, quase independente do valor de vazão.

O modelo estatístico inicial que melhor descreve o planejamento experimental dentro da faixa operacional segue a Equação 4.6.

$$\% \text{ Destilado} = 31,141 - 4,236 \times Q + 27,694 \times T \quad (4.6)$$

onde % Destilado = a porcentagem de destilado em massa, adimensional;

Q = a vazão de alimentação, em mL/h e

T = a temperatura do evaporador, em oC.

Assim, para determinados valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador, é possível prever a porcentagem de destilado no modelo inicial dentro da faixa de trabalho com a ajuda da Tabela 27.

4.3 Conclusões

Mostrou-se a eficácia da destilação molecular no que se refere ao óleo lubrificante e a seu fracionamento. Tanto o equipamento de filme descendente quanto o equipamento centrífugo, tiveram um bom desempenho na destilação e foi possível a familiarização com os dois equipamentos e com o processo em geral. Também foi observada a eficácia em relação ao RAT 400°C+.

No trabalho inicial no destilador molecular de filme descendente, foi realizado planejamento experimental completo do tipo 2^2 mais três pontos centrais para o óleo X, para avaliar quantitativamente a influência sobre a resposta de dois fatores específicos, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Com este

modelo não se descreve muito rigorosamente esta influência devido a que foram desconsiderados os efeitos de segunda ordem, mas o coeficiente de correlação foi alto de 99,27%, em se tratando de dados experimentais com 95% de significância em óleos lubrificantes. Além disso, o resultado foi de acordo com o esperado, pois se percebeu a significância da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação. No segundo trabalho foi realizado planejamento experimental estrela para o óleo Y, e com este óleo foi descrita rigorosamente a influência na porcentagem de destilação da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. O modelo teve um coeficiente de correlação de 98,56%.

No destilador molecular centrífugo se obtiveram melhores resultados, pois o planejamento de experimentos foi feito por um método mais robusto, o planejamento estrela. Por meio do teste F, comprovou-se estatisticamente que os modelos apresentados são válidos dentro da faixa de estudo. Também com o planejamento estrela, mostrou-se o comportamento quadrático da temperatura do evaporador em um dos óleos lubrificantes. Acredita-se que este comportamento quadrático foi devido a que os experimentos foram feitos numa faixa mais larga de trabalho para a variável resposta, comparando-se com o óleo lubrificante Z.

Os testes preliminares realizados durante a destilação molecular do RAT 400°C+ permitiram definir as variáveis significativas que afetam o rendimento do destilado no processo e as condições de operação. Para este caso foi observado que o efeito da temperatura do evaporador e o efeito da vazão de alimentação são significativos e o rendimento do destilado aumenta de forma linear com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da vazão.

Ao se realizar o ajuste dos resultados experimentais ao modelo linear encontrou-se uma boa correspondência entre os resultados experimentais e aqueles previstos pelo modelo. A análise de variância permitiu verificar que o modelo linear obtido para este resíduo de petróleo é altamente significativo com uma relação de (MQ_R/MQ_f) , muito superior ao valor do $F_{2,8}$ tabulado para o 95% de nível de confiança.

5 *Análise e caracterização das Amostras de Lubrificantes.*

Neste capítulo, é apresentada a caracterização das amostras que foram obtidas a partir dos planejamentos experimentais, descritos no Capítulo 4 para os óleos lubrificantes.

O processo de destilação molecular pode ser utilizado para fazer estudos de fracionamento do óleo lubrificante, como foi feito numa parte deste trabalho. Este processo gera dois produtos, os resíduos e os destilados. Como foi mencionado ao longo do trabalho a destilação pode ser feita no destilador molecular de filme descendente ou no destilador molecular centrífugo. Nesta parte, serão apresentadas a avaliação da viscosidade e a cor das amostras resultantes do fracionamento de um dos óleos lubrificantes obtido pelo destilador centrífugo e serão comparadas com as amostras originais antes de serem submetidas ao fracionamento.

5.1 Viscosidade Cinemática

5.1.1 Óleo Lubrificante Z

Os resultados da caracterização da viscosidade cinemática do óleo Z podem ser observados na Tabela 31. Estes resultados foram obtidos através do viscosímetro Cannon-Fenske 200, de acordo com a norma ASTM D445. Nas primeiras colunas da tabela são mostrados os valores da viscosidade cinemática a 25 °C e 40 °C de ambos os produtos obtidos, tanto o resíduo quanto o destilado. As duas temperaturas nas quais foram medidas as viscosidades estão dentro da faixa prevista pela norma ASTM D445, mas sabe-se que a temperatura padrão utilizada na medição da viscosidade cinemática é de 40°C (SBAITE *et al.*, 2003).

Nas últimas colunas podem ser observadas a porcentagem de destilado e a

fração correspondente à viscosidade cinemática obtida experimentalmente. E para uma melhor compreensão destes resultados também foi apresentada a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação da cada uma das frações estudadas.

Tabela 31. Viscosidades cinemáticas de algumas amostras do óleo lubrificante Z.

Viscosidade cinemática (cSt)				Variáveis em estudo			
25 °C		40 °C		Temperatura (°C)	Vazão (g/h)	% Dest.	Frações
Resíduo	Destilado	Resíduo	Destilado				
51,55	22,78	26,89	12,55	150,00 (-1,4142)	402,3 (0)	9,47	1
56,52	23,77	29,07	15,61	163,18 (-1)	327,8 (-1)	22,95	2
59,17	33,78	30,69	18,36	195,00 (0)	402,3 (0)	38,53	6
62,31	41,18	31,42	20,74	226,82 (+1)	327,8 (+1)	60,41	9
64,25	41,44	32,42	21,34	240,00 (+1,4142)	402,3 (0)	65,31	11

A Tabela 32 mostra a viscosidade cinemática da amostra original, ou seja, do óleo lubrificante Z antes de ser submetido ao destilador molecular centrífugo.

Tabela 32. Viscosidade cinemática do óleo Z, antes do fracionamento.

Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (cSt)
25	48,92
40	25,88

Analisando-se a Tabela 31, pode-se concluir que à medida que se aumenta a temperatura do evaporador, aumenta também a viscosidade cinemática correspondente, desde que fixadas todas as outras variáveis. Isto pode ser concluído, pois se observa que a uma mesma vazão de alimentação, a 402,3 g/h (0), a viscosidade cinemática aumenta com o aumento da temperatura, tanto no resíduo quanto no destilado.

Também pode-se observar que o valor da viscosidade cinemática da amostra inicial de óleo lubrificante (antes da destilação) encontra-se entre o máximo valor do destilado e o mínimo valor do resíduo.

Estes resultados foram de acordo com o esperado, pois quando se trabalha na destilação molecular, os materiais mais voláteis e menos pesados são vaporizados e

coletados nas correntes dos destilados, e em geral estes materiais têm menor viscosidade. Por isso, a viscosidade cinemática destas amostras é bem menor do que a amostra original. Por outro lado, no resíduo, as viscosidades são próximas da amostra original, mas são maiores, pois algumas moléculas foram destiladas fazendo com que estas amostras fiquem mais viscosas do que a amostra original.

Com tudo isto pode se concluir que as viscosidades cinemáticas do destilado e do resíduo aumentam com o aumento da porcentagem de destilado.

5.2 Cor

5.2.1 Óleo Lubrificante Z

A cor de um material é determinada pelas médias de freqüência dos pacotes de onda que as suas moléculas constituintes refletem. Um objeto terá determinada cor se não absorver justamente os raios correspondentes à freqüência daquela cor. A cor é relacionada com os diferentes comprimento de onda do espectro eletromagnético.(http://pt.wikipedia.org/wiki/Cor#Teoria_da_cor).

Através da norma ASTM D1544, pode ser obtida a cor Gardner por meio dos valores da transmitância. A cor Gardner segue uma numeração de 1 a 18 e na medida em que se aumenta o valor numérico da Cor Gardner, mais escura é a amostra, o que significa a sua vez que transmitira menos cor, por tanto o valor da transmitância é diminuído.

Na Tabela 33 são mostrados o valor da transmitância das amostras de óleo em ordem crescente de porcentagem de destilado e o valor da Cor Gardner correspondente, obtida por meio da norma ASTM D1544. O sinal positivo (+) ou negativo (-) que acompanha os resultados da Cor Gardner indica se o valor da cor está acima ou abaixo, respectivamente, do valor exato correspondente à transmitância.

Pode-se dizer, também, que como o ponto central foi feito três vezes, o valor da transmitância foi reportado só para uma das amostras do ponto central, neste caso para a fração 06, já que os outros dois valores foram iguais.

Tabela 33. Transmitância e Cor Gardner (ASTM D1544) das amostras do óleo lubrificante Z.

Variáveis em estudo		Transmitância, %		Cor Gardner Padrão	
Frações	% Destilado	Destilado	Resíduo	Destilado	Resíduo
1	9,47	65,8	48,7	7 +	11 -
3	15,84	73,2	49,8	5 +	11 -
2	22,95	71,0	44,6	6	11 +
5	32,70	71,3	46,5	6 -	11 -
6	38,53	69,7	43,6	6 +	11 +
4	46,49	72,7	44,3	5 +	11 +
10	54,25	70,5	39,5	6 +	12 -
9	60,41	67,4	38,2	7 -	12 -
11	65,31	66,3	35,7	7+	12 -
Óleo Z		53,8		10 +	

Na Tabela 33, pode-se observar que os valores de transmitância dos destilados foram maiores que o valor da transmitância da amostra original; logo estas amostras transmitem mais o feixe de luz do que a amostra original. Também com isto pode-se concluir que os destilados obtidos possuem uma cor mais clara que a amostra original. Além disso, os valores de transmitância dos resíduos são menores, o que quer dizer que menos feixe de luz consegue atravessar a amostra, sem ser absorvida pela mesma.

No que se refere à Cor Gardner, quanto menor o seu valor numérico, menos escura é a amostra, demonstrando novamente que os destilados são mais claros do que a amostra original, mas os resíduos são mais escuros que a mesma, já que os valores de Cor Gardner dos destilados são menores do que o valor da amostra original e esta por sua vez tem um valor de Cor Gardner menor do que os valores dos resíduos obtidos da destilação.

A Figura 43 mostra a imagem das amostras obtidas no processo de destilação molecular. Na parte superior estão apresentadas as amostras obtidas para o óleo lubrificante W, e a amostra original está na direita. Na parte inferior, encontram-se as

amostras obtidas para o óleo lubrificante Z, e a amostra original se encontra à esquerda.

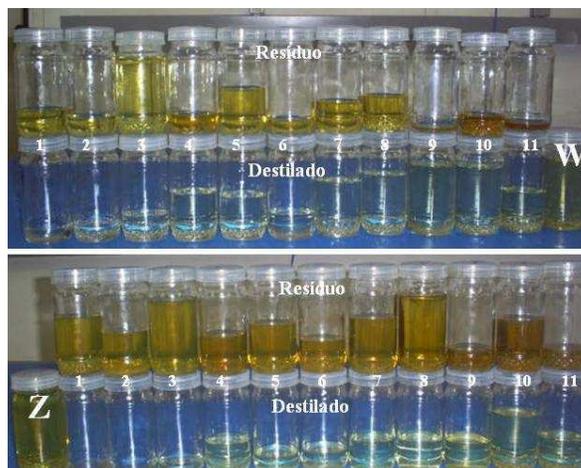


Figura 43. Fotografia das frações obtidas no destilador molecular dos lubrificantes W e Z antes de serem submetidos ao equipamento.

5.3 Conclusões

A caracterização das amostras de óleo obtidas no destilador molecular centrífugo foi feita através da viscosidade cinemática e da cor. Em geral, pode-se concluir que quando se aumenta a temperatura do evaporador, aumenta também a viscosidade cinemática correspondente, desde que fixadas todas as outras variáveis.

O valor da viscosidade cinemática dos resíduos foi maior do que o valor da viscosidade cinemática da amostra original (lubrificante Z) e esta por sua vez foi maior do que o valor dos destilados das amostras. Este comportamento era de se esperar, pois na destilação molecular os destilados estão compostos por materiais mais voláteis (mais leves) fracionados na amostra original. Por outro lado, no resíduo, as viscosidades são próximas da amostra original, mas são maiores, pois algumas moléculas foram destiladas fazendo que estas amostras fiquem mais viscosas do que a amostra original.

No que se refere à análise da cor por meio da cor Gardner, pode-se concluir que, em geral, os destilados são mais claros do que a amostra original (lubrificante Z) e

esta por sua vez é mais clara do que os resíduos. Este resultado é inverso à transmitância onde os valores dos destilados são maiores, seguidos da amostra original e por último dos resíduos. Este resultado fica ainda mais claro pois à medida que se aumenta o valor numérico da Cor Gardner, mais escura é a amostra o que significa por sua vez que transmitira menos cor, portanto o valor da transmitância diminui.

6 Extensão da curva PEV do RAT 400°C+ e do RV 565°C+.

Neste capítulo, são apresentadas a extensão da curva PEV do petróleo proveniente da base da coluna de destilação atmosférica (RAT), (norma ASTM D2892) e da base da coluna de destilação a vácuo (RV) da unidade de destilação do CENPES/PETROBRAS (norma ASTM D5236).

6.1 Curva de destilação obtida pelo PDM para o RAT 400°C+

Neste trabalho, foi analisado o comportamento da porcentagem mássica de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente, que se refere à temperatura do evaporador. Depois de ser realizado o planejamento completo para a análise da temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a vazão na porcentagem de destilado, foi escolhida uma vazão de 500 mL/h para otimizar o tempo dos experimentos, tendo em conta que esta variável tem uma influência pouco significativa na variável resposta, % de destilado.

A partir dos dados de temperatura e porcentagem mássica de destilado apresentados na Tabela 34, foi feita a curva de destilação para o RAT 400°C+ apresentada na Figura 44.

Tabela 34. Dados obtidos para extensão e avaliação da curva PEV do RAT 400°C+, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Tevap.(°C)	PEV (°C)	% Destilado	% Resíduo
125	488	4,57	95,43
160	504	17,75	82,25
195	526	29,76	70,24
230	554	39,90	60,10
260	584	47,69	52,31
300	633	57,02	42,98
330	678	77,10	22,90

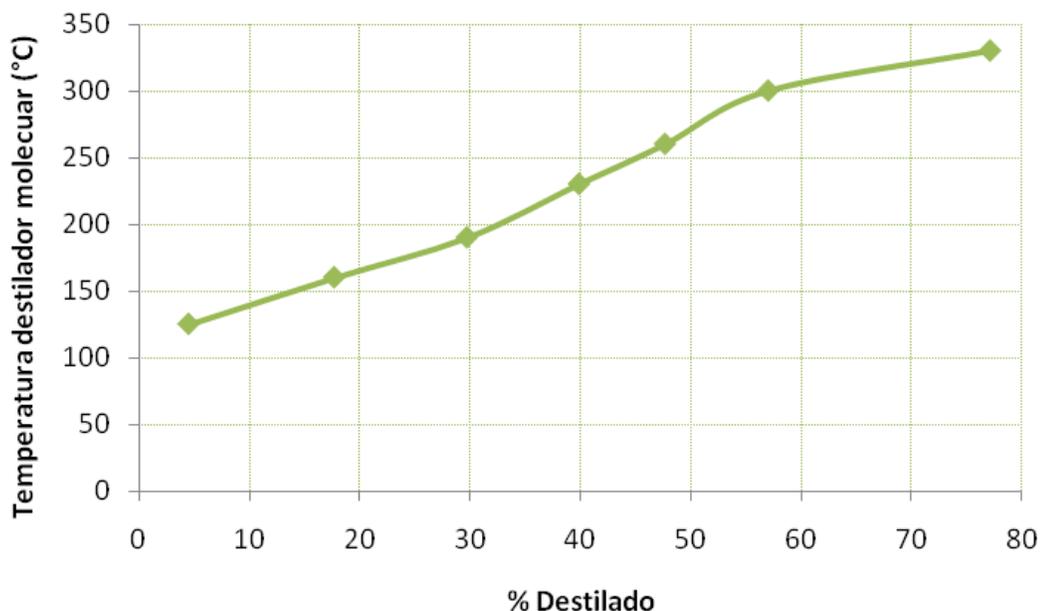


Figura 44. Gráfico do comportamento da porcentagem mássica de destilado em função da temperatura de operação do DMFD descendente para o RAT 400°C+

6.2 Extensão da curva PEV para o RAT 400°C+

A extensão da curva PEV foi feita a partir dos dados provenientes do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES/PETROBRAS) e é apresentada na Figura 45.

A partir dos dados da curva PEV até 400°C e com as porcentagens mássicas obtidas no destilador molecular foi estendida esta curva até valores de porcentagem acumulada de 83,8% e temperatura de 678°C (máxima permitida pelo destilador molecular atualmente). Na Figura 45, também é apresentada a curva PEV realizada a partir das normas ASTM D2892. Nesta parte, se fala de porcentagem acumulada já que o resíduo utilizado para a realização da extensão da curva PEV não é o mesmo resíduo que entra na torre de destilação atmosférica, portanto, tem-se que ter em conta a porcentagem de destilado que foi obtida nesta torre.

Partindo do RAT 400°C, obteve-se um ganho de 17,6% através da destilação

molecular, pois com a norma ASTM D2892 obtinha-se um máximo na porcentagem de destilação de 66, 2% a uma temperatura atmosférica de 569°C.

PEV

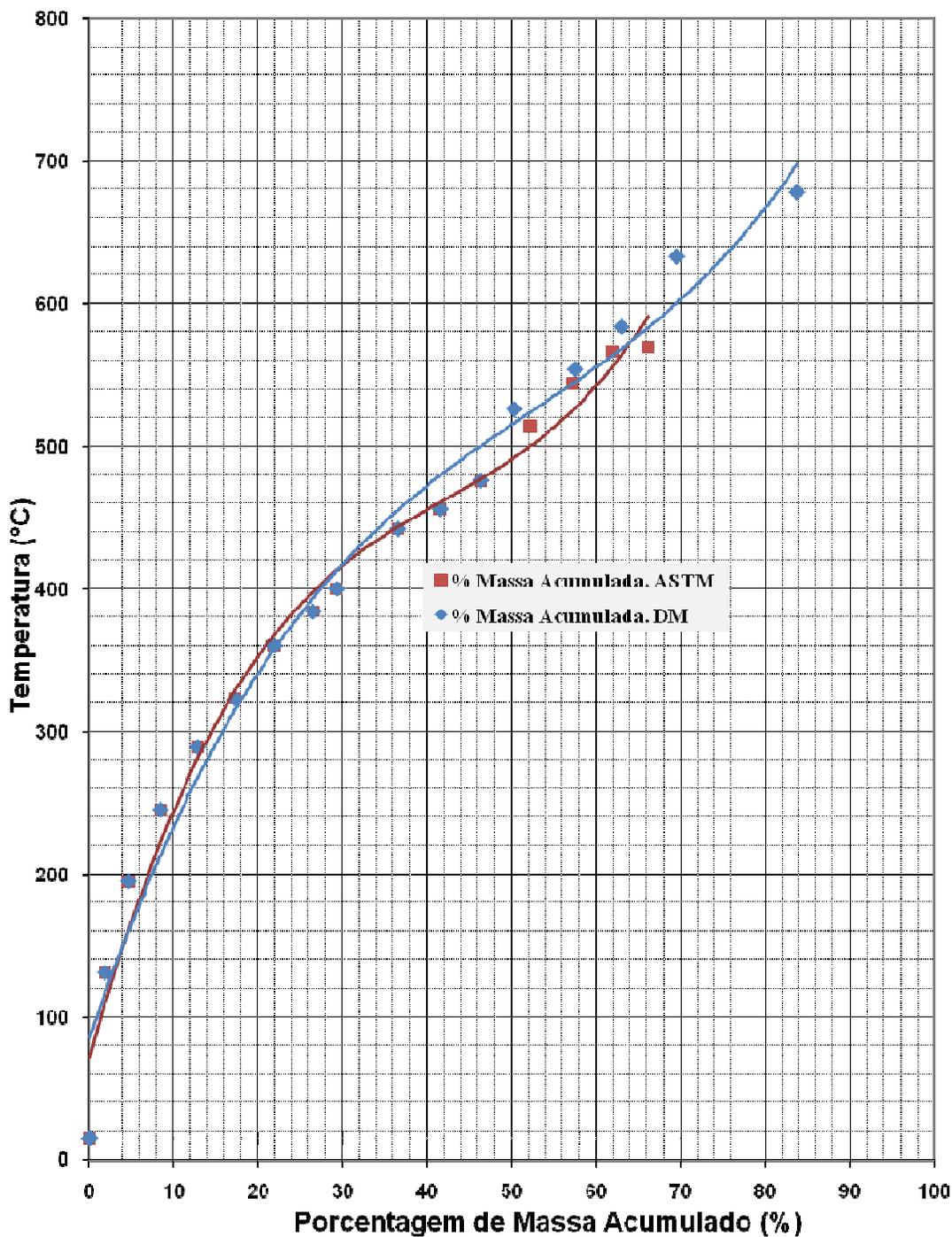


Figura 45. Curva PEV do RAT 400°C+.

6.3 Curva de destilação obtida pelo PDM para o RV 565 °C+

A partir dos dados de temperatura e porcentagem mássica de destilado apresentados na Tabela 35 foi feita a curva de destilação para o RV 565°C+ apresentada na Figura 46.

Tabela 35. Dados obtidos para extensão e avaliação da curva PEV do RV 565°C+, por meio de Destilação Molecular de filme descendente

Tevap. (°C)	PEV (°C)	% Destilado	% Resíduo
250	573	6,42	93,58
270	595	11,20	88,80
290	620	17,25	82,75
310	647	23,46	76,54
330	678	30,43	69,57

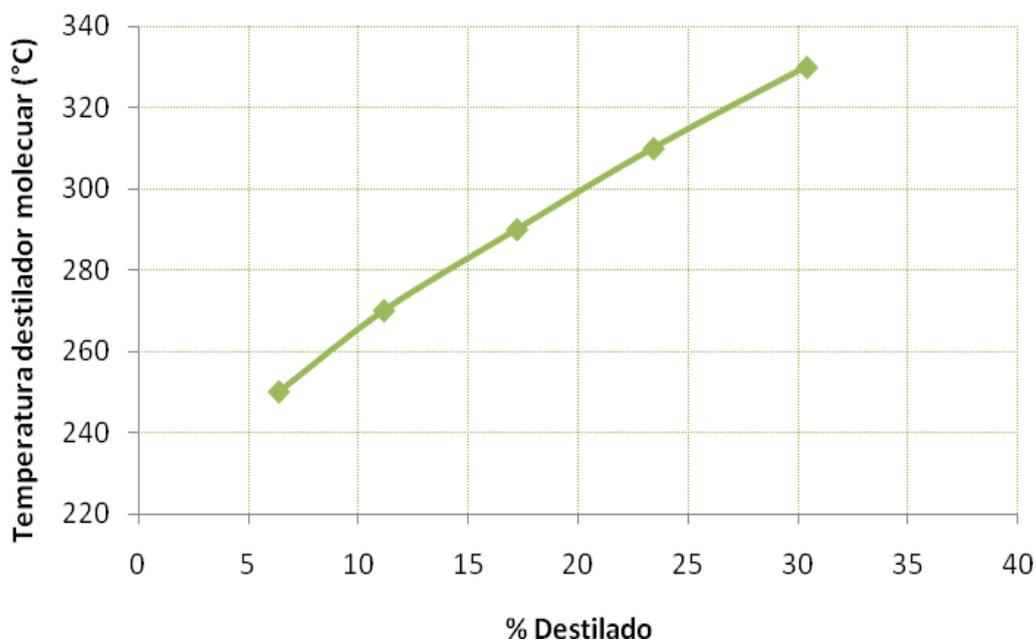


Figura 46. Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do DMFD para RV 565°C+

6.4 Extensão da curva PEV para o RV 565°C+

A extensão da curva PEV foi feita a partir dos dados provenientes do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES/PETROBRAS) e é apresentada na Figura 47.

A partir dos dados da curva PEV até 565°C e com as porcentagens obtidas no destilador molecular foi estendida esta curva até valores de porcentagem acumulada de 83,5% e temperatura de 678°C (máxima permitida pelo destilador molecular atualmente). Na Figura 47 também é apresentada a curva PEV realizada a partir das normas ASTM D2892 e D5236.

Partindo do RV 565°C, obteve-se um ganho de 17, 3% através da destilação molecular, o que representa um ganho significativo no petróleo nacional analisado, já que por meio desta técnica, pode-se obter maior quantidade de gasóleo de maior valor agregado diminuindo a quantidade de resíduo no processável.

Na Figura 48, são apresentadas as curvas PEV estendidas para ambos os petróleos (RAT 400°C+ e RV 565°C), junto com a curva PEV a partir das normas ASTM. Nesta figura, pode-se notar que os valores para o RV 565°C apresentam uma maior continuidade na extensão da curva PEV, devido a que a correlação DESTMOL foi desenvolvida para a extensão da curva PEV a partir de valores de 565°C (Norma ASTM D5236) e próximos a 700°C.

Tanto na Figura 45 quanto na Figura 47 verificou-se a tendência da curva para uma assintótica se a porcentagem de destilado acumulado crescesse até valores de 100%.

PEV

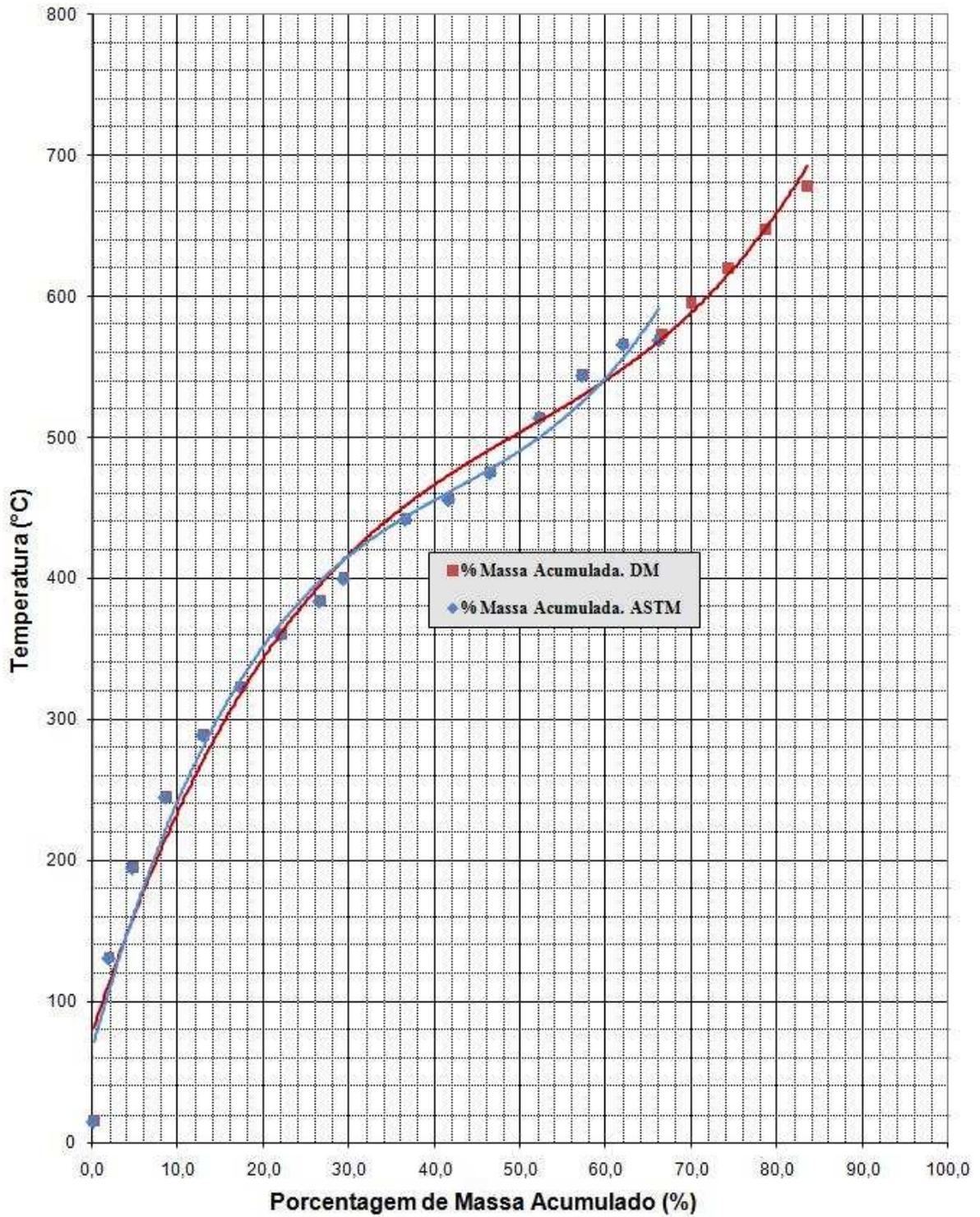


Figura 47. Curva PEV do RV 565°C+.

PEV

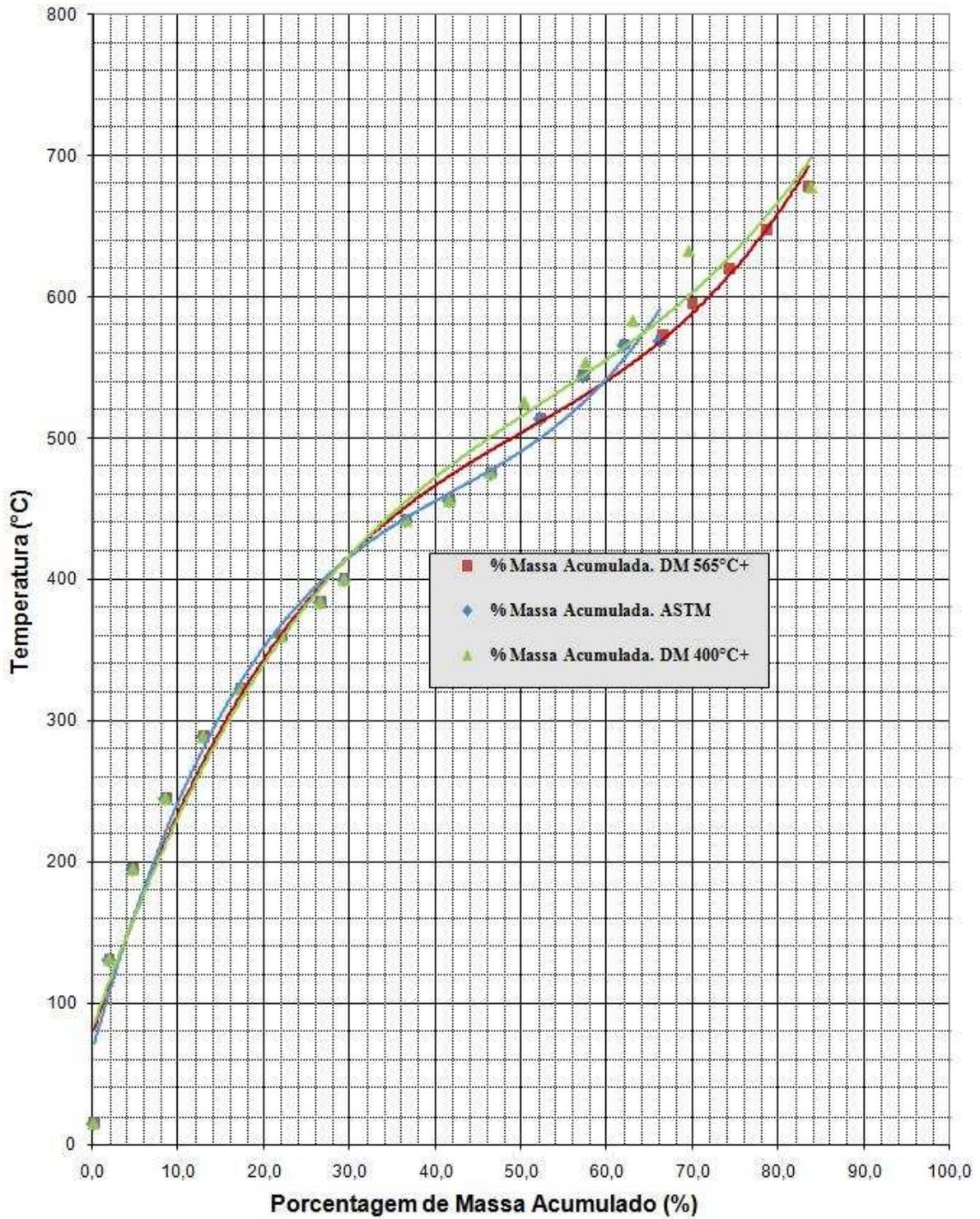


Figura 48. Curva PEV do RAT 400°C+ e do RV 565°C+

O deslocamento apresentado nas curvas entre RAT 400°C+ e o RV 565°C+ se deve à dificuldade de trabalho no destilador molecular de vidro, já que pode ficar um pouco de petróleo na corrente de resíduo que altere a medição dos resultados. Devido a estas dificuldades com o equipamento, nos Laboratórios LOPCA/LDPS-FEQ- UNICAMP foi desenvolvido um protótipo nacional de destilação molecular. que possui várias vantagens em relação ao destilador utilizado nesta dissertação. Em ROCHA, 2009, podem se encontrar mais informações sobre este equipamento.

6.5 Conclusões

Foi avaliada a correlação DESTMOL para o petróleo estudado na realização da extensão da curva de pontos de ebulição verdadeiro (PEV) e houve uma boa continuidade desta curva.

Existe um ganho de 17, 6% para o petróleo Gamma partindo do RAT 400°C+ e de 17,3% partindo do RV 565°C, o que representa uma contribuição importante no processamento do petróleo pesado nacional.

Apresenta-se uma maior continuidade na extensão da curva PEV partindo do RV 565°C já que a correlação DESTMOL foi desenvolvida para a extensão da curva PEV a partir desta temperatura apresentando uma ótima continuidade e substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas ASTM, e uma ligeira discrepância na sua extremidade, próximo a 540/565°C.

7 Sensoriamento da temperatura em tempo real no PDM do RAT 400°C+ e do RV 565°C+.

Como foi mencionado no Capítulo 3, enquanto as amostras do RAT 400°C+ e do RV 565°C+ estavam sendo destiladas, foi realizado um sensoriamento da temperatura do evaporador. Neste capítulo, são apresentadas as imagens obtidas em tempo real durante a realização dos experimentos de destilação molecular para os resíduos (RAT e RV) em estudo.

7.1 Termografia

A termografia é uma técnica que permite medir temperaturas mais precisas à distância e sem necessidade de contato físico com o objeto a se estudar. Mediante a captação da radiação infravermelha do espectro eletromagnético, utilizando câmaras termográficas ou de termo visão, pode-se converter a energia radiada em informação sobre temperatura.

Atualmente, esta técnica tem aplicações em diversos setores. Na indústria química pode-se empregar para a otimização e controle dos diferentes processos e na observação dos processos em tempo real para garantir um funcionamento eficiente e seguro.

A termografia é uma das técnicas de inspeção chamada de Técnicas de Manutenção Preditiva definida por alguns como uma atividade de monitoramento capaz de fornecer dados suficientes para uma análise de tendências.

As técnicas termográficas, geralmente, consistem na aplicação de tensões térmicas no objeto, medição da distribuição da temperatura da superfície e apresentação da mesma, de tal forma que as anomalias que representam as

descontinuidades possam ser reconhecidas. Duas situações distintas podem ser definidas:

- ✚ Tensões térmicas causadas diretamente pelo próprio objeto durante a sua operação: equipamento elétrico, instalações com fluido quente ou frio, isolamento entre zonas de diferentes temperaturas, efeito termoelástico, etc.
- ✚ Tensões térmicas aplicadas durante o ensaio através de técnicas especiais (geralmente aquecimento por radiação ou condução) e certas metodologias a serem estabelecidas caso a caso, para que se possa obter boa detecção das descontinuidades.

Em ambas as situações, é necessário haver um conhecimento prévio da distribuição da temperatura superficial (ou pelo menos que possa ser assumida com uma certa segurança), como um referencial comparativo com a distribuição real obtida durante o ensaio. O caso mais simples ocorrerá quando a distribuição da temperatura for uniforme e as descontinuidades se manifestarem como áreas quentes (por exemplo: componentes com maior resistência elétrica em uma instalação), ou áreas frias (fluxo interno de ar nos materiais). (<http://www.mille.com.br/detMateria.php?m=29>)

Uma das limitações desta técnica é o fato das variações na distribuição das temperaturas a serem detectadas ser muito pequenas, já que estas podem ser mascaradas e permanecer sem detecção.

Entre as vantagens na utilização desta técnica, encontram-se:

- ✚ As medições de manutenção se fazem sem nenhum tipo de contato, o que o converte num sistema mais seguro, já que, por exemplo, permite medir objetos em movimento, difíceis de atingir ou que estejam eletricamente energizados.
- ✚ As avaliações podem ser obtidas sem ter que se perturbar a produção, a

diferença de outras aplicações onde é preciso deter a planta.

- ✚ É uma tecnologia capaz de detectar um problema antes que se produza uma falha ou defeito, o que se traduz em baixos custos de manutenção e reparação e, portanto, melhores índices de qualidade e produção.

7.2 Interpretação das imagens

Todo corpo irradia energia eletromagnética em forma de calor, em maior ou menor intensidade. Esta energia é irradiada em espectros que produzem várias tonalidades de cores de acordo com o seu comprimento de onda. Assim, cada faixa de temperatura gera um determinado comprimento de onda, ao qual corresponde uma tonalidade de cor que pode ser representada em uma escala cromática que varia de acordo com as diferentes faixas de temperatura do objeto em observação. Este espectro pode ser visualizado em uma escala monocromática ou policromática. Em ambas as escalas, a cor preta se associará à faixa mais fria do espectro e a cor branca se associará à faixa mais quente (VELOSO, 2003).

7.2.1 Escala monocromática.

Esta escala é conhecida como escala *grey*, e vai do preto ao branco por meio de suaves variações de tonalidades de cinza como se apresenta na Figura 49.



Figura 49. Escala de cinzas

7.2.2 Escala policromática.

Igualmente à escala *grey*, a escala policromática vai do preto ao branco, mas por meio de suaves variações de tonalidades de cores, que dependem da escala usada.

Para o desenvolvimento deste trabalho, usamos a escala *iron bow* que é uma escala que vai do preto ao branco por meio de tonalidades de violeta, azul, rosa,

vermelho, laranja e amarelo como se pode observar na Figura 50.



Figura 50. Escala iron bow

As Figuras 51 – 57 mostram a variação da temperatura no equipamento durante a destilação molecular do RAT 400 °C.

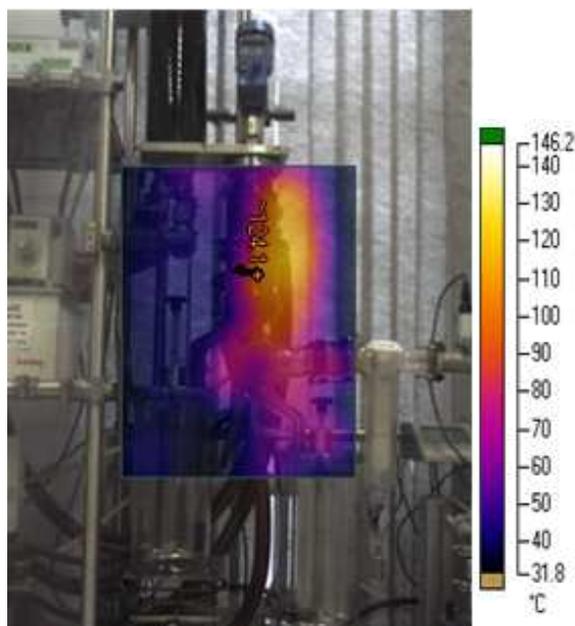


Figura 51. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 125°C

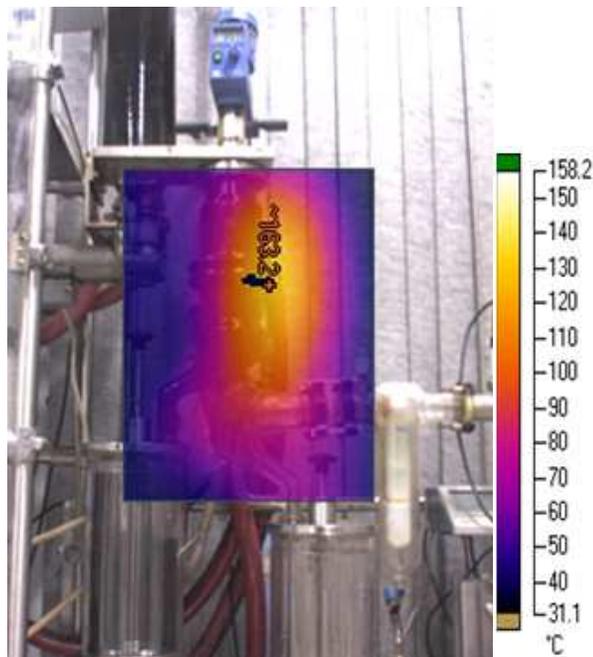


Figura 52. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 160°C

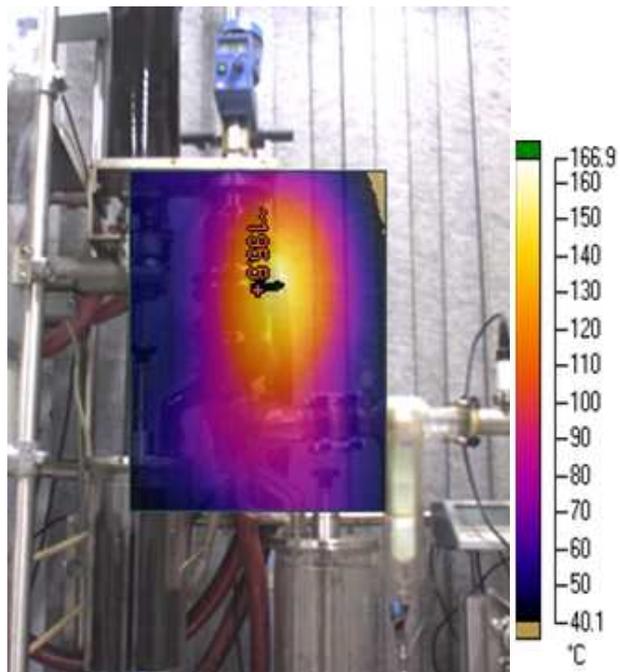


Figura 53. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 195°C

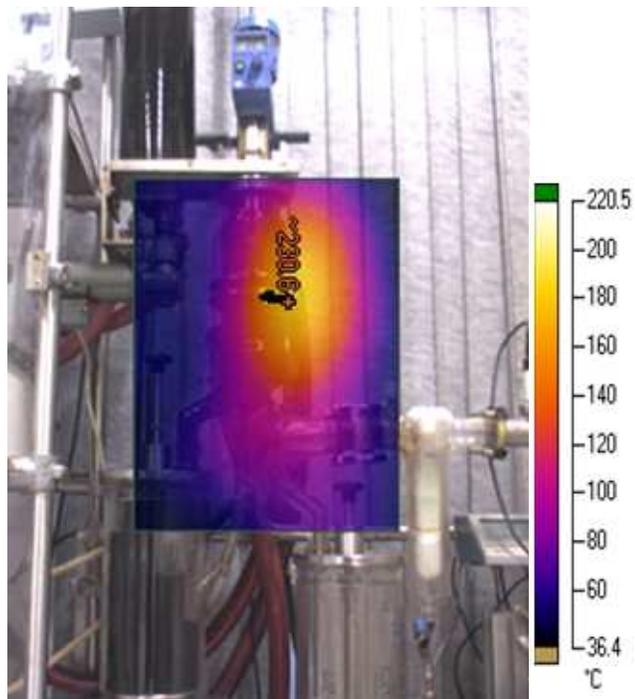


Figura 54. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 230°C

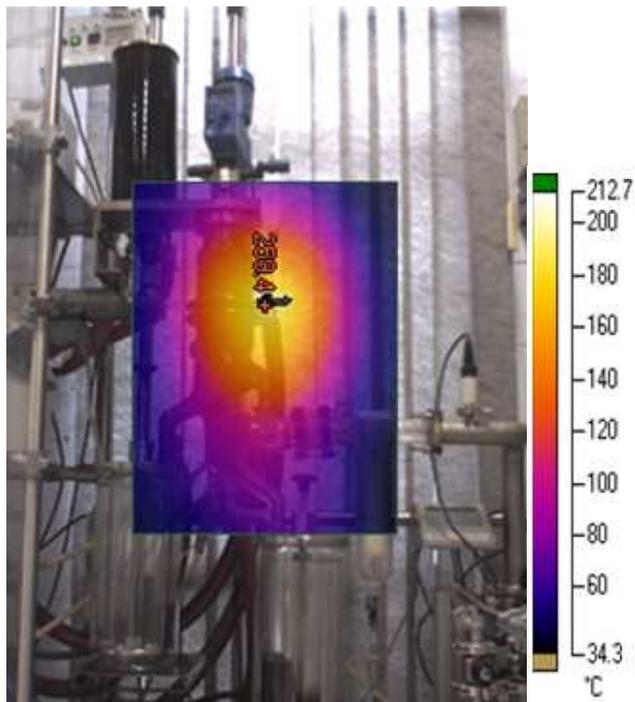


Figura 55. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 260°C

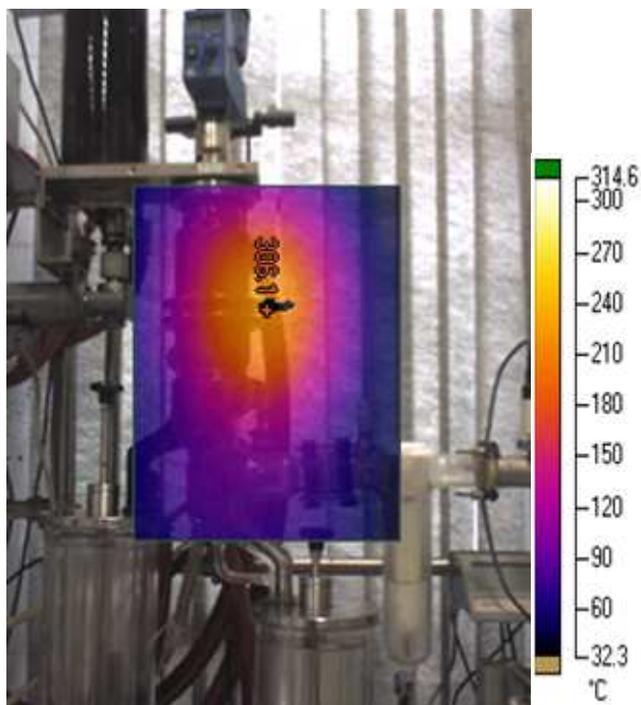


Figura 56. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 300°C

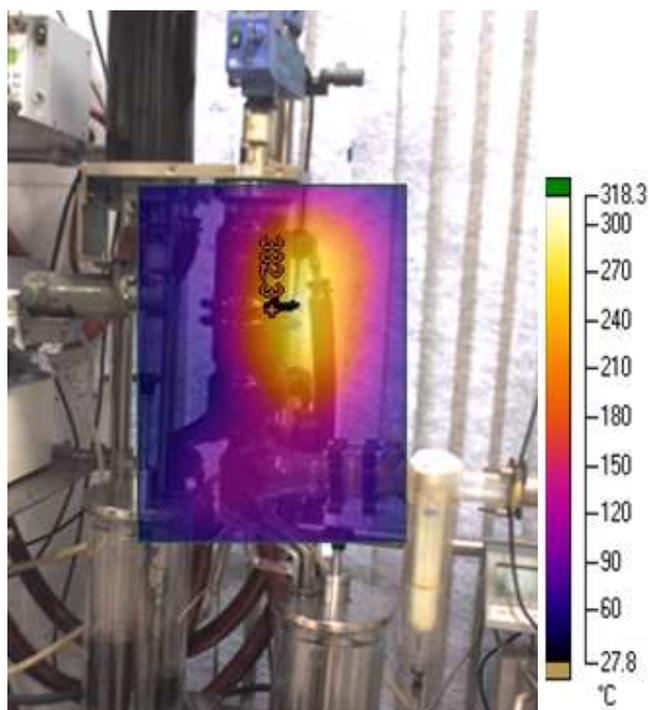


Figura 57. Termograma em tempo real da DM do RAT 400°C a uma Tevap de 330°C

As Figuras 58 – 62 mostram a variação da temperatura no equipamento durante a destilação molecular do RV 565 °C.

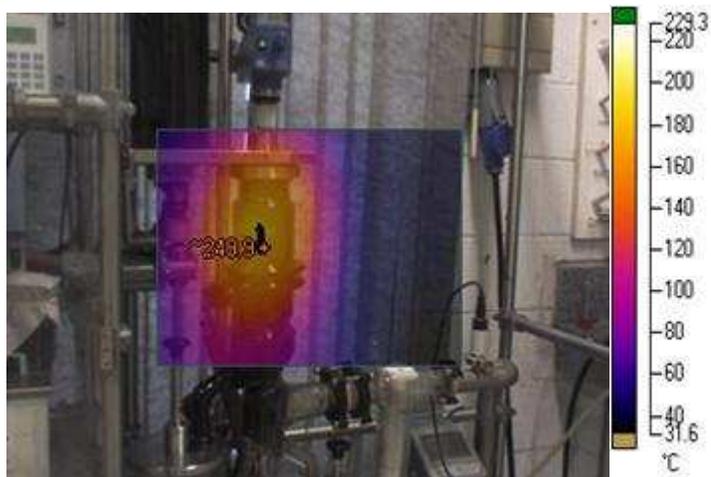


Figura 58. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 250°C

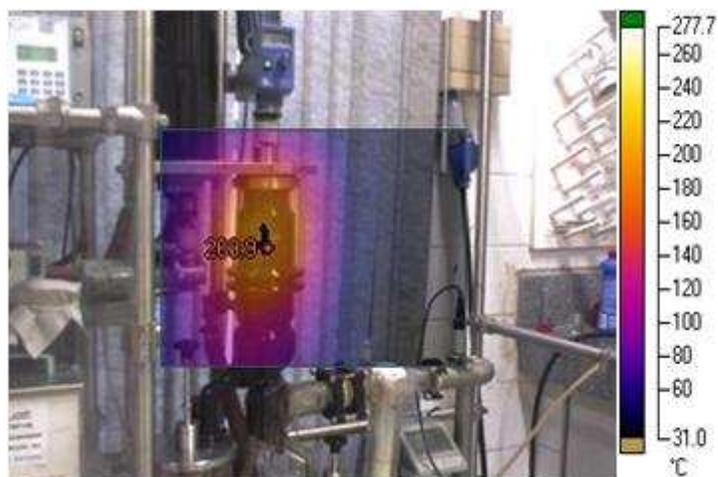


Figura 59. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 270°C

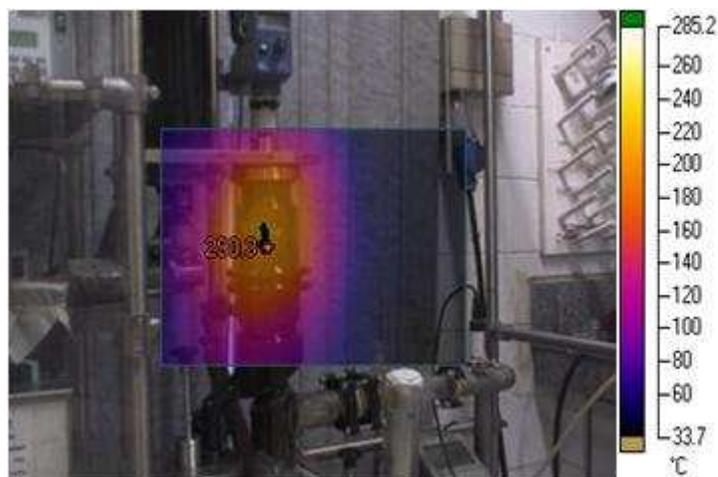


Figura 60. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma Tevap de 290°C

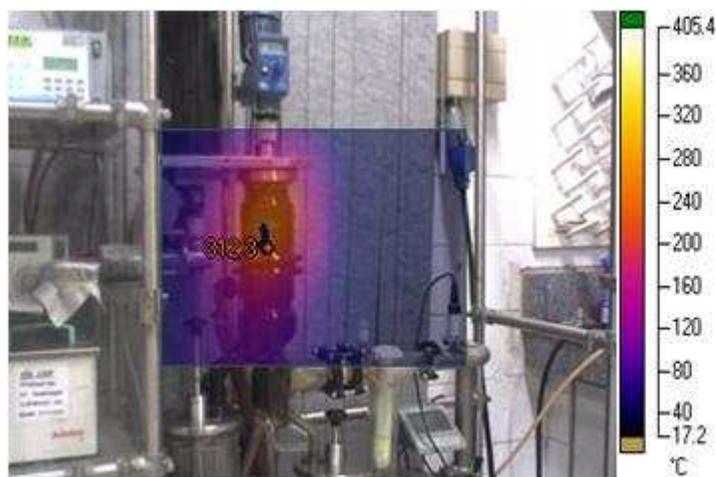


Figura 61. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma T_{evap} de 310°C



Figura 62. Termograma em tempo real da DM do RV 565°C a uma T_{evap} de 330°C

Nas Figuras 51-62 podem-se observar as imagens térmicas do evaporador do destilador molecular em tempo real para cada uma das temperaturas utilizadas na extensão da curva PEV.

Este sensoriamento de temperatura foi realizado com a finalidade de ter uma maior certeza da temperatura do evaporador na destilação molecular.

Nas Figuras 52-56, existe uma pequena interferência da linha que transporta o óleo de aquecimento até o evaporador, mas esta temperatura é confiável já que é a

entrada do óleo no evaporador. Nas Figuras 58-62 pode-se observar mais claramente a distribuição da temperatura no evaporador durante a destilação molecular do resíduo RV 565°C.

7.3 Conclusões

Por meio do espectro infravermelho de temperatura pode-se obter uma imagem térmica de um objeto. Esta imagem térmica é obtida através da decomposição cromática de toda a faixa de temperaturas irradiadas pelo objeto.

Tendo em conta as imagens obtidas pode-se afirmar que a temperatura registrada no controlador de temperatura do evaporador é confiável.

8 Análise e caracterização das Amostras do RAT 400°C+ e do RV 565°C+.

Neste capítulo, é apresentada a avaliação da densidade, da massa molar, da capacidade calorífica, da entalpia, da condutividade térmica, da viscosidade e de algumas propriedades críticas das amostras resultantes do fracionamento do petróleo obtido pelo destilador de filme descendente para a extensão da curva PEV do RAT 400°C+, e serão comparadas com as amostras originais antes de serem submetidas ao fracionamento. A definição destes parâmetros físico-químicos foi feita com a finalidade de contribuir na modelagem e simulação do processo de destilação molecular de frações pesadas de petróleos nacionais no DMFD. Também são apresentadas algumas análises para o RV 565°C para ter uma caracterização inicial deste resíduo.

8.1 Densidade

Esta propriedade tem uma grande importância no cálculo dos perfis de velocidade e espessura da camada líquida do filme destilante e é utilizada na equação de balanço de massa do processo de destilação molecular (BATISTELLA, 1996).

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).

Os resultados obtidos para as amostras dos cortes do RAT 400°C+ são apresentados na Tabela 36 com uma incerteza de 0,0001 g/mL.

Tabela 36. Densidades a 40°C determinadas nas amostras de destilado coletadas do PDM, partindo do RAT 400°C+.

$T_{\text{evap.}} (^\circ\text{C})$	PEV (°C)	Corte (°C)	Densidade, $\rho, (g/cm^3)$
160	504	400 - 504	0,9403
195	526	400 - 526	0,9417
230	554	400 - 554	0,9434
260	584	400 - 584	0,9454
300	633	400 - 633	0,9488

Também, foi determinada a densidade para as quatro últimas amostras de RV 565°C+, já que se tinha a quantidade de amostra suficiente para esta determinação só para estas quatro amostras de RV. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 36.

Tabela 37. Densidades a 80°C determinadas nas amostras de destilado coletadas do PDM, partindo do RAT 565°C+.

$T_{\text{evap.}} (^\circ\text{C})$	PEV (°C)	Corte (°C)	Densidade, $\rho, (g/cm^3)$
270	595	565 - 595	0,9457
290	620	565 - 620	0,9443
310	647	565 - 647	0,9438
330	678	565 - 678	0,9447

Na Tabela 36, pode-se observar que as amostras dos cortes obtidos da DM do RAT 400°C+ seguem a tendência esperada, quer dizer, os valores de densidades apresentam uma leve variação com o aumento da temperatura do destilador molecular por estarem associadas a amostras cada vez mais pesadas. Esta propriedade define o grau de aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade das amostras e, portanto, pode-se dizer que a presença destes componentes aumenta com a temperatura do destilador molecular, mas diminui com respeito à amostra original.

Para os cortes obtidos a partir do RV 565°C+, tem-se outro comportamento. Nos resultados apresentados na Tabela 37, pode-se observar que as densidades variam pouco ou só nas últimas casas decimais, não sendo isto suficiente para explicar o comportamento esperado que seria a densidade aumentar com o aumento da

temperatura do DM. Este comportamento pode ser devido à complexidade das amostras obtidas a partir do RV (gasóleos muito mais pesados), que provavelmente tem graus de aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade muito próximos.

8.2 Massa Molar

A determinação da massa molar foi realizada para as amostras obtidas no PDM do RAT 400° C+ para contribuir na modelagem e simulação do processo de destilação molecular de frações pesadas de petróleos nacionais no DMFD.

O processo inicial foi a construção da curva de calibração onde se utilizou o benzil como padrão. A curva obtida é apresentada na Figura 63 e mostra o sinal elétrico (leitura no osmômetro de pressão de vapor, isto é, tensão (mV)) como função da concentração de benzil em tolueno.

O cálculo da constante resultou em $K_p = 9548,3(Kg * mV)/mol$ e o coeficiente de correlação (R) foi igual a 0,9994.

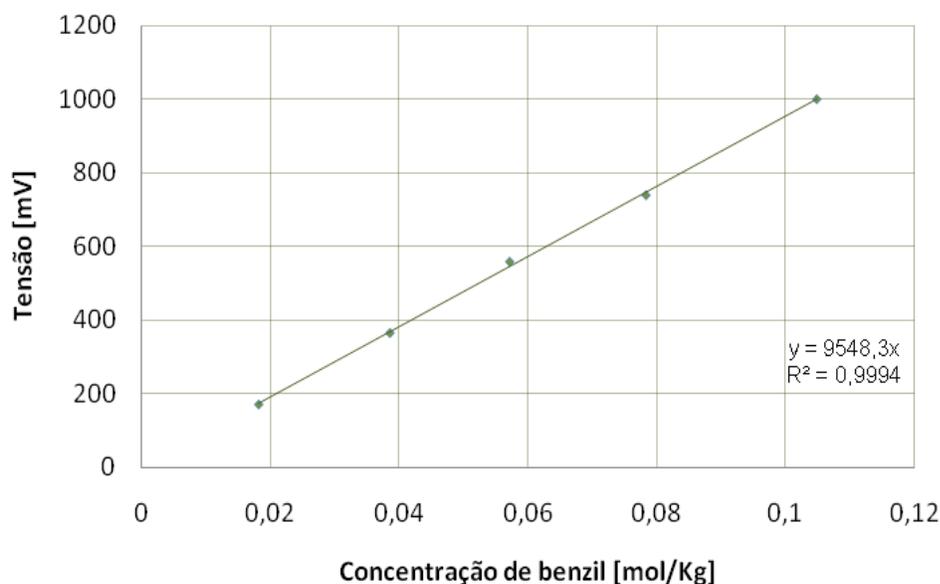


Figura 63. Curva de calibração para a determinação da constante do padrão, K_p .

A Figura 64 representa as medidas de tensão em função da concentração mássica da amostra da corrente de destilado obtida por meio da destilação molecular a 230°C a partir do RAT 400°C+ do petróleo Gamma.

A constante de calibração da amostra do destilado ($T_{DM} = 230^{\circ}\text{C}$ a partir do RAT 400°C+) foi calculado utilizando o método de regressão linear mostrado. O cálculo da constante resultou em $K_a = 21,882(g * mV / Kg)$ e coeficiente de correlação (R) foi igual a 0,9938.

Outras curvas semelhantes à apresentada na Figura 64 foram feitas para cada uma das amostras às quais se desejava medir a massa molar. Os resultados das massas molares são apresentados na Tabela 38.

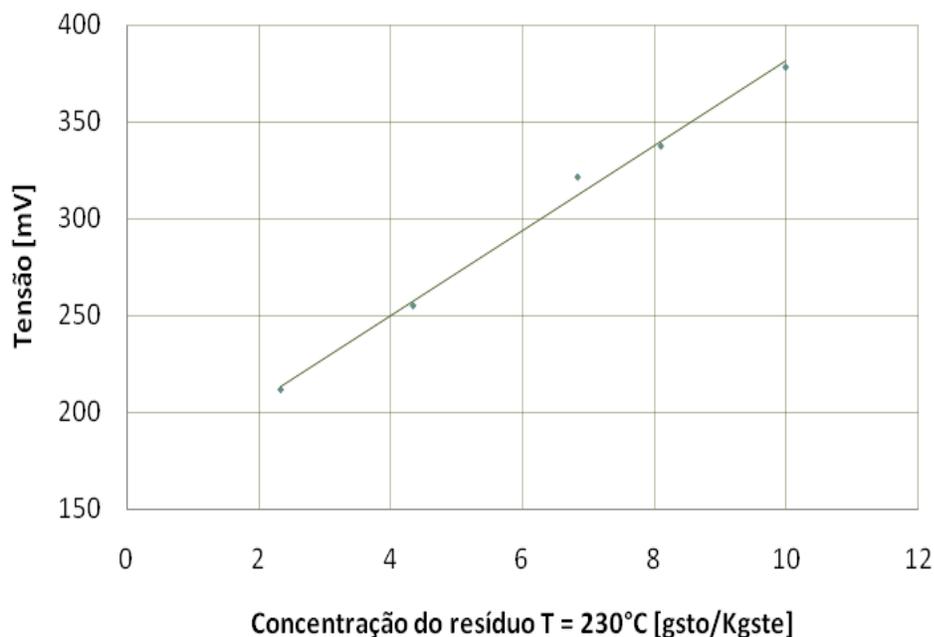


Figura 64. Curva de calibração para a determinação da constante da amostra, K_a , do resíduo de 230 °C produto da DM do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.

Tabela 38. Massas molares obtidos para as amostras de cortes e resíduos coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.

$T_{\text{evap.}} (^\circ\text{C})$	PEV (°C)	Tipo de corrente	Massa Molar, M_n , (mol/g)
125	488	Corte 400 – 488 °C	331,15
160	504	Corte 400 – 504 °C	395,82
195	526	Corte 400 – 526 °C	421,91
230	554	Corte 400 – 554 °C	436,35
260	584	Corte 400 – 584 °C	456,05
300	633	Corte 400 – 633°C	498,66
330	678	Corte 400 – 678°C	502,91
-	-	RAT 400°C+	666,41
125	488	Resíduo 488 °C+	712,61
160	504	Resíduo 504 °C+	755,16
195	526	Resíduo 526 °C+	988,60
230	554	Resíduo 554 °C+	1102,86
260	584	Resíduo 584 °C+	1407,37
300	633	Resíduo 633 °C+	1567,92
330	678	Resíduo 678 °C+	1645,80

Nos resultados apresentados na Tabela 38 para as amostras dos cortes obtidas da DM do RAT 400° C+, pode-se observar que a massa molar de cada uma destas amostras aumenta com o aumento da temperatura do processo de destilação molecular, estando isto de acordo com o esperado, visto que com o aumento da temperatura do evaporador (temperatura do processo) se obtêm separações de cadeias de carbonos cada vez maiores que possuem massas molares também cada vez maiores.

Também, pode ser observado que a massa molar da amostra de RAT 400°C+ é maior do que a massa molar dos cortes, mas menor do que a massa molar dos resíduos, o que reafirma a eficiência da destilação molecular na separação dos componentes mais pesados no resíduo e mais leves no destilado.

8.3 Capacidade Calorífica

Igualmente à massa molar, esta determinação foi realizada para as amostras obtidas no processo de DM do RAT 400°C+.

Esta propriedade é utilizada na equação de balanço de energia e tem importância para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante. É sensível às variações de temperatura e depende fundamentalmente do tipo da estrutura das moléculas dos compostos envolvidos (BATISTELLA, 1996).

No equipamento utilizado para a medição da capacidade calorífica, esta pode ser medida através de quatro mecanismos:

- Medição pelo método direito.
- O estado estacionário ADSC (DSC alternado).
- Comparação com a safira.
- O ADSC (DSC alternado) com temperatura senoidal programada.

Uma pequena comparação entre os métodos é mostrada na Tabela 39. Uma revisão mais detalhada dos métodos de medição pode ser observada na USER COM 7, da METTLER TOLEDO.

Tabela 39. Comparação dos quatro diferentes métodos de medição do C_p

	Direito	Estado estacionário	Safira	ADSC (Seno)
Princípio	O fluxo de calor é dividido pela taxa de aquecimento e a massa da amostra.		Comparação com um C_p standard que é submetido ao mesmo programa de temperatura.	
Precisão alcançada	+/- 5%	+/- 4%	+/- 2%	+/- 3%
Desvantagens	- Não muito preciso	- Não muito preciso. - Longos tempos de medição.	- Requer de três medições, entretanto podem ser corridas a 20K/min.	- Requer de três medições de longos tempos. - Depende da frequência.
Vantagens	- Curtos tempos de medição.	- Produz C_p quase isotérmicos.	- Alta precisão - Por standards: ASTM E 1269 DIN 51007	- Produz C_p quase isotérmicos. - C_p durante reações não reversíveis.
Curva branco automática	Sim	Não	Sim	Não
Opção de requerimento de Software	Calor específico	Método da janela, laço relativo, ADSC C_p	Calor específico	Método da janela, laço relativo, ADSC C_p

Onde ADSC = DSC alternado.

Para o cálculo da capacidade calorífica das amostras, o equipamento utiliza a

equação da definição dinâmica do calor específico:

$$C_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{dt}{dT_s} \cdot \frac{1}{m} \quad (8.1)$$

$\frac{dH}{dt}$: Fluxo de calor à amostra.

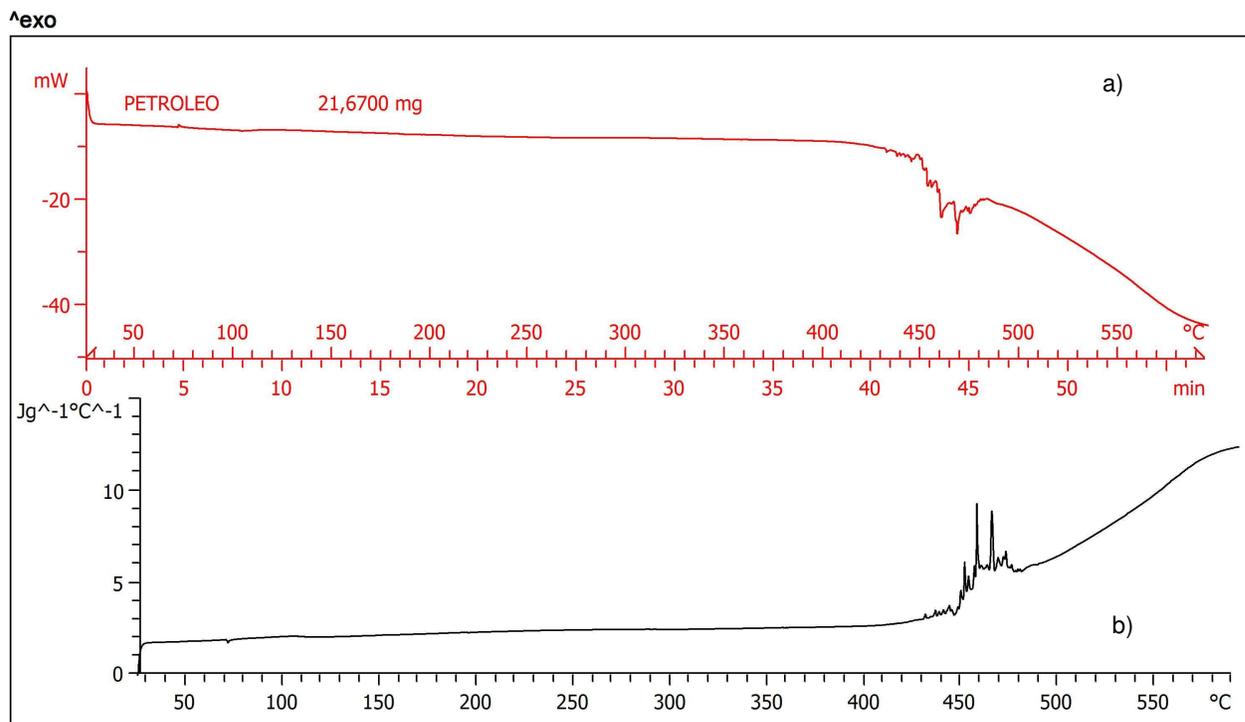
$\frac{dt}{dT_s}$: Taxa de aquecimento atual da amostra.

m : massa da amostra.

Também, é preciso para este cálculo a massa molar da amostra, que está intrínseca no cálculo da entalpia, (H).

Inicialmente, foi realizada uma corrida de 25°C até 600°C do RAT 400°C+ do petróleo Gamma, com um fluxo de gás de purga de 50 mL/min. e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O gás utilizado foi nitrogênio. Esta corrida inicial foi feita para se ter certeza da faixa de temperatura a utilizar e apresentada na Figura 65.

É possível notar no Termograma da Figura 65, que se apresenta um pico endotérmico entre 430 - 500°C aproximadamente. Este comportamento é devido a que às altas temperaturas existe a ruptura da estrutura dos hidrocarbonetos dentro do resíduo de petróleo atribuído às reações de craqueamento dos produtos envolvidos no processo térmico (ROSENVOLD *et. al.*, 1982). Em CELIS (2008), pode-se encontrar análises térmicas a elevadas temperaturas para um resíduo pesado de petróleo e a definição da temperatura de craqueamento partindo da curva endotérmica gerada no DSC.



Lab: METTLER

STAR[®] SW 9.01

Figura 65. a) Varredura do DSC para a amostra do RAT 400°C+ ($\Delta H/t$). b) Capacidade calorífica do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma calculado pelo DSC .

Alguns autores assumem que antes de 400°C ocorre apenas a destilação de material leve ainda presente na amostra e após 400°C tem início a liberação de material leve produzido durante o craqueamento térmico do resíduo (RIBEIRO *et al.*, 2005).

Depois da análise anterior, obtiveram-se as curvas para o RAT 400°C+ e para seus cortes e resíduos de 195°C, 230°C, 260°C, 300°C e 330°C em um intervalo de temperatura de 80 até 350°C. Esta faixa de temperatura corresponde às temperaturas operacionais do destilador molecular, para o qual se está fazendo a modelagem e a simulação, e o limite visa, ainda, evitar a degradação do petróleo.

Nas Figuras 66 e 67 são apresentadas, respectivamente, os perfis de variação do calor específico com a temperatura para:

- ✚ os cortes 400 - 526°C, 400 - 554 °C, 400 – 584 °C, 400 – 633 °C e 400 – 678 °C
- ✚ os resíduos 526°C+, 554°C+, 584°C+, 633 °C+ e 678°C+.

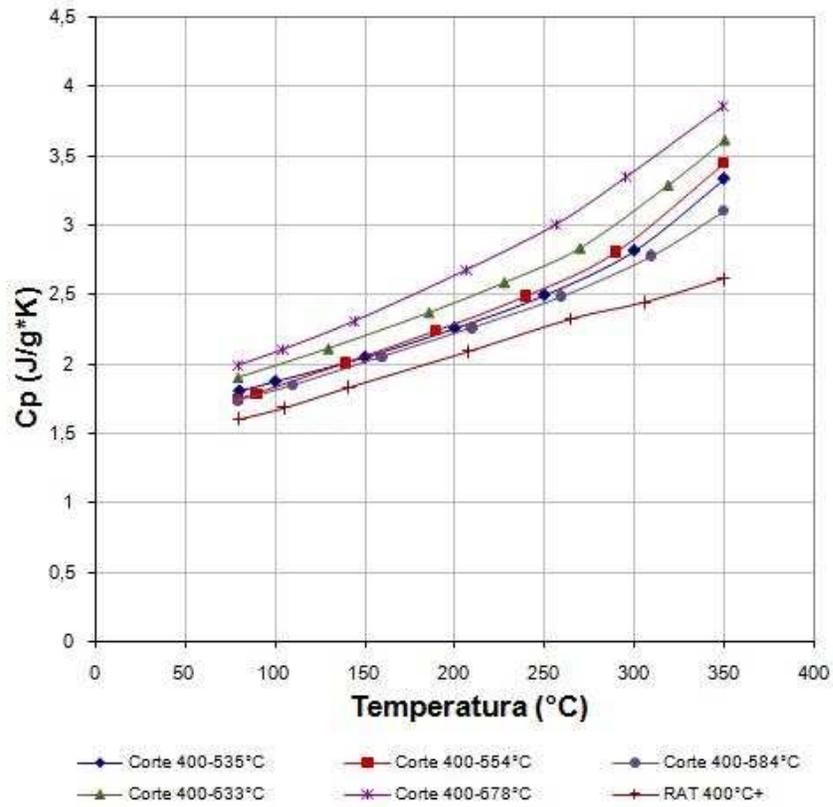


Figura 66. Calor Específico vs. Temperatura do Experimento para Cortes do RAT de 400 °C+

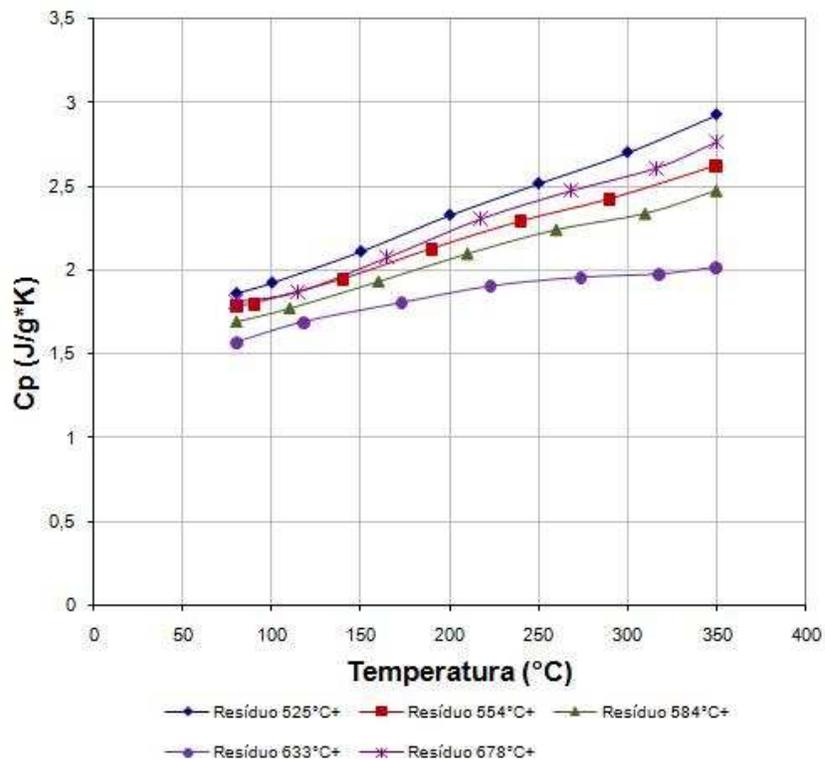


Figura 67. Calor específico Vs. Temperatura do Experimento para Resíduos do RAT de 400 °C+

Observa-se um crescimento linear do calor específico com a temperatura do ensaio até o valor de 250° C, para todas as amostras de cortes analisadas, e até 300°C para todas as amostras de resíduo.

Pode-se observar que o calor específico das amostras de cortes aumenta à medida que ficam mais pesados, ou seja, com o aumento da temperatura final do corte, com exceção do corte 400 – 584. Explicitando, para os cortes do RAT 400°C do petróleo Gamma:

$C_p (400 - 678 \text{ } ^\circ\text{C}) > C_p (400 - 633^\circ\text{C}) > C_p (400 - 554^\circ\text{C}) > C_p (400 - 526^\circ\text{C}) > C_p (400 - 584 \text{ } ^\circ\text{C}),$

Os perfis dos calores específicos C_p dos resíduos do petróleo Gamma indicam que os resíduos obtidos em temperaturas maiores apresentam os menores valores de C_p , explicitando, para os resíduos do RAT 400°C :

$C_p (526 \text{ } ^\circ\text{C}+) > C_p (678^\circ \text{C}+) > C_p (554 \text{ } ^\circ\text{C}+) > C_p (584^\circ \text{C}+) > C_p (633^\circ\text{C}+).$

Para o desenvolvimento da modelagem matemática do destilador molecular, é necessário se ter uma relação entre a temperatura da destilação e o calor específico. Para o cálculo do calor específico C_p , aplica-se a equação 8.2 apresentada abaixo (PERRY & CHILTON,1999):

$$C_p [\text{cal}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})] = A/\sqrt{d_4^{15}} + B(t-15) \quad (8.2)$$

Onde $d_4^{15} \rightarrow$ Densidade relativa à temperatura de referência 15,5 °C.

$t \rightarrow$ Temperatura, °C

que necessita ser readequada para os cortes e resíduos de petróleos pesados e extrapesados, através da determinação de novos valores específicos para as constantes A e B em cada faixa de temperatura estudada. Essa determinação foi realizada através de valores de calor específico obtidos experimentalmente para os respectivos cortes obtidos a temperaturas conhecidas. As constantes obtidas são

apresentadas na Tabela 40

Tabela 40. Constantes A e B para cálculo do Cp do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.

	A (cal/(g. °C))	B (cal/(g. °C²))
RAT 400 °C+	0,32389	0,00091
Cortes (°C)		
Corte 400 – 526	0,35308	0,00090
Corte 400 – 554	0,33219	0,00115
Corte 400 – 584	0,34029	0,00101
Corte 400 – 633	0,36591	0,00131
Corte 400 – 678	0,37010	0,00152
Resíduos (°C)		
526	0,38748	0,00080
554	0,37829	0,00075
584	0,36689	0,00069
633	0,36113	0,00057
678	0,38423	0,00091

Para fins de comparação com as constantes da equação obtidas para o calor específico, são apresentados os valores de calor específico para uma temperatura de 260°C dos cortes e resíduos do RAT 400°C. Temperatura esta para a qual se está desenvolvendo a modelagem do processo de DMFD no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), ambos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Estes valores são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41. Valores de calor específico para uma temperatura de 260°C dos cortes e resíduos do RAT 400°C.

$T_{\text{evap}} (\text{°C})$	PEV (°C)	Tipo de corrente	Calor Específico, $C_{p, \text{exp.}} (\text{cal}/(\text{g} \cdot \text{°C}))$	Calor Específico, $C_{p, \text{calculado}} (\text{cal}/(\text{g} \cdot \text{°C}))$
195	526	Corte 400 – 526 °C	2,55168	2,43452
230	554	Corte 400 – 554 °C	2,60050	2,60037
260	584	Corte 400 – 584 °C	2,48658	2,48952
300	633	Corte 400 – 633°C	2,76581	2,90365
330	678	Corte 400 – 678°C	3,02848	3,13251
195	526	Resíduo 526 °C+	2,55898	2,43967
230	554	Resíduo 554 °C+	2,35269	2,34707
260	584	Resíduo 584 °C+	2,24258	2,23400
300	633	Resíduo 633 °C+	1,94795	2,08181
330	678	Resíduo 678 °C+	2,45095	2,51988

8.4 Entalpia

Esta propriedade é importante para o cálculo do perfil de temperatura na camada líquida do filme destilante e é utilizada na equação de balanço de energia. A entalpia de vaporização informa a quantidade de calor removida pela evaporação e é sensível às variações de temperatura e depende, principalmente, do tipo da estrutura das moléculas dos componentes envolvidos (BATISTELLA, 1996).

A entalpia é calculada diretamente pelo DSC, pois é a base para o cálculo da capacidade calorífica.

Nas Figuras 68 e 69 são apresentadas, respectivamente, os perfis de variação da entalpia com a temperatura para:

✚ os cortes 400 - 488°C, 400 - 504°C, 400 - 526°C, 400 - 554 °C, 400 – 584 °C, 400 – 633 °C e 400 – 678 °C

✚ os resíduos 488°C+, 504°C+, 526°C+, 554°C+, 584°C+ , 633 °C+ e 678°C+.

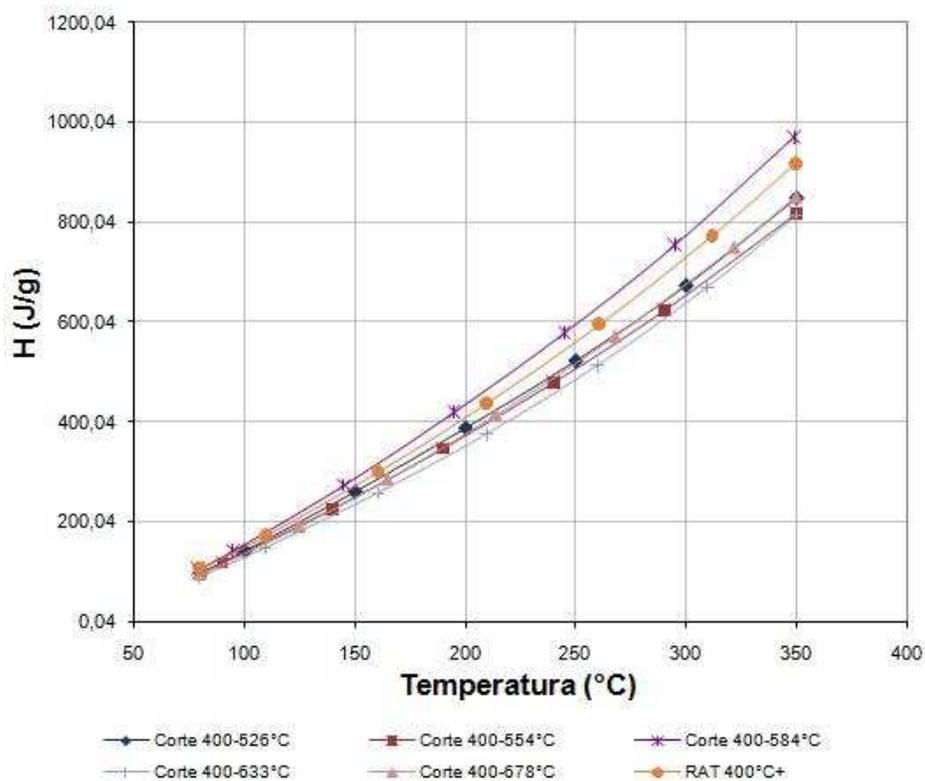


Figura 68. Entalpia vs. Temperatura do Experimento para Cortes do RAT de 400 °C

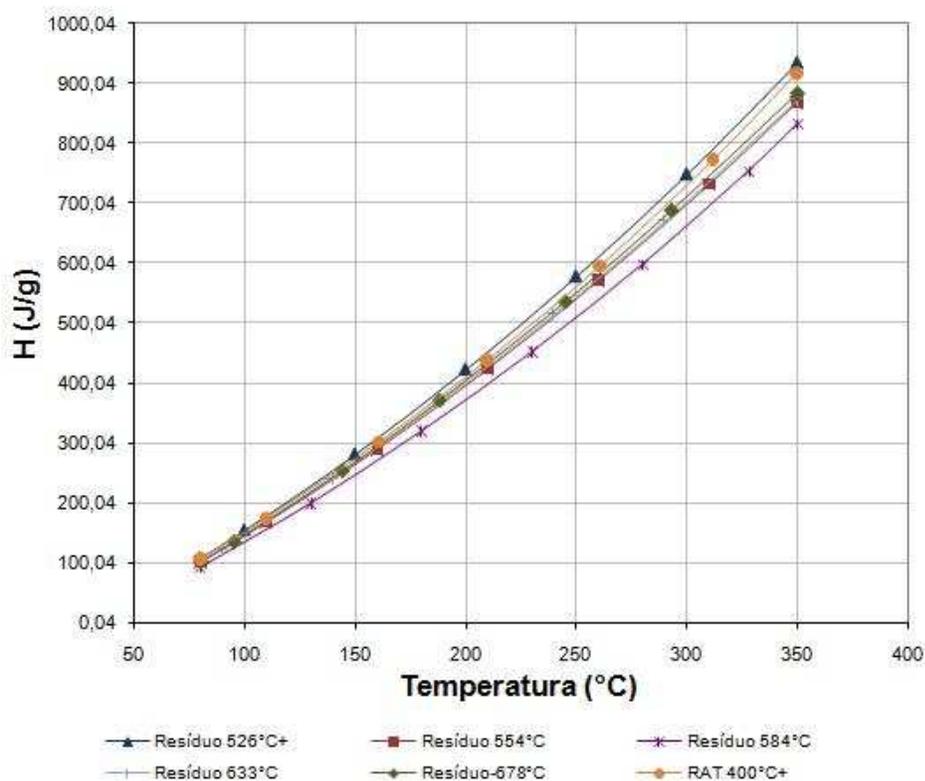


Figura 69. Entalpia vs. Temperatura do Experimento para os Resíduos do RAT de 400 °C+

Nas Figuras 68 e 69, pode-se observar que a variação da entalpia com a temperatura tem um comportamento quase linear em todo o intervalo de temperatura estudado.

Também, pode-se observar que as entalpias das amostras de cortes estão muito próximas uma da outra, com exceção do corte 400 – 584.

Os perfis das entalpias dos resíduos indicam também uma grande proximidade entre uma determinação e outra.

8.5 Viscosidade

Esta propriedade tem uma grande importância no cálculo dos perfis de velocidade e espessura da camada líquida do filme destilante e é utilizada na equação de balanço de massa. É fortemente sensível às variações de temperatura. (BATISTELLA, 1996).

Os resultados obtidos para as amostras de destilado do RAT 400°C+ são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42. Viscosidade a 40°C obtida para cortes coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.

T_{evap} (°C)	PEV (°C)	Tipo de corrente	Viscosidade, μ , (mPa.s)	Viscosidade, ν , (mm ² /s)
160	504	Corte 400 – 504 °C	397,78	423,03
195	526	Corte 400 – 526 °C	643,09	682,92
230	554	Corte 400 – 554 °C	1011,33	1072,00
260	584	Corte 400 – 584 °C	1501,83	1588,53
300	633	Corte 400 – 633°C	2672,80	2817,02

Para a amostra de 330°C não foi medida a viscosidade a 40°C por impedimento do equipamento, mas foi medida a 60°C e a 80°C. As outras amostras também foram medidas a 60°C e a 80°C para ter uma mesma temperatura de referência para comparar não só entre elas como também com as amostras obtidas do RV 565 °C+.

Os resultados são apresentados na Tabela 43 e 44.

Tabela 43. Viscosidade a 60°C obtida para os cortes coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.

T_{evap} (°C)	TAE (°C)	Tipo de corrente	Viscosidade, μ , (mPa.s)	Viscosidade, ν , (mm ² /s)
160	504	Corte 400 – 504 °C	88,87	95,80
195	526	Corte 400 – 526 °C	131,54	141,25
230	554	Corte 400 – 554 °C	192,42	205,33
260	584	Corte 400 – 584 °C	268,25	287,50
300	633	Corte 400 – 633°C	434,97	464,46
330	678	Corte 400 – 504 °C	2015,65	2121,92

Tabela 44. Viscosidade a 80°C obtida para os cortes coletados do PDM, partindo do RAT de 400 °C+ do petróleo Gamma.

T_{evap} (°C)	TAE (°C)	Tipo de corrente	Viscosidade, μ , (mPa.s)	Viscosidade, ν , (mm ² /s)
160	504	Corte 400 – 504 °C	30,566	33,388
195	526	Corte 400 – 526 °C	41,979	45,779
230	554	Corte 400 – 554 °C	57,583	62,664
260	584	Corte 400 – 584 °C	75,464	81,947
300	633	Corte 400 – 633°C	113,96	123,267
330	678	Corte 400 – 504 °C	424,377	452,393

Igualmente à densidade, também foi determinada a viscosidade para as quatro últimas amostras de RV 565°C+ a uma temperatura de 80°C. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 45.

Tabela 45. Viscosidade a 80°C obtida para os cortes coletados do PDM, partindo do RV de 565 °C+ do petróleo Gamma.

T_{evap} (°C)	TAE (°C)	Tipo de corrente	Viscosidade, μ , (mPa.s)	Viscosidade, ν , (mm ² /s)
270	595	Corte 565 – 595 °C	578,39	611,617
290	620	Corte 565 – 620 °C	723,96	766,633
310	647	Corte 565 – 647 °C	887,157	939,993
330	678	Corte 565 – 678 °C	1112,767	1178,475

Nas Tabelas 42 a 45, pode-se observar a forte influência da temperatura na determinação da viscosidade. Também, pode-se observar que à medida que se aumenta a temperatura do destilador molecular, aumenta também a viscosidade, o

que era esperado, já que com a DM existe uma separação dos componentes mais pesados nos resíduos e mais leves nos destilados e quanto mais pesada é a fração gerada, maior é a viscosidade.

Para os cortes obtidos a partir do RV 565°C, as viscosidades foram determinadas a uma temperatura de 80°C devido a impedimentos do equipamento. Comparando as Tabelas 44 e 45 pode-se observar que as viscosidades obtidas a partir dos cortes do RV 565°C são bem maiores que aquelas obtidas pelos cortes do RAT 400°C. Isto era de se esperar, já que os cortes obtidos do RV 565°C contém substâncias mais pesadas.

8.6 Condutividade Térmica

Esta propriedade tem uma grande importância no cálculo do perfil de temperatura na camada líquida e é utilizada na equação de balanço de energia. É fortemente sensível às variações de temperatura. A condutividade térmica informa com qual taxa o calor é transferido pelo filme líquido até a superfície de evaporação. Depende de maneira fundamental do tipo de estrutura das moléculas dos compostos envolvidos e é ligeiramente sensível às variações de temperatura (BATISTELLA, 1996).

Os resultados obtidos para as amostras de destilado e de resíduo do petróleo Gamma proveniente da torre atmosférica são apresentados na Tabela 46.

Esta propriedade caracteriza a quantidade de calor necessária por metro quadrado para que atravessando durante a unidade de tempo um metro de material homogêneo obtenha uma diferença de 1°C de temperatura entre os dois extremos.

Na Figura 70, pode-se observar a variação da condutividade térmica com a temperatura para cada um dos cortes produtos da DM do RAT 400 °C+ do petróleo Gamma. Com este gráfico pode-se concluir que existe uma pequena variação entre as condutividades térmicas dos cortes e, portanto, esta equação pode ser utilizada na simulação do processo de destilação molecular com as variáveis propostas por

ABOUL-SEOUD (1999).

Tabela 46. Condutividade térmica a 20 °C obtida para as amostras dos cortes e resíduos coletados do PDM, partindo do RAT 400 °C+ do petróleo Gama.

$T_{\text{evap}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	PEV (°C)	Tipo de corrente	Condutividade térmica, k , (W/m.K)
125	488	Corte 400 – 488 °C	0,1248
160	504	Corte 400 – 504 °C	0,1261
195	526	Corte 400 – 526 °C	0,1265
230	554	Corte 400 – 554 °C	0,1267
260	584	Corte 400 – 584 °C	0,1270
300	633	Corte 400 – 633°C	0,1275
330	678	Corte 400 – 678°C	0,1276
-	-	RAT 400°C+	0,1292
125	488	Resíduo 488 °C+	0,1295
160	504	Resíduo 504 °C+	0,1298
195	526	Resíduo 526 °C+	0,1310
230	554	Resíduo 554 °C+	0,1315
260	584	Resíduo 584 °C+	0,1324
300	633	Resíduo 633 °C+	0,1327
330	678	Resíduo 678 °C+	0,1329

Na Tabela 46, pode-se observar que a condutividade térmica aumenta com o aumento da temperatura no destilador molecular. Este resultado era esperado já que esta propriedade reflete um mecanismo molecular de transferência de calor que ocorre pela excitação das moléculas e que se apresenta em todos os estados da matéria, mas que predomina nos sólidos, e à medida que a temperatura do destilador molecular aumenta, os cortes obtidos vão se tornando mais viscosos e quase sólidos.

Observou-se um aumento na condutividade térmica com o aumento da temperatura do destilador molecular, mas uma diminuição com a temperatura analisando cada uma das correntes.

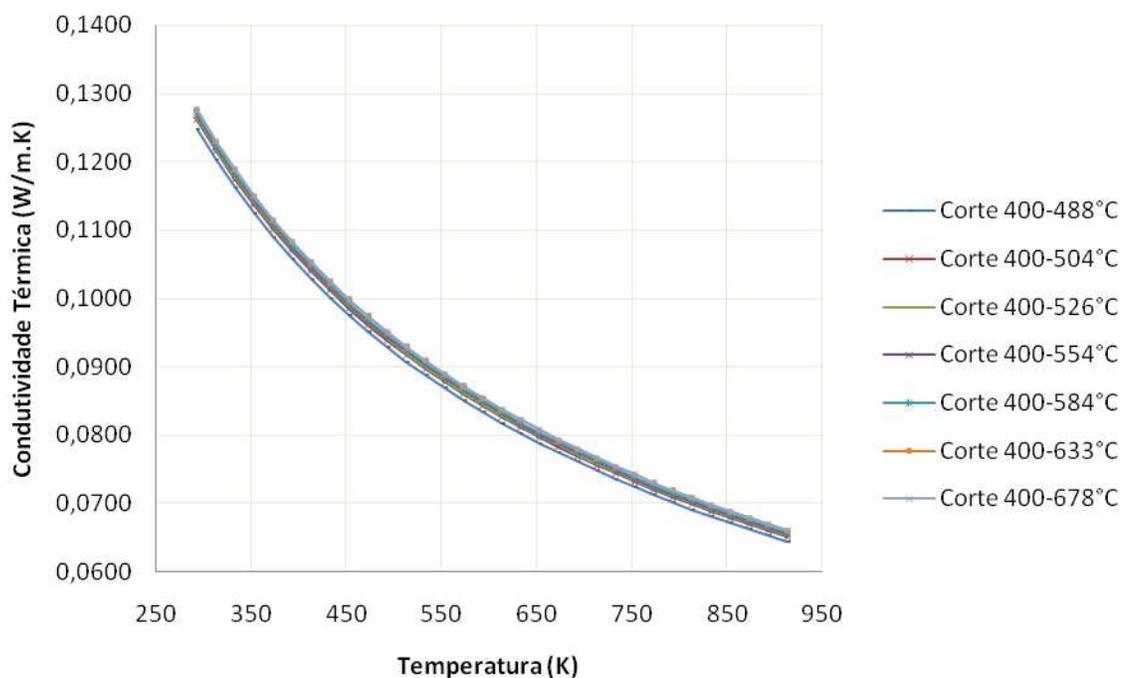


Figura 70. Variação da condutividade térmica para cada um dos cortes produto da destilação molecular do resíduo atmosférico de 400°C+ do petróleo Gamma.

8.7 Propriedades Críticas

Estas propriedades, de maneira geral, são utilizadas no cálculo de outras propriedades que, por sua vez, podem ser necessárias diretamente na simulação da destilação molecular (BATISTELLA, 1996).

Os resultados obtidos para os cortes e resíduo do RAT 400 °C+ são apresentados na Tabela 47.

Denomina-se temperatura crítica a temperatura à qual um gás não pode ser liquefeito por compressão. Acima desta temperatura é impossível condensar um gás aumentando sua pressão. Esta temperatura é característica de cada substância. As substâncias a temperaturas superiores à crítica têm um estado de agregação tipo gás, que tem um comportamento muito parecido ao de um gás ideal. Correspondente a esta temperatura crítica, tem-se uma pressão crítica, que é a pressão de vapor do líquido a esta temperatura.

Na Tabela 47, pode-se observar que à medida que a temperatura do destilador molecular aumenta, aumenta também sua temperatura crítica, mas a pressão crítica e a densidade crítica diminuem. Também, pode-se perceber que as temperaturas críticas são menores nos cortes do que nos resíduos e que esta temperatura no RAT 400 °C+ é maior do que os cortes e menor do que nos resíduos. Este resultado reflete uma relação entre esta propriedade e a quantidade de componentes pesados que se encontra nas amostras, já que devido à eficiência da DM, os resíduos possuem os componentes mais pesados e os cortes, os mais leves.

Tabela 47. Propriedade críticas obtida para as amostras de cortes e resíduos, partindo RAT 400 °C+

T_{evap} (°C)	PEV	Tipo de corrente	Temperatura crítica, T_c , (°C)	Pressão crítica, P_c , (mmHg)	Densidade crítica, d_c , (g/cm ³)
125	488	Corte 400 – 488 °C	553,23	6888	0,2497
160	504	Corte 400 – 504 °C	587,57	5489,25	0,2480
195	526	Corte 400 – 526 °C	599,12	5046	0,2473
230	554	Corte 400 – 554 °C	605,04	4824	0,2470
260	584	Corte 400 – 584 °C	612,62	4544,25	0,2465
300	633	Corte 400 – 633°C	627,27	4016,25	0,2455
330	678	Corte 400 – 678°C	628,61	3969	0,2454
-		RAT 400°C+	667,91	2628	0,2419
125	488	Resíduo 488 °C+	675,67	2370	0,2410
160	504	Resíduo 504 °C+	681,86	2163,75	0,2402
195	526	Resíduo 526 °C+	704,10	1386,75	0,2364
230	554	Resíduo 554 °C+	710,05	1145,25	0,2348
260	584	Resíduo 584 °C+	717,14	730,5	0,2313
300	633	Resíduo 633 °C+	717,72	592,5	0,2297
330	678	Resíduo 678 °C+	717,52	537,75	0,2291

8.8 Conclusões

Nas propriedades como a densidade, a massa molar e a viscosidade, se observa um aumento com a temperatura do destilador molecular e estas propriedades medidas nos cortes são menores do que no RAT 400 °C+ antes de processar e neste por sua vez são menores do que nos resíduos.

As caracterizações aqui apresentadas tanto nas correntes dos cortes quanto nas

correntes de resíduo para o RAT 400 °C+ do petróleo Gamma são de grande importância não só no conhecimento destas correntes em geral como também na modelagem do processo e em possíveis aplicações ou prevenção de problemas futuros relacionados com estas correntes ou com o processo de destilação.

Através do método de calorimetria diferencial de varredura, foram obtidos os perfis de variação do calor específico e da entalpia em função da temperatura para a amostra do RAT 400°C+ e seus cortes e resíduo obtidos do processo da destilação molecular. Observou-se uma diminuição da entalpia e um aumento do calor específico com a temperatura do experimento para todas as amostras analisadas.

Em particular, para os resíduos ultrapesados, observou-se uma diminuição do calor específico com o aumento da temperatura da destilação molecular. Este comportamento deve ser explicado através da presença de componentes de tipo aromático e asfaltenos de alta massa molar nestas correntes, o que dificultaria a rápida variação térmica destas amostras ao receberem uma determinada quantidade de calor, mas isso precisa, ainda, ser melhor estudado.

A calorimetria diferencial de varredura permite a determinação experimental do calor específico de petróleos e de suas frações pesadas e ultrapesadas, possibilitando o ajuste de valores de A e B da equação apresentada, a qual é de importância para o desenvolvimento das equações de balanço de energia na modelagem matemática do processo de destilação molecular, já que esta modelagem é implementada baseada no calor específico.

9 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Mostrou-se a eficácia da destilação molecular no que se refere ao óleo lubrificante e a seu fracionamento. Tanto o equipamento de filme descendente quanto o equipamento centrífugo, tiveram um bom desempenho na destilação e foi possível a familiarização com os dois equipamentos e com o processo em geral. Também foi observada a eficácia em relação ao RAT 400°C+.

Os testes preliminares realizados durante a destilação molecular do RAT 400°C+ permitiram definir as variáveis significativas que afetam o rendimento do destilado no processo e as condições de operação. Para este caso, foi observado que o efeito da temperatura do evaporador e o efeito da vazão de alimentação são significativos e o rendimento do destilado aumenta de forma linear com o aumento da temperatura e diminui com o aumento da vazão.

A caracterização das amostras de óleo obtidas no destilador molecular centrífugo foi feita através da viscosidade cinemática e da cor. Em geral, pode-se concluir que quando se aumenta a temperatura do evaporador, aumenta também a viscosidade cinemática correspondente, desde que fixadas todas as outras variáveis, e que em geral, os destilados são mais claros do que a amostra original (lubrificante Z) e esta, por sua vez, é mais clara do que os resíduos.

A curva PEV estendida do petróleo Gamma proveniente do RAT 400°C+ e do RV 565°C apresentaram boa continuidade e atingiu valores de PEV próximos a 700°C.

Existe um ganho de 17,6% para o petróleo Gamma partindo do RAT 400°C+ e de 17,3% partindo do RV 565°C, o que representa uma contribuição importante no processamento do petróleo pesado nacional.

Por meio do espectro infravermelho de temperatura pode-se obter uma imagem

térmica de um objeto. Esta imagem térmica é obtida através da decomposição cromática de toda a faixa de temperaturas irradiadas pelo objeto. Tendo em conta as imagens obtidas, pode-se afirmar que a temperatura registrada no controlador de temperatura do evaporador é confiável.

Nas propriedades como a densidade, a massa molar e a viscosidade, se observa um aumento com a temperatura do destilador molecular e estas propriedades medidas nos cortes são menores do que no RAT 400 °C+ antes de processar e neste por sua vez são menores do que nos resíduos.

As caracterizações aqui apresentadas tanto nas correntes dos cortes quanto nas correntes de resíduo para o RAT 400 °C+ do petróleo Gamma são de grande importância não só no conhecimento destas correntes em geral como também na modelagem do processo e em possíveis aplicações ou prevenção de problemas futuros relacionados com estas correntes ou com o processo de destilação.

Nos Laboratórios LOPCA/LDPS-FEQ- UNICAMP foi desenvolvido um protótipo nacional de destilação molecular. Esse novo equipamento possui várias vantagens em relação ao trabalho nessa dissertação. Como sugestão para trabalhos futuros, poderia se fazer uma comparação da porcentagem de destilado obtida no processo de destilação molecular em cada um dos equipamentos e uma análise da composição das amostras coletas tanto na corrente dos cortes quanto na corrente de resíduos.

Outra sugestão é que a partir do banco de dados de petróleos nacionais destilados pelo processo de destilação molecular que já possui o laboratório, seja feito um aprimoramento da correlação DESTMOL que poderá ser transformada em uma correlação ASTM para extensão da Curva PEV de petróleos.

Também pode ser realizada uma análise de temperatura completo do equipamento de destilação molecular não só para o destilador molecular utilizado

nesta dissertação como também para o protótipo nacional de destilador molecular. Além disso, pode ser feito um maior número de caracterizações dos cortes e resíduos provenientes da destilação molecular para avaliar a qualidade dos mesmos com uma descrição das incertezas das medidas realizadas.

10 Referências Bibliográficas

ABOUL-SEOUD, A. MOHARAM H. M. A Simple thermal conductivity-temperature correlation for undefined petroleum and coal liquid fraction. *Trans IChemE*, v. 77, Part A, 1999.

ADÃO, B.; DIAS, J. C. M.; SILVA, P. F. R.; FARO, M. S. Método alternativo para o ensaio de viscosidade cinemática em Petróleo e derivados. Encontro para a qualidade de laboratórios rede metrológica do Estado de São Paulo - REMESP. Junho, 2005. SP, Brasil.

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.

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

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

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

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

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistic for experimenters: An introduction to design, data analysis and model building. NY: Wiley, 1978.

BRUIN, S. Velocity distributions in a liquid film flowing over a rotating conical surface. *Chem. Eng. Scien* v. 24, p. 1647–1654, 1969.

BURROWS, G. *Molecular Distillation*. Oxford: Oxf. Univ. Press, 1960.

CELIS, O. J. Avaliação da técnica de craqueamento térmico de resíduos pesados e ultrapesados de petróleo utilizando radiação laser. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, 2008.

COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. *Technometrics*, v. 35, n. 1, p. 1-12, Fevereiro, 1993.

CUADROS, J. F. Avaliação e aplicação dos resultados da curva PEV estendida em sistemas de processamento e refino de frações pesadas de petróleo. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, 2008.

CVENGROS, J.; LUTISAN, J. and MICOV, M. Feed Temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator. *Chemical Engineering Journal*, v.78, p. 61-67, 2000.

ERCIYES, A.T.; ISHIKAWA, H.; INUZUKA, M.; HIRAOKA, S.; MORI, H. E.; YAMADA, I. Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, v. 1, A359-A371, 1987.

FREGOLENTE, L. V. et al. Response surface methodology applied to optimization of distilled monoglycerides production. *Jaocs*, v. 82, n. 9, p. 673–678, 2005.

GERDING, M. *Fundamentals of Petroleum*, 3a Edição, The University of Texas at Austin, 1995.

GREENBERG, D. B. *A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal*

Molecular Still. *AIChE Journal*, v. 18, p. 269-276, 1972.

GONÇALVES, M. L. A.; RIBEIRO, D. A.; MOTA, D. A.P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; TEIXEIRA, M. A. G. Thermogravimetric investigation on prediction of thermal behavior of petroleum distillation residues. *Journal of Thermal Anal. and Calorimetry*, v.80, p.81-86, 2005.

HICKMAN, K. C. D. High-vacuum short-path distillation - a review. *Chemical Reviews*, v. 34, p. 51–106, 1943.

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

LOPES, M. S. Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, 2008.

MADHUSUDAN, K. R. High-temperature simulated distillation and analysis of petroleum residues and their products from catalytic upgrading over $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catalysis Today*, v. 43, p. 187–202, 1998.

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).

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

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos -

Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2nd. ed. Campinas - SP: Editora da UNICAMP, 2001.

OBREGÓN VARA, R. M. Hidrodinâmica do escoamento bifásico óleo pesado-água em tubo horizontal. Tese (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2001.

PADLO, D. M.; KUGLER, E. L. Simulated distillation of heavy oils using evaporative light scattering detector. *Energy and Fuels*, v. 10, n. 5, p. 1031–1035, 1996.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Manual de Engenharia Química*. Rio de Janeiro - RJ: Ed. Guanabara Dois, 1980.

PINTO, A. C. C.; BRANCO, C. C. M.; MATOS, J. S.; VIERIRA, P. M.; GUEDES, S. S.; JUNIOR, C. P.; COELHO, A. C. D.; CECILIANO, M. M. Offshore heavy oil in campos Basin: The Petrobras experience. OTC 15283, 2003.

RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF T. A. Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils. *Fluid Phase Equilibria*, n. 117, p. 217–224, 1996.

RIBEIRO, D. A.; GONÇALVES, M. L. A.; RANGEL, A. M.; DA MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, M. A. G. et. al. Estudos por análise térmica da influência dos asfaltenos no craqueamento de resíduo de destilação atmosférica de petróleos brasileiros. 3º Congresso brasileiro de petróleo e gás, 2005.

ROCHA, E. R. L. Utilização de Protótipo Nacional de Destilador Molecular Para Caracterização de Frações Pesadas de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, FEQ /UNICAMP, 2009.

ROCHA, R. S. Determinação experimental de correntes de destilado e de resíduo do processo de destilação molecular de petróleos ultrapesados e Desenvolvimento de Correlações da Curva PEV. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia

Química, FEQ /UNICAMP, 2008.

ROSENVOLD, J., DUBOW, J., RAJESHWAR, K. Thermal analyses of ohio bituminous coals. *Thermochimica Acta*, 53., 321-332, 1982.

SADQI, M.; CONEJERO, F.; LOPEZ, O. Estúdio termodinâmico de los estados parcialmente plegados del domínio SH3 de α -espectrina. Granada, 2000.

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

SATOU, M.; ITOH, D.; HATTORI, H.; YOSHIDA, T. Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions. *Fuel*, v. 79, n. 3-4, 2000.

SBAITE, P; VASCONCELOS, C. J. G.; BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L.; KUNERT, R. Evaluation of some kinds of lubricants through molecular distillation and optimization. 53rd *Canadian Chemical Engineering Conference, CSCHE*, v. 1, p. 1–1, 2003. Hamilton, Canada.

SBAITE P, BATISTELLA CB, WINTER A, VASCONCELOS CJG, MACIEL MRW, MACIEL R, GOMES A, MEDINA L, KUNERT R, True Boiling Point Extended Curve Of Vacuum Residue Through Molecular Distillation, *Petroleum Science and Technology* v.24, p.265-274, 2006.

TAVARES, M. E. E. Análise do refino no Brasil: estado e perspectivas – uma análise cross-section. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

TREVISAN, F. E. Padrões de fluxo e perda de carga em escoamento trifásico

horizontal de óleo pesado, água e ar. Tese (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, 2003.

VELOSO, A. de L. Seminário de Medidas Elétricas, Termometria Infravermelha. Universidade Federal do Paraná, 2003.

WINTER, A. Caracterização de frações ultrapesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, FEQ /UNICAMP, 2007.

WINTER, A., LINÃN, 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.

WOLF, F. R. E MACIEL, M. R. W., Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção e Caracterização de Frações Pesadas do Petróleo e Extensão da Curva PEV por destilação Molecular. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2001.

ZANIER, A., JACKLE, H. W. Heat capacity measurements of petroleum fuels by modulated DSC. *Thermochim. Acta*, v. 287, p. 203-212, 1996.

http://pdf.directindustry.es/pdf/anton-paar/svm-3000-viscosimetro-stabinger/16352-51929-_2.html

http://pt.wikipedia.org/wiki/Cor#Teoria_da_cor

<http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round2/Figuras /Anu%E1rio.pdf>

<http://www.mille.com.br/detMateria.php?m=29>

Anexo 1 - Publicação de trabalhos

- ✚ LIÑAN, L. Z.; LIMA, N. M. N.; HERNÁNDEZ, J. A. B.; TOVAR, L. P.; ROCHA, R. S.; BATISTELLA, C. B.; WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Simulation of Molecular Distillation Process. Formulation of Generalized Correlation for Predicting Heavy Liquid Petroleum Fractions Properties of Brazilian Oil Petroleum. *8th ICHEAP*, June, 2007. Ischia Island, Gulf of Naples, Italy.
- ✚ ROCHA, R. S.; HERNÁNDEZ, J. A. B.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL, R. F.; WOLF, M. R. M.; MEDINA, L. C. Purificação de Óleos Lubrificantes Especiais Através do Processo de Destilação Molecular. *IV P&D PETRO*, Outubro, 2007. Campinas – SP, Brasil.
- ✚ ROCHA, R. S.; HERNÁNDEZ, J. A. B.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL, R. F.; WOLF, M. R. M.; MEDINA, L. C. Clarificação de óleos lubrificantes através da destilação molecular centrífuga. *Revista Petro & Química. Edição especial refino*, Outubro, 2007. Brasil.
- ✚ HERNÁNDEZ, J. A. B.; LIÑAN, L. Z.; WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Estimativa da capacidade calorífica de petróleos pesados e dos produtos da destilação molecular por meio da calorimetria diferencial de varredura (DSC). *COBEQ*, Setembro, 2008. Recife – PE, Brasil.
- ✚ HERNÁNDEZ, J. A. B.; LIÑAN, L. Z.; JARDINI A., WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Determinação do calor específico de derivados ultrapesados de petróleo. *Rio Oils & Gas 2008*, Setembro, 2008. Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- ✚ HERNÁNDEZ, J. A. B.; WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; BATISTELLA, C. B. Estudo e Caracterização de Frações Pesadas e Ultra Pesadas de Petróleos através da Destilação Molecular e Definição dos Parâmetros Físico – Químicos

para a Modelagem do Processo. V *EPFEQ*, Novembro, 2008. Campinas – SP, Brasil.

- ✚ HERNÁNDEZ, J. A. B.; LIÑAN, L. Z.; JARDINI A., WOLF, M. R. M.; MACIEL, R. F.; MEDINA, L. C. Determination of a physical-chemical parameter for modeling molecular distillation process. *ICheaP9*, Maio, 2009. Roma, Itália.