

LAMIA ZUÑIGA LIÑAN

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE
DESTILAÇÃO MOLECULAR E DETERMINAÇÃO
EXPERIMENTAL APLICADO A RESÍDUOS
PESADOS DE PETRÓLEOS**

CAMPINAS
2009

LAMIA ZUÑIGA LIÑAN

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE
DESTILAÇÃO MOLECULAR E DETERMINAÇÃO
EXPERIMENTAL APLICADO A RESÍDUOS
PESADOS DE PETRÓLEOS**

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química, da Universidade
Estadual de Campinas, para obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Química.
Área de concentração: Desenvolvimento de
Processos Químicos.

Orientador: Profa. Dra. Maria Regina Wolf
Maciel

Co-orientadores: Prof. Dr. Rubens Maciel
Filho e Dr. César Benedito Batistella.

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

Z87m Zuñiga Liñan, Lamia
Modelagem e simulação do processo de destilação
molecular e determinação experimental aplicado a
resíduos pesados de petróleo / Lamia Zuñiga Liñan. --
Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Maria Regina Wolf Maciel, Rubens
Maciel Filho, César Benedito Batistella.

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

1. Destilação molecular. 2. Petróleo - Resíduos. 3.
Caracterização. 4. Modelagem de dados. 5. Simulação
por computador. I. Wolf Maciel, Maria Regina. II.
Maciel Filho, Rubens, Batistella. III. César Benedito
Batistella. IV. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. V. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of molecular distillation process
and experimental prediction applied to heavy petroleum
residues

Palavras-chave em Inglês: Molecular distillation, Petroleum residue,
Characterization, Data modeling, Computer
simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Souza de Araujo, Eduardo Coselli Vasco de
Toledo, Paula Sbaite dos Santos, Leonardo
Vasconcelos Fregolente e Denis José Schiozer

Data da defesa: 30/11/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de Doutorado, em sessão pública realizada em 30 de novembro de 2009, considerou o candidato LAMIA ZUÑIGA LIÑAN aprovado.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora



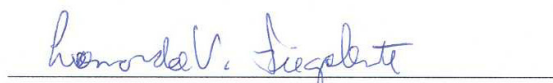
Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo
UFRGN (Titular)



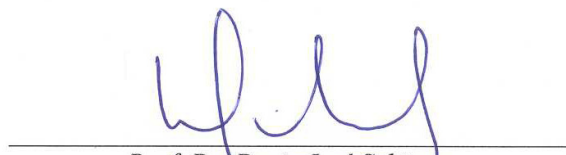
Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo
REPLAN (Titular)



Dra. Paula Sbaite dos Santos
FEQ/UNICAMP (Titular)



Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente
PETROBRAS (Suplente)



Prof. Dr. Denis José Schiozer
FEM/UNICAMP (Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Lamia Zuñiga Liñan.



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora

A meus pais Neyla Liñan Fuentes e Luis Rafael Zuñiga Contreras, aos meus irmãos Hermelinda, Luis Carlos, Lizeth e Alfredo Luis e a nossa querida Maira, dedico este trabalho como forma de agradecer todo o amor, carinho e apoio concedidos durante momentos significativos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me iluminar, por colocar as pessoas e oportunidades certas na minha vida no tempo oportuno e por sempre me guiar pelos melhores caminhos. Só através dele, a elaboração deste trabalho foi possível.

A toda minha família, em especial aos meus pais Neyla Liñan Fuentes e Luis Rafael Zuñiga Contreras, aos meus irmãos Hermelinda, Luis Carlos, Lizeth e Alfredo Luis e a nossa querida Maira, pelos esforços incomensuráveis à minha formação, em todas as vertentes, e por continuamente acreditarem no meu potencial.

Ao meu queridíssimo amigo Nádson quem significou o principal suporte acadêmico e moral na luta pelo crescimento profissional e pessoal durante o desenvolvimento da tese. Obrigada por existir, escutar, por sua estima, consideração e aprecio, por todas as formas de apoio que tens me fornecido e por sua inesgotável paciência.

À Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, minha orientadora, por ter me proporcionado os meios necessários para a conclusão deste trabalho e pelas inúmeras demonstrações de incentivo, confiança, respeito e amizade. As suas importantes direções sobre a realização desta tese foram sempre fatores de grande motivação para a realização da mesma.

Aos meus co-orientadores Prof. Dr. Rubens Maciel Filho e Dr. César Benedito Batistella, por sua atitude permanentemente atenciosa e criteriosa, que contribuíram decisivamente para a qualidade final desta tese.

Aos Professores Dr. Davide Manca e Dr. Sauro Pierucci por sua valiosa colaboração durante o estagio acadêmico no Politécnico de Milano.

Ao Dr. Flavio Manenti do Politécnico de Milano quem além de amigo, foi e continua sendo um grande apoio acadêmico, fornecendo sempre valiosas idéias que tem contribuído no meu crescimento profissional.

A todos os amigos e colegas do LDPS e do LOPCA - pelas discussões e contribuições das mais variadas formas - em especial à Alessandra, ao Elmer, à Erica Lovo à Nívea, à Erika Koroishi, ao Felix, ao André, à Maria Cristina, à Melina, à Elenise, à Delba, ao Rodrigo e à Mylene, ao Leonardo, e à Edinara.

A minhas amigas Maria de Jesus e Wilma que me forneceram seu apoio na fase final da tese

À CAPES (PEC-PG Programa de Estudantes-Convênio de Pós-Graduação), a FAPESP, ao CENPES/Petrobras e a FINEP, pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para que a realização deste trabalho fosse possível.

*"Nunca considere o estudo como uma
obrigação, mas como uma
oportunidade de penetrar no mundo
maravilhoso do conhecimento"*

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho teve como finalidade principal formular as equações de modelagem e realizar a simulação do processo de destilação molecular de resíduos pesados de petróleo. Ele se insere no projeto “Caracterização de petróleos pesados e ultrapesados por destilação molecular visando otimização e desenvolvimento de processos de refino, Fase II”, através do programa CT – PETRO - CENPES-Petrobras-UNICAMP.

Para a modelagem, as equações de Kawala e Stephan e as condições de contorno definidas por Batistella, foram tomadas como ponto de partida e, além disso, foi introduzido no modelo um fator de correção para ajustar os efeitos da pressão (vácuo) no sistema. No processo, a temperatura do filme e a composição dos pseudo-componentes variam na direção axial e radial, a consequência da rápida evaporação dos pseudo-componentes voláteis na superfície do filme, às condições da destilação. Isto gera também, uma diminuição da espessura do filme desde a entrada do evaporador para a saída do mesmo.

Para a simulação, foi considerado como caso de estudo a separação do resíduo Gamma + Sigma 400°C+, em um destilador de filme descendente aquecido, onde o condensador é circundado pelo evaporador. O resíduo total foi dividido em 06 pseudo-componentes, os quais foram caracterizados utilizando dados de propriedades físico-químicas geradas pelo simulador de processos de refino e petroquímica PETROX 2.70 da Petrobras, e através de equações de predição, em função da temperatura média de ebulição e da densidade dos pseudo-componentes. As equações de balanço de massa e de energia, formuladas no filme descendente foram resolvidas numericamente através do método das diferenças finitas, especificamente o método de Crank Nicolson. Da discretização, foi obtido um sistema de (76x300) equações algébricas, que resolvidas permitiram calcular as temperaturas e as concentrações dos pseudo-componentes no filme. Um software em Fortran 90, nomeado de DESTMOL-P foi implementado para resolver todas as equações da modelagem matemática do processo em estudo. A simulação foi realizada em estado estacionário, onde foram definidas as variáveis mais relevantes do processo como a espessura do filme, a taxa de evaporação, o perfil de temperatura na superfície do filme, o perfil de concentração dos pseudo-componentes, na superfície do filme e a taxa global de destilado produzido.

Outros objetivos deste trabalho foram realizar uma análise experimental da fenômeno da destilação molecular de dois resíduos de petróleo; realizar a caracterização físico-química dos produtos obtidos; estender a Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) dos petróleos, e avaliar o desempenho do destilador molecular de filme descendente

nacional (DMN) construído sob a direção do grupo de pesquisa do LOPCA/LDPS. Como resultado, foram obtidos dez cortes de destilados e dez resíduos do processo de destilação molecular, cujas propriedades de massa molar, massa específica, densidade e viscosidade, permitiram estimar a presença de estruturas naftênicas e aromáticas nos produtos da destilação. Por outro lado, puderam ser definidos parâmetros experimentais que serviram de suporte na simulação do processo. Com os rendimentos em porcentagem em massa de destilado, as curvas PEV dos petróleos puderam ser estendidas até 700°C. Por fim, análises qualitativa e quantitativa do DMN mostraram o alto potencial deste equipamento para realizar a separação de misturas complexas, lubrificantes, óleos minerais, cortes e resíduos de petróleo, com facilidades de manipulação da amostra e dos produtos obtidos, quando comparados com o destilador molecular importado.

Palavras-chave: Destilação molecular, Petróleo - Resíduo, Caracterização, Modelagem de dados, Simulação por computador.

ABSTRACT

This work focuses mainly on the mathematical modeling and numerical results of the molecular distillation process of petroleum residues. It is part of project “*Caracterização de petróleos pesados e ultrapesados por destilação molecular visando otimização e desenvolvimento de processos de refino*”, phase II, through of CT – PETRO - CENPES-Petrobras-UNICAMP.

The mathematical modeling by Kawala e Stephan and the boundary conditions introduced by Batistella were considered as a starting point, and, moreover, it was introduced a factor for correcting the pressure (vacuum). During of process a radial and axial distribution of the temperature of the film and the composition of pseudocomponents is presented. It is a result of rapid evaporation of the most volatiles components that takes place at the free surface of the liquid film, at conditions of distillation. Consequently, the thickness of the film decreases continuously through the evaporator

For simulation, the split of heavy residue Gamma + Sigma 400°C+ on a falling film distiller, a heater and an extremely low pressure evaporator, with centered internal condenser was considered. The total residue was divided into six pseudocomponents, which were characterized using the steady state refining process simulator of Petrobras, PETROX 2.70 data bank and correlations for characterization of the heavy fractions, as a function of average boiling point, specific gravity of pseudocomponents. Heat and material balances on the liquid film were numerically solved by using a finite-difference method. Specifically, the Crank-Nicolson method is adopted. As a result of discretization, a system of (76x300) algebraic equations was obtained, which defines the temperature profile and the concentration profiles of pseudocomponents in the liquid film. The software DESTMOL-P in Fortran 90 was developed to solve the overall system. The simulation is carried out at the steady-state conditions, where the relevant process variables, such as film thickness, surface evaporation rate, liquid interface temperature, concentration profiles, and amount of distillate flow rate were computed.

Other objectives developed, as a result of this work were to study the experimental dynamics of molecular distillation process of two petroleum residues; to develop the physicochemical characterization of the products obtained, to extend the True Boiling Point curves, TBP of crude oils, and to evaluate the performance of the national falling film molecular distiller (DMN), built up under the coordination of the research group from LOPCA/LDPS. As a result, ten distillate cuts and ten residues of molecular distillation were obtained. The properties of molecular weight, density, specific gravity and viscosity allowed to confirm the presence of naphthenic and aromatic structures of products.

On the other hand, experimental parameters were defined, which were used to support the simulation process. With the percentage of distillate (in mass) the TBP curves were extended up to 700°C. Finally, the qualitative and quantitative analysis of the DMN showed the high potential of this prototype to perform the separation of complex mixtures, lubricants, mineral oil, cuts and heavy residues. This device provides better facilities for handling the sample and the products obtained, when compared with the imported molecular distiller.

Keywords: Molecular distillation, Petroleum residue, Characterization, Data modeling, Computer simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura II.1. Representação da curva de destilação de três componentes puros e de um gásóleo e petróleo.	13
Figura II.2. Esquema de um destilador molecular de filme descendente com roletes deslizantes.	22
Figura III.1. Configuração interna e vista frontal do destilador molecular de filme descendente.	45
Figura III.2. Foto do evaporador e o condensador do destilador molecular de filme descendente.	48
Figura III.3. Foto do conduto de vácuo e dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente.	48
Figura III.4. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura da destilação sobre o rendimento de destilado, referente à destilação molecular do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.	52
Figura III.5. Superfície de resposta que mostra a variação do rendimento de destilado em função da temperatura da destilação e a vazão de alimentação.	55
Figura III.6. Perfil de variação de rendimento dos produtos da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	65
Figura III.7 Perfil de variação de rendimento dos produtos da destilação molecular do resíduo Zeta 400°C+.	65
Figura III.8. Curva do ponto de ebulição verdadeiro do petróleo Gamma+Sigma.	67
Figura III.9. Curva do ponto de ebulição verdadeiro do petróleo Zeta.	67
Figura III.10. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida através de rendimentos obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+.	71
Figura III.11. Curva PEV do petróleo Zeta estendida através de rendimentos obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+.	72
Figura III.12. Comparação entre os pontos de extensão definidos pela destilação molecular e pela destilação simulada para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	74

Figura III.13. Comparação entre os pontos de estensão definidos pela destilação molecular e pela destilação simulada para o resíduo Zeta 400°C+.	74
Figura III.14. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 210°C e os pontos de estensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.	75
Figura III.15. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 230°C e os pontos de estensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.	75
Figura III.16. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 260°C e os pontos de estensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.	76
Figura III.17. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 290°C e os pontos de estensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.	76
Figura III.18. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 325°C e os pontos de estensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.	77
Figura IV.1. Viscosímetro Stabinger SVM 3000 usado para determinação das viscosidades dos cortes de destilado.	88
Figura IV.2. Sistema de medição completo.	88
Figura IV.3. Reômetro HAAKE RheoStress 6000, para medições das viscosidades dos resíduos da destilação molecular.	90
Figura IV.4 Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	99
Figura IV.5 Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Zeta 400°C+.	99
Figura IV.6 Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Sigma 380°C+.	99
Figura IV.7 Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Delta 460°C+.	99

Figura IV.8. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	103
Figura IV.9. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Zeta 400°C+.	103
Figura IV.10. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Sigma 380°C+.	104
Figura IV.11. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Delta 460°C+.	104
Figura IV.12. Foto do banho térmico TC16 para realizar os ensaios de massa específica pelo método do picnômetro.	108
Figura IV.13. Foto dos diferentes tipos de picnômetros usados para a determinação das massas específicas dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	108
Figura IV.14. Diagrama de blocos da etapa de preparação do equipamento segundo a norma ASTM D-70.	109
Figura IV.15. Diagrama de blocos da etapa de calibração do picnômetro, segundo a norma ASTM D-70.	109
Figura IV.16. Diagrama de blocos da etapa de procedimento do método segundo a norma ASTM D-70.	110
Figura IV.17. Perfis de massa específica versus a temperatura.	114
Figura IV.18 Esquema interno do sistema de medição osmômetro de pressão de vapor.	121
Figura IV.19. Curva de calibração da amostra padrão.	124
Figura IV.20. Curva de calibração para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+ (sem destilar).	125
Figura IV.21. Curva de calibração para o destilado a 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	125
Figura IV.22. Curva de calibração para o destilado a 230°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	126

Figura IV.23. Curva de calibração para o destilado a 260°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	126
Figura IV.24. Curva de calibração para o destilado a 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	127
Figura IV.25. Curva de calibração para o destilado a 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	127
Figura IV.26. Curva de calibração para o resíduo 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	128
Figura IV.27. Curva de calibração para o resíduo 230°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	128
Figura IV.28. Curva de calibração para o resíduo 260°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	129
Figura IV.29. Curva de calibração para o resíduo 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	129
Figura IV.30. Curva de calibração para o resíduo 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	130
Figura IV.31. Curva de calibração para o resíduo Zeta 400°C+.	131
Figura IV.32. Curva de calibração para o destilado 210°C do resíduo Zeta 400°C+.	131
Figura IV.33. Curva de calibração para o destilado 230°C do resíduo Zeta 400°C+.	132
Figura IV.34. Curva de calibração para o destilado 260°C do resíduo Zeta 400°C+.	132
Figura IV.35. Curva de calibração para o destilado 290°C do resíduo Zeta 400°C+.	133
Figura IV.36. Curva de calibração para o destilado 325°C do resíduo Zeta 400°C+.	133
Figura IV.37. Curva de calibração para o resíduo 210°C do resíduo Zeta 400°C+.	134
Figura IV.38. Curva de calibração para o resíduo 230°C do resíduo Zeta 400°C+.	134
Figura IV.39. Curva de calibração para o resíduo 260°C do resíduo Zeta 400°C+.	135
Figura IV.40. Curva de calibração para o resíduo 290°C do resíduo Zeta 400°C+.	135

Figura IV.41. Curva de calibração para o resíduo 325°C do resíduo Zeta 400°C+.	136
Figura IV.42. Variação das massas molares das correntes de destilado e resíduo com a TDM do petróleo Gamma + Sigma.	137
Figura IV.43. Variação das massas molares das correntes de destilado e resíduo com a TDM do petróleo Zeta.	138
Figura IV.44. Massa molecular estimada com a correlação corrigida.	145
Figura IV.45. Distribuição do erro para as massas molares estimadas com a correlação corrigida.	147
Figura IV.46. Comparação entre as massas molares calculadas e geradas pela técnica VPO, para os cortes de destilados e resíduos da destilação molecular, do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	148
Figure IV.47. Comparação entre as massas molares calculadas e geradas pela técnica VPO, para os cortes de destilado e resíduos da destilação molecular do resíduo Zeta 400°C+.	149
Figura V.1. Unidade de destilador molecular nacional para caracterização de cortes e resíduos pesados de petróleo pertencente ao LDPS/UNICAMP.	159
Figura V.2. Quadro de controle do software HISCADA que comanda as operações realizadas no módulo de destilação molecular.	161
Figura V.3. Representação gráfica das vazões de alimentação equivalentes em porcentagem e fluxo volumétrico, e ajuste linear por mínimos quadrados das mesmas.	170
Figura V.4. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura da destilação sobre a taxa global de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	172
Figura V.5. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura da destilação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	172
Figura V.6. Variação do rendimento de destilado e de resíduo da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+, com a temperatura da destilação molecular.	180

Figura V.7. Variação da taxa global de destilado com a temperatura da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	181
Figura V.8. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida com os valores de rendimento de destilado da destilação molecular do resíduo 400°C+.	184
Figura V.9 Comparação entre as curva PEV convencional, a curva PEV definida pela destilação simulada, e os pontos de estensão gerados pela destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	185
Figura V.10. Curva PEV hiper-estendida com dados de rendimento da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	187
Figura V.11. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no DMI.	194
Figura V.12. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do Gamma+Sigma 400°C+ no DMN.	194
Figura V.13. Perfis de rendimento de destilado versus a temperatura da destilação molecular para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+, usando os destiladores DMI e DMN.	198
Figura V.14. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida com os valores de rendimento definidos através da destilação molecular do resíduo 400°C+ do petróleo, usando os destiladores DMN e DMI.	199
Figura VI.1. Perfil de velocidade do filme líquido escoando na parede interna do evaporador do destilador molecular de filme descendente.	206
Figura VI.2. Variação da taxa de evaporação com o LPM, e a temperatura do evaporador, para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	246
Figura VI.3. Configuração do filme descendente construído na forma de malha de nós por diferenças finitas.	248
Figura VI.4. Coordenadas dos pontos nodais na região de análise definida por diferenças finitas. a. nó interno; b. nó na superfície do filme.	249
Figura VI.5. Variação da temperatura superficial do filme descendente com o comprimento do evaporador para diferentes tamanhos do passo de integração na direção axial.	260

Figura VI.6. Variação da concentração do pseudo-componente “a” na superfície do filme descendente com o comprimento do evaporador para diferentes tamanhos do passo de integração na direção axial.	261
Figura VI.7. Diagrama de blocos do processo resolução das equações da modelagem matemática da destilação molecular.	266
Figura VI.8. Perfil de velocidade na superfície do filme descendente para o caso em estudo.	269
Figura VI.9. Perfis de temperatura na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação molecular.	270
Figura VI.10. Perfis de temperatura na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	270
Figura VI.11. Perfis de gradientes de temperatura no filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	271
Figura VI.12. Variação da espessura do filme com o comprimento do evaporador.	272
Figura VI.13. Perfis da taxa de evaporação na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas da destilação.	273
Figura VI.14. Perfis da taxa de evaporação na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	274
Figura VI.15. Perfis de concentração dos pseudo-componentes na superfície do filme com o comprimento do evaporador.	276
Figura VI.16. Perfis de concentração para o pseudo-componente mais volátil, “a” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.	277
Figura VI.17. Perfis de concentração para o pseudo-componente mais volátil, “a” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	277
Figura VI.18. Perfis de concentração para o pseudo-componente menos volátil, “f” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.	278

Figura VI.19. Perfis de concentração para o pseudo-componente menos volátil, “f” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	279
Figura VI.20. Perfis da taxa global de destilado com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.	280
Figura VI.21. Perfis da taxa global de destilado com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	280
Figura VI.22. Comparação entre os perfis experimentais e preditas pelo DESTMOL-P de taxa global de destilado na saída do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.	283
Figura VI.23. Comparação entre os perfis experimentais e preditas pelo DESTMOL-P de taxa global de destilado na saída do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	283
Figura VI.24. Comparação entre os perfis experimentais e preditas pelo DESTMOL-P de taxa global de destilado na saída do evaporador para diferentes fluxos de alimentação e temperatura da destilação.	284
Figura VI.25. Perfis de composição dos pseudo-componentes com o comprimento do evaporador.	285
Figura VI.26. Perfis de composição do pseudo-componente “a” com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas da destilação.	285
Figura VI.27. Perfis de composição do pseudo-componente “a” com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.	286
Figura VI.28. Perfil do fator de separação local com o comprimento do evaporador para os pseudo-componentes considerados no resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.	288
Figura VI.29. Perfis do fator de separação local com o comprimento do evaporador para o pseudo-componente mais volátil “a” a diferentes temperaturas de destilação molecular.	288
Figura VI.30. Perfis do fator de separação local com o comprimento do evaporador para o pseudo-componente mais volátil “a” a diferentes fluxos de alimentação.	289
Figura A.1 Grafico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura do evaporador sobre a taxa global de destilado.	316

Figura A.2. Gráfico normal dos valores dos efeitos da temperatura da alimentação, 317
vazão de alimentação e a temperatura do evaporador sobre a taxa global de
destilado.

Figura B.1 Gráfico normal dos valores dos efeitos dos parâmetros da condutividade e 324
da pressão residual sobre a taxa global de destilado.

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1. Rendimentos do Lubrificante “B” obtidos da destilação molecular.	49
Tabela III.2. Condições dos ensaios realizados no estudo estatístico inicial e resultados dos rendimentos de destilado obtidos.	50
Tabela III.3. Condições dos ensaios realizados no estudo estatístico aprofundado e resultados dos rendimentos de destilado obtidos.	53
Tabela III.4. Efeitos das variáveis temperatura de destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado.	54
Tabela III.5. Resultados que devem ser registrados na tabela ANOVA.	58
Tabela III.6. Análise de variância do modelo estatístico de variação do rendimento de destilado com a temperatura da destilação e a vazão de alimentação.	58
Tabela III.7. Características físico-químicas gerais dos resíduos submetidos a destilação molecular.	61
Tabela III.8. Condições de operação para a destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta e rendimentos obtidos no destilador molecular de filme descendente.	64
Tabela III.9. Temperaturas atmosféricas equivalentes (TAE) das temperaturas da destilação molecular (TDM) usadas no destilador molecular para separar os resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	69
Tabela III.10. Rendimentos em porcentagem em massa parciais e acumulados calculados para os resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta para cada temperatura da destilação molecular.	71
Tabela III.11. Comparação entre os ganhos em porcentagem em massa de destilado recuperado pela destilação molecular e a destilação convencional.	73
Tabela III.12. Comparação entre as temperaturas finais de ebulição, dos produtos destilados, definidas pela destilação molecular e simulada.	77
Tabela IV.1. Métodos de análise físico-químicos usado para a caracterização de cortes pesados de petróleo.	85

Tabela IV.2. Valores de viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 60°C dos cortes de destilado da destilação molecular.	89
Tabela IV.3. Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos 400 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	92
Tabela IV.4. Resultados experimentais de viscosidade dinâmica dos resíduos de petróleo, obtidos para o ajuste.	97
Tabela IV.5. Valores dos parâmetros P1 – P6 da equação (IV.5) obtidos pelo ajuste, para cada resíduo de petróleo.	100
Tabela IV.6. Comparação entre os valores de viscosidade experimental e os valores calculados com a equação (IV.5) usando os parâmetros redefinidos.	100
Tabela IV.7. Valores de massas específicas e densidades a 60°C dos cortes de destilado da destilação molecular.	106
Tabela IV.8. Valores de massa específica e densidade dos resíduos da destilação molecular e dos resíduos 400°C+ sem destilar dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	111
Tabela IV.9. Dados experimentais de massa específica e densidade dos resíduos de petróleos analisados.	113
Tabela IV.10. Coeficiente volumétrico térmico dos resíduos obtidos através do ajuste experimental.	115
Tabela IV.11. Comparação entre os coeficientes de expansão térmica obtidos pelo método API e pelo ajuste experimental.	117
Tabela IV.12. Dados técnicos do osmômetro de pressão de vapor usado.	122
Tabela IV.13. Sinais de tensão das soluções da amostra padrão.	123
Tabela IV.14. Resultado do ajuste dos dados de tensão para a amostra padrão.	124
Tabela IV.15. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	125
Tabela IV.16. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	125

Tabela IV.17. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 230°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	126
Tabela IV.18. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 260°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	126
Tabela IV.19. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	127
Tabela IV.20. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	127
Tabela IV.21. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	128
Tabela IV.22. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 230°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	128
Tabela IV.23. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 260°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	129
Tabela IV.24. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	129
Tabela IV.25. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	130
Tabela IV.26. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo Zeta 400°C +.	131
Tabela IV.27. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 210°C do resíduo Zeta 400°C+.	131
Tabela IV.28. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 230°C do resíduo Zeta 400°C+.	132
Tabela IV.29. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 260°C do resíduo Zeta 400°C+.	132
Tabela IV.30. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 290°C do resíduo Zeta 400°C+.	133
Tabela IV.31. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 325°C do resíduo Zeta 400°C+.	133

Tabela IV.32. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 210°C do resíduo Zeta 400°C+.	134
Tabela IV.33. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 230°C do resíduo Zeta 400°C+.	134
Tabela IV.34. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 260°C do resíduo Zeta 400°C+.	135
Tabela IV.35. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 290°C do resíduo Zeta 400°C+.	135
Tabela IV.36. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 325°C do resíduo Zeta 400°C+.	136
Tabela IV.37. Resumo dos valores de massas molares para as correntes de destilado e resíduo da destilação molecular dos resíduos 400 °C + dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	137
Tabela IV.38. Valores de densidades para cada fração dos petróleos estudados.	142
Tabela IV.39. Comparação entre as massas molares de referência e as estimadas com a correlação API.	143
Tabela IV.40. Valores iniciais e corrigidos dos parâmetros da correlação API.	144
Tabela IV.41. Comparação entre as massas molares calculadas com a correlação corrigida e as de referência.	145
Tabela IV.42. Resultados da validação da correlação corrigida.	147
Tabela IV.43. Análise elementar dos produtos de destilado da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	151
Tabela IV.44. Análise elementar dos resíduos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.	151
Tabela V.1. Condições dos ensaios para formular a curva de calibração e resultados obtidos.	169
Tabela V.2. Descrição dos ensaios realizados, e os resultados obtidos segundo o planejamento fatorial completo.	171

Tabela V.3. Descrição dos ensaios realizados e os resultados obtidos segundo o planejamento estrela.	174
Tabela V.4. Valores dos efeitos das variáveis operacionais, temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre a taxa global de destilado, e valores dos coeficientes do modelo estatístico.	174
Tabela V.5. Valores dos efeitos das variáveis operacionais temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, e valores dos coeficientes do modelo estatístico.	175
Tabela V.6. Análise de variância do modelo estatístico de variação da taxa global de destilado com a temperatura da destilação e a vazão de alimentação.	177
Tabela V.7. Análise de variância do modelo estatístico de variação do rendimento de destilado com a temperatura da destilação e a vazão de alimentação.	177
Tabela V.8. Condições de operação estabelecidas para a obtenção da curva de rendimento do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	179
Tabela V.9. Resultados de rendimento de destilado e de resíduo da destilação molecular, e da taxa global de destilado, para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	180
Tabela V.10. Temperaturas atmosféricas equivalentes (TAE) das temperaturas da destilação molecular (TDM) usadas no destilador molecular nacional.	182
Tabela V.11 Rendimentos em porcentagem em massa parciais e acumulados calculados para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+ para cada temperatura da destilação molecular.	183
Tabela V.12. Avaliação qualitativa do destilador molecular nacional.	189
Tabela V.13. Condições da destilação molecular para definir a temperatura inicial de ebulição, do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no destilador DMN.	191
Tabela V.14. Condições da destilação molecular, para a temperatura máxima de operação atingida durante a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no DMN.	192
Tabela V.15. Valores dos efeitos das variáveis, temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no DMI.	193

Tabela V.16. Valores dos efeitos das variáveis temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no DMN.	193
Tabela V.17. Desvio padrão dos valores de rendimento de destilado obtidos no ponto central com os destiladores moleculares DMI e DMN.	196
Tabela V.18 Condições de operação para obter os rendimentos de destilado da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+, nos destiladores DMI e DMN.	197
Tabela VI.1. Características gerais dos componentes constitutivos do petróleo cru Gamma+Sigma, gerado pelo simulador de processo de refino PETROX 2.70.	218
Tabela VI.2. Faixa dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	222
Tabela VI.3. Valores de propriedades básicas de caracterização dos pseudo-componentes constitutivos da mistura a destilar.	226
Tabela VI.4. Cálculo da composição inicial do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.	229
Tabela VI.5. Valores dos parâmetros da equação de Latini para o cálculo da condutividade térmica.	239
Tabela VI.6. Restrições e limites dos parâmetros A_{cond}^* , ALFAcond e P_{ref} da função objetivo a ser minimizada.	241
Tabela VI.7. Sistema de equações algébricas de temperatura resultante da discretização da equação do perfil de temperatura.	263
Tabela VI.8. Sistema de equações algébricas de concentração do pseudo-componente “q” resultante da discretização da equação do perfil de concentração.	263
Tabela VI.9. Composição dos pseudo-componentes em fração molar nas correntes de destilado e de resíduo da destilação molecular para o caso base.	268
Tabela VI.10. Comparação entre os valores de taxa global de destilado experimentais e previstas pelo DESTMOL-P.	282
Tabela A.1. Condições dos ensaios realizados no estudo exploratório inicial e resultados da taxa global de destilado obtidos.	314

Tabela A.2. Estimativa dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura do evaporador sobre a taxa global de destilado.	315
Tabela A.3 Analise de variância do modelo para a taxa global de destilado em função da temperatura da destilação e a vazão da alimentação.	318
Tabela B.1. Valores de taxa global de destilado gerados com o software DESTMOL-P, para diferentes valores dos parâmetros de condutividade e da pressão residual.	323
Tabela B.2 Estimativa dos efeitos significativos dos parâmetros da condutividade e da pressão residual sobre a taxa global de destilado.	325

LISTA DE SÍMBOLOS

Notação	Unidade	Variável
$AAD\%$	(-)	Porcentagem média de desvio absoluto.
A_k	(m ²)	Área da superfície de condensação
A_v	(m ²)	Área da superfície de evaporação
A_z	(m ²)	Área superficial do filme líquido a uma distancia z lida desde a entrada do evaporador.
$C_{p\ mis}$	(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Calor específico da mistura a destilar.
C_q	(-)	Concentração (fração molar) do pseudo-componente q
C_{qo}	(-)	Concentração (fração molar) do componente q na alimentação.
$\%D$	(-)	Porcentagem de Rendimento de destilado
D_{qmis}	(m ² ·s ⁻¹)	Difusão do pseudo-componente q na mistura a destilar.
Dr	(-)	Densidade.
Dr_q	(-)	Densidade do pseudo-componente q.
$\dot{D}$	(kg·s ⁻¹)	Taxa global de destilado experimental.
D_z	(kg·s ⁻¹)	Taxa global de destilado.
e	(-)	Erro.
F	(-)	Relação entre as superfícies de condensação e evaporação.
g	(m·s ⁻²)	Aceleração da gravidade.
$\dot{G}_g$	(kg·m ⁻² ·s ⁻¹)	Taxa de evaporação global.
$\dot{G}_q$	(kg·m ⁻² ·s ⁻¹)	Taxa de evaporação do pseudo-componente q na superfície do filme.
$\dot{G}_v$	(kg·m ⁻² ·s ⁻¹)	Taxa de evaporação do pseudo-componente v na mistura.
h	(m)	Espaço entre evaporador-condensador.
k_a	(-)	Grau de anisotropia do vapor.
k	g ² cm ⁻⁶ °C ⁻¹	Coeficiente volumétrico térmico da mistura a destilar.
K_W	(-)	Fator de caracterização de Watson.
L	(m)	Comprimento evaporador.
ℓ	(-)	Fator de separação local.
$\dot{m}$	(kg·s ⁻¹)	Fluxo de massa do líquido descendente no evaporador.
$\dot{m}_q$	(kg·s ⁻¹)	Fluxo de massa do pseudo-componente q ao longo do evaporador.
$\dot{m}_{q0}$	(kg·s ⁻¹)	Fluxo de massa do pseudo-componente q na entrada do evaporador.
$\dot{m}_0$	(kg·s ⁻¹)	Vazão da alimentação na entrada do evaporador.
M_h	g·gmol ⁻¹	Massa molar do pseudo-componente h.
M_q	(kg·kmol ⁻¹)	Massa molar do pseudo-componente q.
M_v	(kg·kmol ⁻¹)	Massa molar do pseudo-componente v na mistura.
M_w	g·gmol ⁻¹	Massa molar da fração.

n	(-)	Número de colisões inter-moleculares.
N	(-)	Número total de pseudo-componentes.
P	Pa	Pressão do sistema.
PEV	(°C)	Ponto de Ebulição Verdadeiro.
P_{Cq}	(psia)	Pressão crítica do pseudo-componente q.
P_q^{vap}	(Pa)	Pressão de vapor do pseudo-componente q
P_{ref}	Pa	Pressão residual no sistema.
(P/P_{ref})	(-)	Fator de correção da pressão no sistema.
P_{VABPq}	(psia)	Pressão média de ebulição do pseudo-componente q.
P_{VABPrq}	(-)	Pressão média de ebulição reduzida do pseudo-componente q.
$P_{vapor\ q}$	(bar)	Pressão de vapor do pseudo-componente q.
r	(m)	Coordenada radial.
R	(m)	Raio interno evaporador.
R_G	($\text{bar}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$)	Constante universal dos gases ideais.
R_c	(m)	Raio externo condensador.
R_g	($\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Constante universal dos gases ideais.
S	(m)	Espessura do filme.
t	(°C)	Temperatura da mistura a destilar em graus Celsius.
t_{bi}	(°C)	Temperatura média de ebulição do pseudo-componente i.
T	(K)	Temperatura do filme.
T_a	(K)	Temperatura da alimentação.
T_{AE}	°C	Temperatura Atmosférica Equivalente.
T_b	(K)	Temperatura média de ebulição da mistura a destilar.
T_{bi}	(K)	Temperatura média de ebulição do pseudo-componente i.
T_{Cq}	(R)	Temperatura crítica do pseudo-componente q.
T_{Dest}	(K)	Temperatura da destilação.
T_o	(K)	Temperatura do filme na entrada do evaporador.
T_S	(K)	Temperatura na superfície do filme.
T_{VABPq}	(K)	Temperatura média de ebulição em base volumétrica.
T_{VABPrq}	(-)	Temperatura media de ebulição reduzida do pseudo-componente q.
T_w	(K)	Temperatura do filme na parede do evaporador.
V_{mq}	($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	Volume molar do pseudo-componente q.
W_z	($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Velocidade do filme líquido na direção axial.
$x_i(vol)$	(-)	Fração volumétrica do pseudo-componente i.
x_h	(-)	Fração molar do pseudo-componente h.
x_q	(-)	Fração molar do pseudo-componente q.
x_{qS}	(-)	Fração molar do pseudo-componente q na superfície do filme
Y	(-)	Composição da corrente de destilado.
z	(m)	Coordenada axial.

Lista de símbolos gregos

Notação	Unidade	Variável
α_{mis}	$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Difusividade térmica da mistura a destilar.
$\alpha_{15,5}$	$(^\circ\text{C}^{-1})$	Coeficiente de expansão térmica a temperatura padrão de 15,5 °C.
β	(m)	Livre percurso médio das moléculas.
γ	(s^{-1})	Taxa de cisalhamento aplicada.
ΔH_q^{vap}	$(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1})$	Entalpia de evaporação do pseudo-componente q na superfície do filme.
$\Delta H_{\text{vap}q}$	$(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Entalpia de vaporização do pseudo-componente q.
η	$(\text{Pa} \cdot \text{s})$	Viscosidade dinâmica.
η_{mis}	$(\text{Pa} \cdot \text{s})$	Viscosidade dinâmica da mistura a destilar.
λ_{mis}	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Condutividade térmica da mistura a destilar.
λ_q	$(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Condutividade térmica do pseudo-componente q.
ν_{mis}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Viscosidade cinemática da mistura a destilar.
π	(-)	Pi.
ρ_{mis}	$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	Massa específica da mistura a destilar.
τ	Pa	Tensão de cisalhamento da mistura a destilar.
ω_q	(-)	Fator acêntrico do pseudo-componente q.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
I.1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	3
I.2. OBJETIVOS	5
I.2.1. Objetivo geral	5
I.2.2. Objetivos específicos	5
I.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	6
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
II.1. PETRÓLEO, CURVA DO PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO (PEV) E CORTES DE PETRÓLEO	11
II.1.1. Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)	12
II.1.2. Cortes de petróleos obtidos da destilação atmosférica e a vácuo.	15
II.2. RESÍDUO DE PETRÓLEO	16
II.2.1. Composição estrutural dos resíduos de petróleo.	17
II.2.2 Principais aplicações dos resíduos de petróleo.	18
II.3. PSEUDO-COMPONENTES DE UMA FRAÇÃO DE PETRÓLEO	19
II.4. DESTILAÇÃO SIMULADA DE PETRÓLEO (DS)	20
II.5. DESTILAÇÃO MOLECULAR	21
II.5.1. Considerações teóricas sobre a destilação molecular	23
II.5.2. O comportamento da fase vapor	24
II.5.3. Metodologia e aplicação da destilação molecular	29
II.6. MODELAGEM MATEMÁTICA E A SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	31
II. 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	39

CAPÍTULO III - DESTILAÇÃO MOLECULAR DE RESÍDUOS DE PETRÓLEOS	41
III. 1. INTRODUÇÃO	43
III.2. O DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE	44
III.2.1. Metodologia de operação no destilador molecular de filme descendente.	46
III.3. ENSAIOS PRELIMINARES PARA A DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	48
III.3.1. Ensaio de familiarização com o processo	48
III.3.2. Ensaio para a determinação das condições de operação	49
III.3.3. Avaliação numérica da qualidade do modelo estatístico	56
III.3.3.1. Análise de variância	56
III.3.3.2. O teste F	59
III.4. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO A DESTILAR	60
III.5. RESULTADOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO	62
III.5.1. Rendimentos de destilado e de resíduo da destilação molecular	63
III.5.2. Construção e extensão da curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)	66
III.5.3. Comparação entre os pontos de extensão obtidos pela destilação molecular e os definidos pela destilação simulada	73
III.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	78
CAPÍTULO IV - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CORTES DE DESTILADO DE RESÍDUO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	81
IV.1. INTRODUÇÃO	83
IV.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO	83
IV.3. VISCOSIDADE DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	86
IV.3.1. Viscosidades dos cortes de destilado	87

IV.3.2. Viscosidades dos resíduos da destilação molecular	89
IV.3.3. Desenvolvimento de uma correlação para o cálculo da viscosidade em função da temperatura de resíduos de petróleo	93
IV.4. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	104
IV.4.1. Massa específica dos cortes de destilados	105
IV.4.2. Massa específica dos resíduos da destilação molecular	107
IV.4.3. Desenvolvimento de uma correlação para o cálculo da massa específica em função da temperatura de resíduos de petróleo	112
IV.5. MASSA MOLECULAR DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	117
IV.5.1. Características da osmometria de pressão de vapor	119
IV.5.2. Metodologia experimental para obter as diferença de resistência elétrica ΔS	121
IV.5.3. Características do osmômetro de pressão de vapor	122
IV.5.4. Procedimento para a determinação das massas molares das soluções com as frações de petróleos	122
IV.5.5. Formulação de uma correlação para o cálculo das massas molares de frações pesadas de petróleo	138
IV.6. ANÁLISE ELEMENTAR DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR	149
IV.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	152
CAPÍTULO V - ANÁLISE DO DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO DE DESTILADOR MOLECULAR NACIONAL	155
V.1. INTRODUÇÃO	157
V.2. DESCRIÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE NACIONAL	158
V.2.1. Características do destilador molecular nacional	158
V.2.2. Metodologia de operação do processo de destilação no destilado molecular nacional	161
V.3. ESTUDO ESTATÍSTICO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA SEPARAÇÃO DA MISTURA DESTILANTE	167
V.3.1. Formulação da curva de calibração da vazão de alimentação	168

V.3.2. Análise de sensibilidade através do planejamento fatorial completo	170
V.3.3. Análise de sensibilidade através do planejamento estrela	173
V.4. DESTILAÇÃO MOLECULAR E OBTENÇÃO DA CURVA PEV ESTENDIDA DO PETRÓLEO GAMMA+SIGMA, USANDO O DESTILADOR MOLECULAR NACIONAL	179
V.4.1. Curvas de rendimento e da taxa global de destilado do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma	179
V.4.2. Extensão da curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) do petróleo Gamma+Sigma	182
V.5. ANÁLISE DO DESEMPENHO DO DESTILADOR MOLECULAR NACIONAL	187
V.5.1. Avaliação qualitativa do destilador molecular nacional	188
V.5.2. Avaliação quantitativa do destilador molecular nacional	190
V.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	200
CAPÍTULO VI - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR: Destilação molecular de resíduos de petróleos	201
VI.1. INTRODUÇÃO	203
VI.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE	204
VI.2.1. Considerações para a formulação da modelagem	204
VI.2.2. Perfil de velocidade do filme líquido	205
VI.2.3. Espessura do filme líquido	207
VI.2.4. Taxa de evaporação na superfície do filme dos pseudo-componentes e global	208
VI.2.5. Perfil de temperatura no filme líquido	211
VI.2.6. Perfil de concentração no filme líquido	213
VI.2.7. Taxa global de destilado	215
VI.2.8. Composição local da corrente de destilado	215
VI.2.9. Fator de separação local	216
VI.3. EQUAÇÕES DE CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO	216
VI.3.1. Procedimento de caracterização dos resíduos de petróleo	217
VI.3.2. Obtenção das propriedades físico-químicas dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma 400°C+	224

VI.3.2.1. Propriedades básicas de caracterização	224
VI.3.2.2. Massa específica do resíduo Gamma+Sigma 400°C+	226
VI.3.2.3. Composição inicial do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ a ser destilado	226
VI.3.2.4. Propriedades críticas dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+	230
VI.3.2.5. Volume molar dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+	233
VI.3.2.6. Pressão de vapor dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+	233
VI.3.2.7. Entalpia de vaporização dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+	235
VI.3.2.8. Condutividade térmica do resíduo Gamma+Sigma 400°C+. Definição dos parâmetros da equação de condutividade e do valor da pressão residual, P_{ref} .	236
VI.3.2.9. Viscosidade do resíduo Gamma+Sigma 400°C+	242
VI.3.2.10. Calor específico do resíduo Gamma+Sigma 400°C+	242
VI.3.2.11. Difusividade dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma 400°C+	243
VI.3.2.12. Cálculo do Livre Percurso Médio	243
 VI.4. RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DA MODELAGEM MATEMÁTICA	 247
VI.4.1. Metodologia das diferenças finitas	247
VI.4.2. Equação de temperatura representada por diferenças finitas	250
VI.4.3. Equação de concentração representada por diferenças finitas	254
VI.4.4. Equações algébricas resultantes da discretização das equações de temperatura e concentração	259
VI.4.5. Algoritmo de resolução das equações da modelagem matemática do processo de destilação molecular	264
 VI.5. RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DO RESIDUO GAMMA+SIGMA 400°C+	 267
VI.5.1. Perfil de velocidade do filme líquido	268
VI.5.2. Perfil de temperatura no filme líquido	269
VI.5.3. Espessura do filme líquido	272
VI.5.4. Taxa de evaporação na superfície do filme	273
VI.5.5. Perfil de concentração no filme líquido	275
VI.5.6. Taxa global de destilado	279
VI.5.7. Composição local da corrente de destilado	284
VI.5.8. Fator de separação local	287
 VI.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO	 290

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS FUTUROS	293
VII.1. CONCLUSÕES	295
VII.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	297
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	299
ANEXO A - Formulação da equação da taxa global de destilado em função das variáveis de entrada do processo de destilação molecular	311
A.1. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	313
A.2. ANÁLISE ESTATÍSTICO	314
A.3. FORMULAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO	318
ANEXO B - Formulação da equação da taxa global de destilado em função dos parâmetros da equação de condutividade e da pressão residual	321

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A demanda nacional por petroquímicos básicos e especializados cresce a cada dia como resultado do aquecimento da economia nacional. Isto exige maiores quantidades e qualidades de matéria-prima, as quais permitam obter produtos que satisfaçam à demanda do consumo. Dia a dia, a indústria do petróleo busca cumprir com esta demanda, introduzindo melhoras nos processos ou buscando novas alternativas para fornecer os melhores materiais, para assim, diminuir a necessidade de dependência externa para fornecimento de insumos petroquímicos e agregar valor ao petróleo brasileiro.

Com a diminuição de oferta de nafta-petroquímica, decorrente do aumento da produção de petróleo pesado com características naftênico-aromáticas, surge o desafio de desenvolver e aperfeiçoar tecnologias que permitam a produção de derivados de maior valor agregado a partir do petróleo pesado, o que resulta em uma caracterização mais completa do petróleo, derivada da análise da fração pesada.

Através de estudos realizados nos Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em parceria com o órgão Financiador de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia (FINEP) e o Centro de Pesquisa CENPES/PETROBRAS (mais especificamente o projeto financiado pela FINEP/PETROBRAS denominado “Caracterização de petróleos pesados e ultrapesados por destilação molecular visando otimização e desenvolvimento de processos de refino – FASE II) foi desenvolvida uma metodologia que permite separar cortes e resíduos pesados de petróleo a temperaturas superiores daquelas alcançadas pelos métodos padronizados ASTM D-2892 (2005) e ASTM D-5236 (2003), usando o processo de destilação molecular. Com isto, foi possível uma caracterização mais completa do petróleo, especialmente no que se refere, à construção e extensão da curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) as temperaturas próximas a 700°C, (SANTOS, 2005).

A eficiência da destilação molecular para separar estes resíduos baseia-se em suas condições especiais de processamento: alto vácuo e tempo de residência reduzido, o que tem permitido obter produtos com mínimo risco de degradação térmica e, conseqüentemente, com melhores qualidades para futuras aplicações. Aplicações que hoje se encontram entre nafta petroquímica para os produtos destilados e cimentos asfálticos de petróleo (CAP) para os resíduos da destilação molecular, por suas adequadas propriedades de viscosidade, resistência à deformação permanente e dureza (SANTOS, 2005).

Na destilação molecular, informações sobre o perfil de temperatura e concentração do filme são importantes porque permitem determinar o rendimento e a pureza do produto destilado, assim como definir o projeto do evaporador. No entanto, a medição direta destas e outras variáveis do processo não é uma tarefa fácil, dependendo da construção de um modelo adequado que possa descrevê-lo em função dos perfis do filme e, assim, ser útil para a análise da operação e desenho do processo.

Sabe-se que a manipulação direta de uma planta industrial nem sempre é possível, apresentando grandes inconvenientes no que se refere à continuidade do processo, tendo, como conseqüência, a existência de grandes perdas quanto à produção. Logo, uma maneira mais rápida e menos custosa de se obter informações sobre o comportamento dinâmico de um processo é a partir do desenvolvimento de modelos matemáticos, que em geral, são obtidos através dos balanços de massa, momento e energia que regem o sistema.

Desta forma, a modelagem e a simulação da destilação molecular constituem ferramentas fundamentais de auxílio à indústria, as quais através de testes em diferentes condições do processo fornecem informações rápidas e confiáveis sobre o desempenho do mesmo. Portanto, permitem entender como as variáveis de entrada do processo, como a composição e a temperatura da alimentação, a temperatura do evaporador, a pressão do sistema e as dimensões do evaporador (espaço entre a superfície do evaporador e a superfície do condensador) influenciam nas variáveis da saída: espessura do filme, os perfis

de temperatura e concentração no filme, a taxa de evaporação e a taxa de destilado produzido.

I.2 OBJETIVOS

I.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta tese de doutorado é realizar a simulação do processo de destilação molecular de frações pesadas de petróleos nacionais, num destilador molecular de filme descendente. Este projeto de tese faz parte do projeto global “Caracterização de petróleos pesados e ultrapesados por destilação molecular, visando otimização e desenvolvimento de processos de refino” (FRAMOL II), vigência: 2005-2009, em parceria com a FINEP e o CENPES/PETROBRAS.

I.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos definidos são os seguintes:

- a) Realizar ensaios experimentais para o fracionamento de amostras de petróleos pesados por meio da destilação molecular com o destilador de filme descendente.
- b) Caracterizar os produtos da destilação molecular obtidos, mediante avaliação físico-química.
- c) Estender a curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) para os petróleos pesados, conforme amostras fracionadas, de 560°C para valores próximos a 750°C, se possível.
- d) Auxiliar no desenvolvimento e ajustes operacionais de um protótipo de destilador molecular de filme descendente nacional.
- e) Construir o simulador do processo de destilação molecular para frações

pesadas de petróleo DESTMOL–P, de tal maneira que, permita predizer os perfis de comportamento das variáveis de saída do processo em função da manipulação das variáveis de entrada.

A importância do desenvolvimento deste trabalho, além de entender através da simulação, a natureza do fenômeno da destilação molecular propõe a realização de ensaios experimentais utilizando este processo para novos petróleos, o que permitirá aumentar o banco de dados obtidos, na fase I, do projeto FRAMOL. Ainda, será testado com novos resíduos o desempenho do destilador molecular nacional desenvolvido, especialmente para resíduos dos petróleos nacionais, vencendo muitas das limitações operacionais do destilador importado. O novo destilador tem-se mostrado com maior facilidade de execução do processo e, no possível, permitirá uma ampliação na caracterização dos petróleos.

I.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A tese foi dividida conforme o apresentado a seguir:

O Capítulo II faz uma revisão bibliográfica geral dos tópicos pertinentes aos temas tratados nesta tese, destacando os fundamentos da destilação molecular em particular no destilador de filme descendente.

No Capítulo III, é feita uma descrição sobre a metodologia seguida para a realização da destilação molecular de resíduos pesados de petróleo, assim como são mostrados os principais resultados gerados. São, também, apresentadas as curvas PEVs dos petróleos estudados junto com os pontos de extensão obtidos da destilação molecular dos seus respectivos resíduos.

São apresentados, no Capítulo IV, os métodos de caracterização físico-química usados para descrever as propriedades dos resíduos destilados e dos produtos da destilação molecular obtidos, conforme expostos no Capítulo III.

No Capítulo V são registrados os resultados obtidos da destilação molecular, de um resíduo atmosférico 400°C+ de um petróleo pesado, no destilador molecular de filme descendente nacional (DMN). Também, é feita uma análise comparativa qualitativa e quantitativa do desempenho operacional de ambos os destiladores (nacional e importado), disponíveis no LDPS, destacando-se principalmente a análise de rendimento do produto de destilado da destilação molecular e a extensão da curva PEV, para os resíduos em estudo.

A modelagem matemática e a simulação do processo de destilação molecular dos resíduos estudados são registradas no Capítulo VI. Uma análise de sensibilidade foi realizada sendo mostrados os resultados mais importantes.

As principais conclusões sobre os resultados desta tese são descritas no Capítulo VII, o qual é finalizado com sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no presente trabalho.

CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 PETRÓLEO, CURVA DO PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO (PEV) E CORTES DE PETRÓLEO

O petróleo constitui uma mistura complexa de hidrocarbonetos formados na rocha sedimentar como resultado da conversão de componentes orgânicos, provenientes de plantas e animais aquáticos, a hidrocarbonetos (parafinas, oleofinas, naftênos e aromáticos), os quais são encontrados na forma de gases (gás natural), líquidos (óleo cru), semi-sólido (betumem), ou sólido (cera ou asphaltite) (RIAZI, 2004, p. 1).

O petróleo representa uma fonte de transporte e de energia para a indústria, além de alguns de seus derivados serem utilizados como matéria prima para plantas petroquímicas, para a produção principalmente de polímeros e plásticos. "Os principais elementos constitutivos do petróleo são o carbono (C) e o hidrogênio (H), enquanto que o enxofre (S), nitrogênio (N) e o oxigênio (O) aparecem em menor proporção" (RIAZI, 2004, p. 2).

O óleo cru é o material proveniente dos poços, em seu estado natural ou forma ainda não processada. Depois de passar por um processo de dessalinização e desidratação, o óleo cru passa a ser chamado de petróleo. Durante a produção de um campo, o cru é submetido a algumas avaliações onde é feita uma previsão da qualidade do mesmo em termos da densidade °API, o conteúdo de enxofre e a acidez total (RIAZI, 2004). As informações obtidas são comparadas com as de outros petróleos considerados de referência, para se fazer uma previsão sobre o rendimento e a qualidade do petróleo e seus derivados, em função das propriedades físico-químicas do mesmo, antes de ser submetido ao processo de refino.

A primeira etapa do processo de refino é a destilação primária ou destilação atmosférica, onde os componentes são separados de acordo com sua temperatura de ebulição. Geralmente, os hidrocarbonetos do petróleo apresentam intervalos de temperatura de ebulição que variam entre -160°C e mais de 600 °C, sendo esta última a temperatura de

ebulição dos componentes mais pesados. No entanto, para temperaturas em torno dos 350°C, se inicia o rompimento das ligações de carbonos dos componentes mais pesados, processo conhecido como de craqueamento térmico, indesejado durante a destilação. Por este motivo, os componentes que evaporam a temperaturas superiores aos 350°C são chamados de resíduos atmosféricos e são transferidos da coluna de destilação atmosférica para a coluna de destilação a vácuo para continuar com a separação (RIAZI, 2004).

II.1.1 Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)

Os ensaios de destilação atmosférica e a vácuo são importantes para a obtenção das curvas do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) e das frações necessárias para a composição dos cortes a serem estudados. Uma curva PEV de uma fração de petróleo, de composição desconhecida constitui a representação gráfica da temperatura de vaporização de certa quantidade do líquido evaporado versus a porcentagem em volume (tomando como base 100 unidades de volume). Na curva, a temperatura de ebulição do componente mais leve da mistura é chamada de Ponto Inicial de Ebulição (PIE), e a temperatura de ebulição do componente mais pesado da mistura é chamada de Ponto Final de Ebulição (PFE). “A diferença entre o PFE e o PIE, se conhece como intervalo de ponto de ebulição ou simplesmente intervalo de ebulição” (RIAZI, 2004, p. 88).

As frações de petróleo com curvas PEV's de amplo intervalo de ebulição são constituídas por um número maior de componentes do que aquelas frações com intervalos de ebulição curtos. A curva PEV de um componente puro apresenta um intervalo de ebulição de zero grau (0 °C), no caso de um petróleo cru, o intervalo de ebulição pode ser superior aos 550 °C e, para frações pesadas de petróleo o PFE é bastante alto, já que muitos dos componentes mais pesados não são evaporados nas condições da destilação.

Na figura II.1, se encontra a representação gráfica da curva PEV para três componentes puros (n-tetradecano, n-hexadecano e n-nonadecano) e de um gásóleo de petróleo. Observa-se que, no caso dos componentes puros, a curva PEV se apresenta como

uma linha reta horizontal; já no caso da fração de petróleo, o intervalo de ebulição é de 80°C.

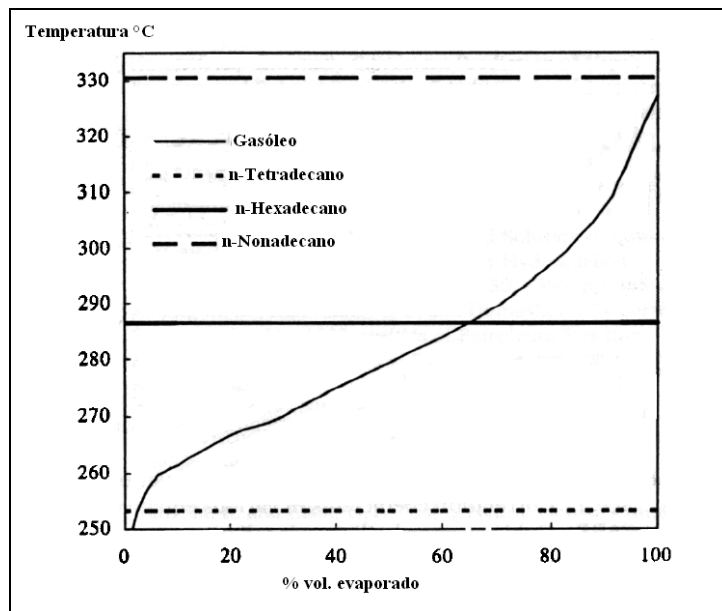


Figura II.1. Representação da curva de destilação de três componentes puros e de um gasóleo e petróleo.

Fonte: RIAZI, 2004, p. 88

O PFE é de fato a máxima temperatura obtida durante a destilação, e sua medição é sempre de difícil determinação, portanto, imprecisa, especialmente para frações pesadas de petróleo, já que é possível que alguns componentes pesados não evaporem e por isto, o PFE medido não corresponda à temperatura de ebulição do componente mais pesado presente na mistura.

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

Para obter a curva PEV, na indústria, uma carga de aproximadamente 42 litros é fracionada em uma unidade de destilação automática, cujo procedimento se baseia no método ASTM D 2892, com razão de refluxo 5:1 à pressão atmosférica, até atingir a temperatura de 150°C, no vapor. O resíduo a 150°C é destilado depois na mesma unidade, à pressão de 100 mm Hg, até atingir 293°C, no vapor. O resíduo a 293°C é destilado na mesma unidade, à pressão de 10 mm Hg, até atingir 400°C, no vapor. O resíduo a 400°C é destilado em uma unidade de destilação automática tipo Potstill, que segue o método ASTM D 5236, à pressão de 0,5 mm Hg, até atingir 440°C, no vapor. O resíduo a 440°C é destilado na mesma unidade, à pressão de 0,08 mm Hg, até atingir 515°C, no vapor. Finalmente, o resíduo a 515°C é destilado na mesma unidade, à pressão de 0,15 mm Hg, até atingir 566°C, no vapor (CENPES/PDP/TPAP, 2007).

A conversão das temperaturas das frações obtidas nas destilações para a pressão atmosférica é efetuada através da equação derivada por Maxwell e Bonnell (ASTM D 1160, 2002), conhecida como equação ASTM 1160:

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

Onde TAE é a Temperatura Atmosférica Equivalente em °C e T é a temperatura do vapor observada em °C. O parâmetro A é definido de acordo com a pressão de operação, como mostrado nas equações (II.2) a (II.5).

- Para pressões de operação em unidades de kPa e $\geq 0,266$ kPa

$$A = \frac{5,143222 - 0,972546 \log_{10} P}{2579,329 - 95,76 \log_{10} P} \quad (II.2)$$

- Para pressões de operação em unidades de mm Hg e ≥ 2 mm Hg

$$A = \frac{5,994295 - 0,972546 \log_{10} P}{2663,129 - 95,76 \log_{10} P} \quad (\text{II.3})$$

- Para pressões de operação em unidades de kPa e $< 0,266$ kPa

$$A = \frac{5,897249 - 0,987672 \log_{10} P}{2962,909 - 43,00 \log_{10} P} \quad (\text{II.4})$$

- Para pressões de operação em unidades de mm Hg e < 2 mm Hg

$$A = \frac{6,761559 - 0,987672 \log_{10} P}{3000,538 - 43,00 \log_{10} P} \quad (\text{II.5})$$

II.1.2 Cortes de petróleo obtidos da destilação atmosférica e a vácuo.

Da destilação atmosférica são extraídas as principais frações como o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), naftas, querosenes, e frações que são incorporadas ao óleo diesel. Da destilação a vácuo é extraída mais uma parcela de componentes adicionados ao diesel, além do gasóleo e o resíduo resultante. Entre as características dos cortes gerados se podem encontrar:

- **Gas Liquefeito de Petróleo (GLP):** Compreendido principalmente por moléculas de C_3 - C_4 , correspondente ao intervalo de temperatura de ebulição de -90 °C a 1 °C. Este produto é constituído principalmente da mistura de propano e butano e é usado para uso doméstico (RIAZI, 2004).
- **Nafta:** Este corte possui componentes com número de carbono entre C_4 - C_{11} , massas molares entre 100 e 110 kg/kmol, correspondentes às temperaturas de ebulição de 1 °C a 200 °C. É o corte de maior interesse nas refinarias em

geral, por ser destinado seu uso como gasolina automotiva e de aviação. No entanto, no Brasil busca-se a produção de diesel Outro uso importante é o de nafta petroquímica, a depender do teor dos seus hidrocarbonetos (RIAZI, 2004).

- **Querosene:** Constitui a mistura de hidrocarbonetos que evapora na faixa de 205°C a 275°C, com número de carbono entre C_{11} - C_{14} . As características do corte implicam alto conteúdo de enxofre, resistência ao frio e poder de ignição de qualidade, o que tem orientado seu uso como querosene de aviação e diesel (RIAZI, 2004).
- **Diesel leve e pesado:** Apresenta hidrocarbonetos com intervalo de carbonos entre C_{11} - C_{16} que evaporam a temperaturas de ebulição de 250°C a 400°C. Por seu poder de ignição, volatilidade, viscosidade e resistência ao frio, este corte é amplamente empregado como combustível nos motores a explosão de máquinas e veículos pesados; também é utilizado como combustível industrial e para geração de energia elétrica (RIAZI, 2004).
- **Gasóleo:** Constitui o corte formado por hidrocarbonetos pesados (C_{18} - C_{28}) que evapora a temperaturas entre 410 °C e 572 °C. É destinado à produção de lubrificantes ou como carga de Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), onde é transformado em GLP, gasolina, propeno, gás combustível e óleo diesel.

II.2 RESÍDUO DE PETRÓLEO

Corresponde aos produtos do petróleo que não podem ser removidos por meio da destilação atmosférica (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). Estes são obtidos de duas colunas diferentes no processo de refino. Desta forma, é definido o resíduo atmosférico como aquele material de fundos da coluna de destilação atmosférica, o qual apresenta uma temperatura TAE de 400°C+. Este resíduo constitui a carga da coluna de vácuo. O resíduo de vácuo (chamado também de fração pesada do petróleo) constitui o fundo da coluna de

destilação a vácuo, e apresenta uma temperatura TAE de 540°C+ (MACIEL FILHO et al., 2006a). Este resíduo se destina normalmente como carga da coluna de coque.

Todas as frações obtidas de uma coluna de destilação apresentam um intervalo de temperatura de ebulição conhecido, com exceção dos resíduos de petróleo, para os que são desconhecidas as temperaturas finais de ebulição. Teoricamente, se pode assumir como infinita a temperatura de ebulição do componente mais pesado no resíduo (RIAZI, 2004, p. 88).

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

II.2.1 Composição estrutural dos resíduos de petróleo.

Os resíduos de petróleo estão constituídos principalmente por quatro tipos de componentes:

- **Hidrocarbonetos saturados aromáticos e naftênicos.** Nos resíduos, as estruturas aromáticas apresentam mais de seis anéis de alquil, e o conteúdo destas aumenta conforme aumenta a temperatura de ebulição e o número de anéis aromáticos na estrutura. Enquanto as estruturas dos resíduos 550 °C+

possuem poliaromáticos de 5 e 6 anéis. Resíduos mais pesados contêm estruturas heteropoliaromáticas (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007).

- **Compostos de enxofre.** Os compostos de enxofre nestes resíduos são similares aos presentes nas frações leves, mas em diferentes proporções. Estes compostos podem ser divididos em cinco tipos: tiol, sulfetos, disulfetos, sulfóxidos e tiofenos. Nos resíduos, os principais compostos de enxofre presentes são os tiofênicos, seguidos pelos derivados dos sulfetos (cíclicos e não-cíclicos), e são apresentadas pequenas quantidades de compostos sulfóxidos.
- **Compostos nitrogenados.** Os principais compostos nitrogenados presentes nos resíduos atmosféricos possuem estruturas que contêm de 2 a 4 anéis aromáticos com diferentes configurações, entre elas se destacam a benzoquinona, dibenzoquinona, tetrahydroquinona e outras (IGNATIADIS et al., 1985).
- **Compostos oxigenados.** Estes são presentes nos resíduos, mas em poucas quantidades. As maiores concentrações destes componentes têm sido encontrados nos resíduos atmosféricos, especialmente, compostos fenólicos, e grupos funcionais carboxílicos como ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas, amidos e sulfóxidos (MOSCHOPEDIS et al., 1976).

II.2.2 Principais aplicações dos resíduos de petróleo.

Os produtos de petróleo obtidos do resíduo são a cera micro-cristalina e o asfalto (ou betume). A primeira é obtida do resíduo atmosférico, e o asfalto, do resíduo de vácuo. As ceras micro-cristalinas estão formadas por uma mistura de n-alcanos, iso-alcanos e cicloalcanos em diferentes proporções, possuem massa molar média entre 600 e 800 kg/kmol, número de carbonos que variam entre C₃₀-C₆₀ e são usadas na produção de velas e cosméticos.

Os asfaltos contêm componentes aromáticos polares não voláteis de alta massa molar que são os asfaltenos. Os asfaltos não podem ser destilados ainda a condições de alto vácuo. O principal uso destes materiais é a pavimentação.

II.3 PSEUDOCOMPONENTES DE UMA FRAÇÃO DE PETRÓLEO

As frações de petróleo são misturas constituídas por muitos hidrocarbonetos de diferentes famílias. Para definir completamente as características de uma fração seriam necessários dados experimentais das propriedades físico-químicas de todos os componentes constitutivos da mesma, no entanto, para petróleos e a maioria de suas frações, não é possível gerar tais informações. Nestes casos, as propriedades da fração podem ser definidas através de métodos aproximados, onde um número limitado de componentes são usados para fazer uma melhor representação da mistura. Estes componentes são diferentes dos componentes reais da mistura e cada um deles é chamado de pseudocomponente. Assim, os pseudocomponentes são aqueles componentes representativos de uma fração, usados para definir a composição, massa molar, temperatura de ebulição e densidade da mesma, com o objetivo de caracterizar o petróleo.

No caso de cortes e frações com um amplo intervalo de temperatura de ebulição, como o resíduo atmosférico de petróleo, Chorn e Mansoori (1989) definiram vários métodos aproximados para realizar a caracterização destes materiais. Um deles é a técnica pseudocomponente, na qual a fração é dividida em um número de subfrações com propriedades conhecidas ou de fácil consecução. Neste método, a curva PEV também pode ser usada para dividir a mistura em um número de pseudocomponentes, levando em consideração, que um número grande de pseudocomponentes leva a resultados mais precisos, no entanto, dificulta os cálculos.

II.4 DESTILAÇÃO SIMULADA DE PETRÓLEO (DS)

A destilação simulada, como seu nome o indica, simula um processo de destilação, mas fazendo isso através do uso da cromatografia gasosa. Neste processo de destilação, o cromatógrafo a gás funciona como uma unidade de micro-destilação que deve ser capaz de reproduzir com alta eficiência a curva PEV obtida do processo convencional. Como vantagens do método podem se destacar: menor tempo de análise, menor quantidade de amostra (poucos milímetros) e os pontos finais de ebulição alcançados são bem mais altos.

A técnica é usada também no controle da qualidade dos produtos obtidos no refino de petróleo.

A destilação simulada se baseia na capacidade dos hidrocarbonetos de eluir através de uma coluna cromatográfica não-polar, de acordo com a temperatura de ebulição dos mesmos. Os tempos de retenção das espécies (em função do número de carbonos da molécula) que eluem são transformados em temperaturas de ebulição usando para isto, uma curva de calibração construída com base nos tempos de retenção de padrões de normal parafinas. Do ensaio, são obtidas as curvas de distribuição de temperaturas de ebulição versus as porcentagens acumuladas, em volume das espécies eluídas na coluna (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007).

A curva PEV convencional pode ser estendida através da destilação simulada de alta temperatura por cromatografia gasosa (HTSD) desde 565°C até temperaturas próximas aos 750°C (C₁₀₀). A extensão da curva PEV dos petróleos é muito importante, pois para alguns deles, o rendimento acima dos 565°C pode ser superior a 30% em massa. (BRANDÃO, 2002). No entanto, a técnica apresenta algumas limitações para esta função, as quais implicam (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007):

- Degradação térmica dos componentes para temperaturas de medição acima dos 430°C.
- As amostras a analisar requerem ser submetidas a um processo de desasfaltação.
- Extrapolações das curvas de calibração são impossíveis devido às modificações das condições da eluição.

II.5 DESTILAÇÃO MOLECULAR

Em geral, um processo onde existe transferência livre de moléculas em condições de alto vácuo é conhecido como destilação com percurso desobstruído. Quando a distância de transferência é comparável com o livre percurso médio das moléculas de vapor no gás residual, o processo é conhecido como de destilação molecular (HICKMAN, 1943). O método de destilação tem chamado muito a atenção desde seu início, conhecendo-se hoje como uma técnica alternativa de separação, usada tradicionalmente em vários processos da indústria química, farmacêutica e de alimentos, principalmente, pelo grupo de pesquisa do LDPS/FEQ/UNICAMP, que, sem dúvida alguma alavancou a aplicação desta técnica nestas várias áreas (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1996, 1998; BATISTELLA et al., 2000, 2002), (MACIEL FILHO, et al., 2006b), (SBAITE et al., 2006) e (ZUÑIGA et al., 2008, 2009a).

A destilação molecular é segura e adequada para a separação e purificação de substâncias e misturas sensíveis ao calor, por suas condições especiais de operação:

- Pressões reduzidas;
- Baixas temperaturas;
- Tempo curto de exposição do líquido destilado na superfície aquecida;
- Distância suficientemente pequena entre a superfície do evaporador e a superfície do condensador.

Com estas condições de operação teoricamente, o retorno 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, portanto, não existe equilíbrio de fases como nos processos de destilação convencionais (HICKMAN, 1943).

Como se observa no esquema da figura II.2, o equipamento de destilação molecular é formado basicamente, de um cilindro evaporador, um cilindro condensador, os recipientes coletores, os manômetros e as bombas.

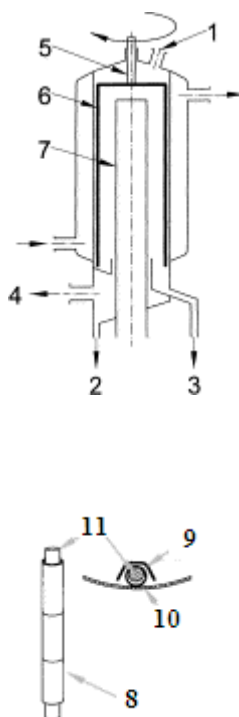


Figura II.2. Esquema de um destilador molecular de filme descendente com roletes deslizantes.

Fonte: CVENGROŠ et al., 2001, p. 10.

1- Entrada do alimento; 2- Saída de destilado; 3- Saída do resíduo; 4- Fonte de vácuo; 5- Moldura deslizante; 6 e 8- Rolete deslizante; 7- Condensador; 9- Canal de rolamento; 10- Parede do evaporador; 11- Haste do rolete.

O primeiro equipamento de destilação molecular usado para fazer a separação

de resíduos pesados de petróleo foi projetado por Burch (1928) na metade dos anos 20. O equipamento foi desenvolvido nos laboratórios da American Petroleum Company, e mesmo que não exista um registro do uso do equipamento para fins industriais, a indústria do petróleo teve aqui sua primeira aproximação à técnica.

Segundo Hickman (1943), a evolução industrial dos destiladores moleculares iniciou depois da construção, (no seu próprio laboratório), de um dispositivo de evaporação de filme descendente, em 1930, usado para a recuperação das vitaminas D e A, a partir de óleos de peixes. O modelo construído foi motivo de interesse de indústrias americanas como a General Mills, Inc, e depois, a Eastman Kodak Company, a qual iniciou a construção em nível industrial dos destiladores, em 1934. Desde esta data, o interesse da destilação molecular foi focado para a separação e purificação de materiais de grande valor comercial, mas que dificilmente puderam ser destilados como substâncias com massas molares acima dos 300 kg/kmol, incluindo resíduos pesados de petróleo, gorduras vegetais e animais, ácidos graxos e ceras naturais.

II.5.1 Considerações teóricas sobre a destilação molecular

Durante a destilação molecular em um destilador de filme descendente como descrito na Figura II.2, o líquido a ser destilado flui descendentemente devido à força gravitacional e é distribuído homogeneamente na superfície interna do evaporador na forma de um filme muito fino com uma espessura que dependerá da viscosidade da mistura e do fluxo de alimentação.

A separação dos componentes da mistura no destilador molecular ocorre basicamente em quatro etapas:

- Etapa 1: transporte dos componentes evaporados desde a mistura líquida até a superfície do filme;
- Etapa 2: destilação da mistura desde a superfície do filme;

- Etapa 3: transporte das moléculas evaporadas através do espaço da destilação (distância entre a superfície de evaporação e a superfície de condensação);
- Etapa 4: condensação das moléculas evaporadas.

A chegada das moléculas dos componentes evaporados até a superfície do filme ocorre rapidamente e em grandes quantidades, como resultado do alto vácuo no sistema. No entanto, dois tipos de moléculas contribuem para o incremento da pressão dentro do mesmo, estas são as moléculas do gás residual, formadas pelo ar atmosférico que se infiltra no sistema devido ao alto vácuo, e algum outro gás que possa estar dissolvido na mistura destilante originalmente, e as moléculas do vapor destilado. As pressões destas moléculas são referidas como pressão do gás residual e a pressão de saturação respectivamente. A pressão do gás residual é uma medida do equilíbrio existente entre as fugas e a decomposição por um lado, e a soma das infiltrações nas bombas e tubulações, por outro lado. Na destilação molecular, se busca manter a pressão residual em níveis bem baixos, a ponto de ser desprezível. A velocidade de coleta de destilados atinge a velocidade de evaporação somente quando a pressão residual é zero e o caminho da destilação está desobstruído. Com um espaço da destilação grande e uma considerável pressão residual, poucas moléculas alcançarão o condensador sem antes colidirem, e muitas retornarão à superfície líquida (HICKMAN, 1943).

II.5.2 O comportamento da fase vapor

Lutišan e Cvengroš (1995) usaram o método de Monte Carlo para descrever o comportamento da fase vapor e formular as equações das variáveis macroscópicas do processo de destilação molecular como: velocidade das moléculas que evaporam na interface líquido-vapor, a densidade das moléculas, o número de colisões por unidade de volume sobre um intervalo de tempo, o livre percurso médio das moléculas evaporadas e a temperatura cinética das moléculas (temperatura do movimento de translação).

O método de Monte Carlo considera que a movimentação e colisão mútua de centenas de moléculas que viajam através do espaço da destilação, e as mudanças no tempo são discretizadas em passos ou etapas suficientemente pequenos comparados com o tempo de colisão molecular; todas as moléculas se movimentam até uma distância definida por sua respectiva velocidade em uma etapa de tempo; a velocidade das moléculas antes da colisão, muda a velocidade da molécula depois da colisão e as moléculas são consideradas como esferas perfeitas.

- **Velocidade de evaporação.** A velocidade de evaporação é representada pela equação de Langmuir-Knudsen na seguinte expressão:

$$\dot{G}_q = P_q^{vap} \sqrt{\left(\frac{M_q}{2\pi R_g T_s} \right)} \quad (\text{II.6})$$

Onde P_q^{vap} é a pressão de vapor do componente q na superfície do filme, M_q é a massa molar do componente q, R_g é a constante universal dos gases ideais e T_s é a temperatura na superfície do filme.

A velocidade de evaporação diminui tanto pelas colisões mútuas das moléculas evaporadas como pelas colisões das moléculas evaporadas com as moléculas do gás residual. No entanto, quando é incrementado calor ao sistema, gera-se um aumento de temperatura, induzindo a um incremento na pressão de vapor que resultará em um aumento da velocidade de evaporação, de acordo com a equação (II.6).

- **Densidade das moléculas.** A densidade das partículas evaporadas é definida pela equação (II.7), a seguir (LUTIŠAN e CVENGROŠ, 1995):

$$n = \frac{N_c}{V_c} \quad (\text{II.7})$$

Sendo n o número de moléculas por metro cúbico de gás e N_c constitui o número de moléculas no volume V_c .

Lutišan e Cvengroš (1995) descreveram a influência da temperatura da destilação na densidade das partículas, para o Dibutilftalado (DBP), e demonstraram que, quando a temperatura do condensador aumenta, a densidade das partículas também aumenta, tanto no espaço da destilação como na superfície do filme. Este comportamento se apresenta porque as moléculas já condensadas na superfície do condensador, voltam a evaporar em consequência do incremento da temperatura, fenômeno este conhecido como re-vaporização.

- **Número de colisões moleculares.** A expressão de cálculo do número de colisões das moléculas q por unidade de volume num intervalo de tempo é baseada na teoria cinética dos gases (LUTIŠAN e CVENGROŠ, 1995):

$$Z_{qq} = \frac{1}{2} \sigma n^2 \langle v_r \rangle \quad (\text{II.8})$$

Onde σ é a seção transversal da molécula, n é a densidade da molécula e v_r é a velocidade relativa média das moléculas.

Em regiões próximas à superfície de vaporização, o número de colisões é causado pela rápida formação de moléculas. A frequência das colisões aumenta com o aumento da temperatura da superfície do condensador e também pela re-vaporização das moléculas no condensador, o qual induz um incremento da velocidade relativa das moléculas e uma alta densidade molecular.

- **Temperatura cinética das moléculas.** A temperatura cinética das moléculas é definida pela expressão (II.9), a seguir (LUTIŠAN e CVENGROŠ, 1995):

$$T = \frac{m \langle c^2 \rangle}{\langle 3k \rangle} \quad (\text{II.9})$$

Sendo m a massa da molécula, k a constante de Boltzmann e $\langle c^2 \rangle$ constitui a velocidade quadrática média do movimento de translação das moléculas. A temperatura cinética das moléculas é altamente influenciada pela temperatura da destilação, um aumento desta última, gera um incremento da temperatura cinética na superfície do evaporador. De outro lado, a temperatura cinética é alta quando o espaço da destilação é pequeno (LUTIŠAN e CVENGROŠ, 1995).

- **O livre percurso médio.** O livre percurso médio é definido como a média das distâncias percorridas por uma molécula entre duas colisões sucessivas com moléculas do mesmo tipo ou com moléculas de outro componente. Normalmente, na destilação molecular, o valor do livre percurso médio é da ordem de 2 a 5 cm para pressões de processo de 1×10^{-3} mm Hg, ou seja, valores próximos à média da distância entre o evaporador e o condensador, exigência para que a destilação ocorra eficientemente (HOLLÓ et al., 1971). A eficiência da destilação molecular é altamente influenciada pelo livre percurso médio das “moléculas emergentes” já que se as moléculas sofrem colisões de quaisquer espécies, particularmente com as moléculas do gás residual, elas tenderão a chegar ao condensador ou poderão atingir novamente a fase líquida; a destilação se tornará mais lenta e será progressivamente do tipo mais voltado ao equilíbrio à medida que essas moléculas evaporantes retornam à fase líquida repetitivamente (PERRY E

CHILTON, 1980). Segundo Burch (1928), a chance de uma molécula atingir o condensador numa tentativa só, deve variar com a distância entre o evaporador e o condensador em múltiplos do livre percurso médio, ou seja, se o condensador estiver a uma distância do evaporador menor que o livre percurso médio, a chance da molécula atingir o condensador na primeira tentativa é grande.

A expressão de Maxwell define o livre percurso médio da seguinte forma (BATISTELLA, 1999).

$$\beta = \frac{1}{(4/3)\pi\delta^2 N} \quad (\text{II.10})$$

Sendo δ o diâmetro da molécula e N o número de moléculas por unidade de volume. Esta expressão assume que todas as moléculas têm a mesma velocidade.

A equação de Clausius (BATISTELLA, 1999) fornece o valor do livre percurso médio do componente em condições ideais, isto é, percurso sem colisões com gases residuais:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\delta^2 N} \quad (\text{II.11})$$

Na prática, vapores de moléculas grandes colidem com moléculas relativamente pequenas do gás residual e, portanto, o livre percurso médio definido pela Equação (II.11), deve ser corrigido. Sendo assim, para moléculas grandes, com diâmetro δ_2 , destilando em um gás permanente com diâmetro δ_1 , o livre percurso médio das moléculas destilantes, β_{δ_2} , pode ser calculado pela expressão de Loeb (BATISTELLA, 1999):

$$\beta_{\delta 2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_2 \delta_2^2 + \pi N_1 \delta_1^2} \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2}{c_2}}} \quad (\text{II.12})$$

Onde: c é a velocidade média do gás; $\beta_{\delta 2}$ é o livre percurso médio da molécula destilante na presença de gases residuais; 1 refere-se ao gás residual e 2 refere-se às moléculas que se estão destilando.

II.5.3 Metodologia e aplicação da destilação molecular

Em 1930, as aplicações da destilação molecular eram focadas na indústria farmacêutica, no que se refere à recuperação de vitaminas, a partir de óleos de peixes. Depois, em 1943, Hickman (1943) previu o desenvolvimento da metodologia não somente como auxílio à indústria, mas também, como geradora de produtos a partir de misturas de difícil separação, como ceras, lubrificantes, polímeros e resíduos de petróleo. A seguir, são descritas algumas metodologias e aplicações dadas à destilação molecular:

- **Recuperação de carotenóides a partir do óleo de palma.** Batistella e Wolf Maciel (1998) desenvolveram uma metodologia experimental na que é usada a trans-esterificação e a destilação molecular para recuperar carotenóides a partir do óleo de palma. Com o objetivo de fazer uma análise comparativa, os autores usaram ambos os destiladores de filme descendente e centrífugo, para separar os ésteres do óleo alimentado. Com os dados experimentais e com o auxílio do simulador DISMOL (BATISTELLA E MACIEL, 1996), os autores atingiram as condições ótimas para recuperar os carotenóides, com concentrações do produto de 3000 ppm. A partir deste trabalho dezenas de outros foram realizados por este mesmo grupo na área de química fina, fornecendo resultados excelentes e de grande aplicação industrial.

- **Recuperação de octaonasol a partir de cera de arroz.** Chen et al. (2005) utilizaram a técnica da destilação molecular para purificar octaonasol cru extraído da trans-esterificação da cera de fibra de arroz, usando um destilador molecular de filme descendente aquecido. Através de um planejamento composto central e usando a metodologia da superfície de resposta estudaram também a influência da temperatura da destilação e do grau de vácuo no conteúdo de octaonasol no destilado produzido. Com os resultados obtidos, os autores concluíram que para qualquer grau de vácuo, o conteúdo de octaonasol diminui com o aumento da temperatura da destilação molecular, devido à redução do livre percurso médio das moléculas, e ao aumento do número de colisões no espaço da destilação.
- **Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleo.** Winter et al. (2004) fizeram uma caracterização dos resíduos produzidos pela destilação molecular de resíduos atmosféricos e de vácuo, gerados pelo fracionamento de petróleos nacionais. Os autores concluíram que estes tinham alto potencial para serem usados em pavimentação.
- **Extensão da curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro.** Sbaite et al. (2006) desenvolveram uma metodologia experimental baseada na destilação molecular para obter os pontos de extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), a partir do fracionamento de resíduos atmosféricos e de vácuo de petróleos brasileiros. A metodologia segue as seguintes etapas: planejamento experimental e análise estatística, para definir as variáveis operacionais que mais influenciam no rendimento de destilador; aplicação da correlação ASTM 1160, com a qual foram definidas as temperaturas equivalentes das temperaturas da destilação molecular; ensaios de destilação molecular, com os quais foram encontradas as temperaturas iniciais de ebulição do resíduo e foram definidos os rendimentos de destilado para cada temperatura da destilação e ensaios de destilação simulada, os que permitiram verificar o ponto inicial e final de ebulição dos destilados obtidos. Com os resultados obtidos, os autores conseguiram definir a

correlação DESTMOL (referida como correlação FRAMOL em Santos (2005)), a qual permite transformar as temperaturas da destilação molecular em temperaturas equivalentes à pressão atmosférica, por outro lado, a curva PEV foi estendida a temperaturas próximas aos 700°C.

- **Otimização da destilação molecular para resíduos de petróleo.** Através da destilação molecular de resíduos atmosféricos e de vácuo de petróleos brasileiros, Sbaite et al. (2006) definiram as condições ótimas para o fracionamento destas misturas. Com um planejamento experimental completo com ponto central, e realizando a separação num destilador molecular de filme descendente, os autores encontraram um alto rendimento de destilado para condições de altas temperaturas do evaporador e baixos fluxos da alimentação.

Com todos estes trabalhos desenvolvidos nos Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da FEQ/UNICAMP, coordenados pelos Profs. Drs. Maria Regina Wolf Maciel e Rubens Maciel Filho foram desenvolvidos equipamentos de destilação molecular, produtos na área de biocombustíveis e processos utilizando a mesma técnica, de maneira que grande avanço foi dado nesta área nos últimos anos.

II.6 MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

A modelagem matemática e a simulação da destilação molecular são fundamentais para avaliação do processo em termos da temperatura e composição do filme na interface líquido-vapor, o que permite definir o rendimento e a pureza dos produtos destilados, assim como, o melhor projeto do evaporador.

A modelagem do processo é fundamentada pelas equações de balanço de massa, energia e momento no filme descendente formado, e que escoar pelas paredes do evaporador. A maioria dos modelos formulados considera um comportamento do filme característico dos fluidos newtonianos, altamente viscosos, e portanto, com número de Reynolds pequenos. Também são considerados filmes de espessuras muito finas comparadas com o diâmetro do evaporador, e por ser a destilação molecular um processo em não equilíbrio, em grande parte dos modelos, são desprezados o fenômeno de re-evaporação e os espirros no filme líquido (quando as moléculas evaporadas arrastam gotas do filme destilado gerando seu deterioramento). Alguns autores têm introduzido também em seus modelos os efeitos da fase vapor, e para isto as moléculas são consideradas como esferas perfeitas e duras. A modelagem resulta num sistema de equações diferenciais parciais que é resolvido pelo método de diferenças finitas. E quanto à simulação, tem sido feita principalmente para misturas simples binárias em evaporadores adiabáticos de configuração convexa (evaporador rodeado pelo condensador).

A seguir, são descritas as principais contribuições bibliográficas sobre a modelagem e a simulação do processo:

Kawala e Stephan (1989) foram uns dos pioneiros na formulação das equações que descrevem o processo. A partir de balanços de massa, energia e momento, os autores formularam as equações da modelagem matemática para um destilador molecular de filme descendente, adiabático de configuração convexa. A velocidade de evaporação das moléculas foi definida a partir da teoria cinética dos gases, considerando as propriedades anisótropicas da fase vapor. As equações da modelagem definem os perfis de velocidade do filme líquido no evaporador, a espessura do filme, a taxa de evaporação, os perfis de temperatura e de concentração no filme, a taxa de destilado e o fator de separação. As equações da modelagem foram resolvidas pelo método de diferenças finitas explícito, e a simulação foi feita para o sistema binário dibutilftalato-dibutilsebacato (DBP-DBS). Com os resultados obtidos, os autores mostraram que: a temperatura do filme e a concentração do componente mais volátil diminuem com o comprimento do evaporador; os gradientes de

temperatura do filme e de concentração do componente mais volátil aumentam com a temperatura da alimentação, e a concentração do componente mais volátil atinge um valor máximo a taxas de alimentação baixas; as mudanças de temperatura e de composição na superfície do filme produzem uma diminuição da velocidade de evaporação, e um aumento no fator de separação local ao longo do caminho do fluxo. Finalmente, Kawala e Stephan demonstraram que para sistemas adiabáticos, uma maior eficiência da separação é atingida com evaporadores de diâmetro pequeno e um comprimento grande. Caso se queira uma alta taxa de destilado, o evaporador deve ser curto e de diâmetro grande.

Batistella e Maciel M.R. (1996) fizeram a simulação do processo de destilação molecular para o sistema (DBP-DBS) nos destiladores moleculares de filme descendente adiabático e centrífugo. As equações da modelagem do destilador de filme descendente usadas foram as consideradas por Kawala e Stephan (1989), porém, foi introduzida uma condição de contorno diferente da formulada, na equação de concentração, a que garante que os balanços de massa e energia sejam satisfeitos completamente (BATISTELLA, 1996). As equações da modelagem do destilador molecular centrífugo usadas são as mesmas estabelecidas por Bhandarkar e Ferron (1988). O sistema de equações diferenciais resultante da modelagem é discretizado pelo método de diferenças finitas implícito e resolvidas usando o software DISMOL, construído pelos autores. Os resultados atingidos permitiram concluir o seguinte: a consequência da alta velocidade de evaporação, a temperatura do filme e a concentração do componente mais volátil diminuem ao longo do evaporador; ao comparar ambos os destiladores estudados, o tempo da destilação no destilador de filme é maior, o que aumenta o risco de decomposição dos componentes voláteis; no caso do destilador centrífugo, por ser um equipamento mais compacto e a distribuição do líquido no rotor ser mais uniforme, a transferência de massa e energia e a eficiência do processo são maiores neste equipamento.

Micov et al. (1997) formularam um sistema de equações de balanço para o processo de destilação molecular, em um evaporador cilíndrico aquecido e rodeado pelo condensador. Para a formulação, os autores consideraram a transferência de calor e massa

tanto para o filme na superfície do evaporador quanto para o filme na superfície do condensador, bem como a transferência de massa na fase vapor no espaço da destilação. Os parâmetros das equações de transferência de massa e calor foram descritas por quatro equações fundamentais: a equação de Boltzmann para a transferência de massa na fase vapor, a equação de Navier-Stokes para o fluxo do filme, a equação de difusão e a equação de balanço térmico. A simulação foi feita para o mesmo sistema binário de Kawala e Stephan (1989), considerando três condições diferentes no filme: filme turbulento, onde ambas as temperaturas e a concentração são constantes na direção axial; filme laminar isotérmico, onde as temperaturas na superfície dos filmes do evaporador e do condensador não mudam e o filme laminar não-isotérmico, onde é considerada a existência de gradientes axiais de temperatura e de concentração, além da influência do fenômeno de re-evaporação desde o filme condensado. Os autores concluem que das três condições do filme, a menos eficiente no que se refere à evaporação do componente mais volátil é o sistema em regime não-isotérmico, devido à baixa temperatura do filme, e que a re-evaporação diminui a eficiência da separação.

Batistella et al. (2000) desenvolveram a modelagem matemática que caracteriza o comportamento da fase vapor durante o processo de destilação molecular, e complementaram a modelagem da fase líquida registrada em 1996. A modelagem da fase vapor é feita usando a simulação direta do método de Monte Carlo, que simula o movimento das moléculas e das colisões intermoleculares sobre pequenos intervalos de tempo na fase vapor. O movimento das moléculas é modelado deterministicamente, enquanto que as colisões são modeladas estatisticamente. Já nos trabalhos de Lutišan e Cvengroš (1995), a modelagem permitiu a simulação de sistemas multicomponentes, além de considerar a não-idealidade da fase vapor. Os resultados obtidos para a substância dibutilftalato permitiram concluir o seguinte: a temperatura cinética das moléculas diminui desde o evaporador para o condensador, e está diretamente relacionada com a velocidade quadrática média dos movimentos de translação das moléculas; com o aumento da pressão no sistema, a eficiência da evaporação diminui, já que existe uma grande densidade de moléculas na fase vapor e conseqüentemente, pode-se apresentar um número grande de

colisões; quanto maior for a temperatura do condensador, menor é a eficiência, já que se apresenta a re-evaporação das moléculas condensadas, e conforme aumenta a distância entre o evaporador e o condensador, aumenta o número de moléculas que ocupam o espaço do vapor, portanto, maior é a probabilidade de suceder colisões.

Cvengroš et al. (2000) estudaram a influência da temperatura da alimentação na temperatura da superfície do filme descendente para diferentes fluxos de alimentação. A modelagem desenvolvida é equivalente à desenvolvida em 1997 pelos mesmos autores, mas, considerando a variação da viscosidade com a temperatura do filme. A simulação feita, para o dibutilftalato permitiu concluir que a eficiência da separação melhora se o líquido alimentado é pré-aquecido a temperaturas próximas à temperatura da superfície do filme. Também concluíram que, não é necessário aquecer a alimentação a temperaturas superiores à temperatura na superfície do filme.

Lutišan et al. (2002) realizaram a formulação das equações da modelagem matemática do processo de destilação molecular, usando um evaporador de filme descendente aquecido e rodeado pelo condensador, com dispositivo de rolete deslizante, (*wiper roller*) no evaporador. Os roletes deslizantes cumprem a função de homogeneizar o filme e facilitar o transporte de calor para as capas inferiores do filme, desde a parede do evaporador para a superfície do filme. O projeto dos roletes influencia na hidráulica do filme, fazendo com que este apresentem as seguintes condições:

- Filme turbulento completamente homogeneizado sem gradientes de temperatura e de concentração;
- Filme descendente laminar com distribuição de velocidade semi-parabólica e com gradientes de temperatura e de concentração.

A modelagem matemática feita pelos autores descreve o processo de transferência de massa e de calor tanto no filme formado pelas moléculas condensadas no condensador, quanto no filme descendente no evaporador, a transferência de massa no

espaço da destilação e a influência do efeito dos roletes deslizantes nas variáveis de saída do processo e na eficiência da separação. Os parâmetros das equações de massa de energia são os mesmos descritos nos trabalhos dos autores em 1997, acrescentando no modelo o efeito dos espirros no filme destilado. Para a simulação, foi considerado o sistema binário dietilhexilftalato - dietilhexilsebacato (EHP-EHS) e foram considerados constantes, o coeficiente de difusão, a condutividade térmica e o calor específico. Os resultados conseguidos da simulação permitiram concluir que:

- A temperatura na superfície do filme no regime turbulento é mais alta e igual à temperatura da parede do evaporador. Por este motivo, o grau de evaporação é consideravelmente mais alto. No regime laminar existe um gradiente de temperatura do filme o que faz com que a temperatura na superfície do filme seja mais baixa e a velocidade de evaporação diminua, quando comparada com o regime turbulento. Em ambos os regimes, a temperatura na superfície do filme aumenta ao longo do comprimento do evaporador;
- A espessura do filme diminui consideravelmente em ambos os regimes, mas esta diminuição é mais acelerada no regime turbulento como resultado da evaporação e a baixa viscosidade do filme;
- A composição do componente mais volátil na superfície do filme líquido que evapora diminui consideravelmente no regime turbulento;
- Ambos os fenômenos de re-evaporação e espirros diminuem a eficiência da separação;
- A velocidade da destilação no regime turbulento é muito maior do que no regime laminar à mesma temperatura da superfície de evaporação.

Batistella et al. (2002) consideraram a mesma modelagem desenvolvida para os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo registrada no trabalho de 1996, junto com a modelagem definida no trabalho de 2000, para realizar a simulação do processo de recuperação de tocoferol (vitamina E), a partir de óleo destilado de soja. O

tocoferol é recuperado na corrente de resíduo da destilação. A simulação realizada com o simulador DISMOL permitiu observar o grau de recuperação do tocoferol em função dos fatores que influenciam o desempenho dos destiladores moleculares como o fluxo de alimentação, o tempo de residência e a temperatura do processo. Entre as principais conclusões dos autores se encontram as seguintes:

- Para uma temperatura da destilação fixa, se o fluxo de alimentação é reduzido, a concentração de tocoferol aumenta na corrente de destilado, diminuindo, assim, o grau de recuperação deste componente. Por outro lado, se o fluxo de alimentação se mantém fixo, o aumento da temperatura de operação, aumenta a concentração de tocoferol do destilado;
- Para fluxos de alimentação baixos, o tempo de residência em ambos os equipamentos são altos e, ainda, os tempos de residência no destilador de filme é cem vezes maior do que o tempo de residência no destilador centrífugo, por isto, produtos que são muito sensíveis a longos tempos de exposição ao calor, devem ser destilados neste último;
- O processo de destilação molecular apresentou um alto potencial para ser usado na recuperação de vitaminas, a partir de óleos vegetais.

Xubin et al. (2005) realizaram a modelagem matemática e a simulação do processo de destilação molecular para o sistema binário EHP-EHS na presença de um gás inerte que exerce uma pressão sobre as moléculas que evaporam. O destilador usado foi um aquecido, com evaporador rodeado pelo condensador. Para a formulação da modelagem, foi considerada a transferência de calor e massa no líquido que evapora e na fase gasosa. Na fase líquida, são consideradas constantes, a condutividade, o calor específico e o coeficiente de difusão. Na fase vapor, o comportamento das moléculas é descrito pela equação de Bhanthnagar-Gross-Krook. A solução das equações é feita pelo método de diferenças finitas, e os resultados mais conclusivos foram:

- A temperatura na superfície do filme diminui na entrada do evaporador pela rápida evaporação e aumenta com a distância desde a entrada do mesmo pela diminuição da velocidade de evaporação;
- A concentração do componente mais volátil na fase líquida diminui durante a destilação. Também, a concentração do componente volátil no líquido diminui com a diminuição do fluxo de alimentação, a diminuição da pressão do gás inerte e o aumento da temperatura do evaporador;
- A velocidade de evaporação é fortemente influenciada pela temperatura do evaporador e pela pressão do gás inerte, de forma que um aumento na temperatura do evaporador, junto com a diminuição da pressão do gás inerte gera um aumento da velocidade de evaporação;
- Valores altos de velocidade de destilado podem ser obtidos para altos fluxos da alimentação e altas temperaturas no evaporador;
- Altas temperaturas de evaporação geram baixos valores do fator de separação;
- Altas pressões do gás inerte geram um leve aumento do fator de separação.

Sales e Gani (2005) apresentaram a modelagem e a simulação do processo de destilação molecular enfatizando a análise e o projeto do destilador com o fim de estabelecer as condições operacionais para obter uma alta eficiência na separação, um bom rendimento e a pureza desejada do produto. A modelagem de Kawala e Stephan (1989) foi tomada como ponto de partida, e foi introduzida na equação de cálculo da velocidade de evaporação, um fator para corrigir os efeitos da pressão de vácuo. A simulação é ilustrada para um sistema multicomponente (mistura farmacêutica), constituído por seis componentes sensíveis ao calor. Foi usado um destilador molecular aquecido com evaporador rodeado pelo condensador, e para a solução do sistema de equações diferenças parcial foi usado o método de diferenças finitas regressiva. Os resultados da simulação permitiram chegar a conclusões similares obtidas por Kawala e Stephan, no que se refere à temperatura da superfície do filme, velocidade de evaporação e concentração dos componentes mais voláteis no filme líquido que evapora.

Sales e Gani (2006) realizaram a modelagem matemática do processo, baseado na modelagem desenvolvida por Micov et al. (1997), desconsiderando os fenômenos de re- evaporação e espirros e introduzindo no modelo o fator de correção da pressão do vácuo e equações de propriedades físico-químicas (massa específica, calor específico, entalpia de evaporação, pressão de vapor, condutividade térmica e viscosidade) em função da temperatura do filme. A simulação foi ilustrada para dois casos de estudo: a purificação de uma mistura contendo glicerol, mono, di e triglicerídeos, e a recuperação de um produto farmacêutico, a partir de uma mistura de seis componentes. Os resultados principais da simulação permitiram concluir que as velocidades dos fluxos permaneceram constantes na entrada do evaporador, o que representou uma baixa velocidade de evaporação e uma alta espessura do filme. Por outro lado, na saída do evaporador, a temperatura do filme e a espessura permanecem constantes, enquanto a velocidade diminui lentamente.

II. 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

O objetivo deste capítulo foi apresentar os conceitos fundamentais relacionados à investigação do processo de destilação molecular de resíduos de petróleos, sendo dado maior ênfase aos seguintes:

- O resíduo de petróleo, a sua composição e características;
- A fenomenologia da separação molecular na interfase, líquido-gás;
- O comportamento da fase vapor, e a influência do livre percurso médio na eficiência da separação;
- A importância do projeto do destilador na eficiência da destilação;
- A técnica pseudo-componente.

Também, foram analisadas referências abordando com sucesso a aplicação da destilação molecular na separação de frações de petróleo e, finalmente, foram apresentadas

as referências relacionadas à simulação do processo de destilação molecular, em misturas binárias e multicomponentes.

CAPÍTULO III
DESTILAÇÃO MOLECULAR DE RESÍDUOS
DE PETRÓLEOS

III. 1 INTRODUÇÃO

Os métodos padronizados: ASTM D-2892 e ASTM D-5236 descrevem a destilação atmosférica para frações de petróleo com temperaturas de ebulição inferiores a 400°C no primeiro caso e a destilação a pressões reduzidas (50 – 0,1 mm Hg) de frações que evaporam a temperaturas atmosféricas equivalentes (TAE) entre 400°C e 565°C, respectivamente. Com os resultados destas destilações, pode-se construir a curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (curva PEV) dos petróleos e assim, obter informações importantes sobre o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado.

Na atualidade, os métodos de cromatografia gasosa ou destilação simulada (DS) são usados para fazer caracterizações do petróleo até temperaturas superiores a 565°C, e para estender a curva PEV, a partir dos resíduos de petróleo. Existem cinco métodos baseados na destilação simulada, que devem ser escolhidos de acordo com o tipo de amostra que será analisada: D-3710, D-5307 e D-2887, reconhecidos pela ASTM, e D-2887 estendido e HT-750, não reconhecidos pela ASTM, mas bastante utilizados na indústria do petróleo (ANDRADE e RADLER, 2005).

Nos Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), ambos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, em parceria com o órgão Financiador de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia (FINEP) e o Centro de Pesquisa CENPES/PETROBRAS, foi desenvolvida uma metodologia que usou a destilação molecular para a separação de produtos termicamente sensíveis (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1998). As conclusões deste trabalho permitiram observar o potencial do método para a análise de produtos de elevadas massas molares e sensíveis à temperatura. Trabalhos posteriores de Santos (2005), Sbaite et al. (2006) e Winter et al. (2007) permitiram desenvolver a metodologia da destilação molecular para fracionar resíduos pesados e ultrapesados de petróleos, e estender a curva PEV dos mesmos até temperaturas próximas a 700°C.

Neste capítulo, são apresentados os resultados de rendimento da destilação molecular, de dois resíduos 400°C+, obtidos da destilação atmosférica de dois petróleos brasileiros diferentes. A metodologia usada foi baseada na desenvolvida em Santos (2005). Também, são apresentados os ensaios preliminares para definir as melhores condições operacionais e os pontos de extensão da curva PEV, para ambos os petróleos estudados.

III.2 O DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

Uma configuração convencional de um destilador molecular de filme descendente se observa com detalhe na figura III.1. As partes principais do equipamento consistem de um cilindro evaporador e de um cilíndrico condensador. A figura III.1 corresponde ao destilador molecular série KDL 5, da UIC- Gmbh Company, pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP, e usado para realizar o fracionamento dos resíduos de petróleos estudados. A diferença em relação aos destiladores moleculares convencionais, o KDL 5 apresenta o condensador rodeado do evaporador, o que corresponde a uma configuração côncava (a evaporação ocorre desde a superfície interna do evaporador, para a superfície externa do condensador) (XUBIN et al., 2005). Também é dotado de um sistema de agitação constituído por roletes deslizantes “*wiper roller*”, cuja função principal consiste em homogeneizar o filme formado e facilitar a transferência de calor desde as capas interiores, em contato com a parede do evaporador, para a superfície do filme. O equipamento funciona com aquecimento na parede do evaporador, o que permite manter constante a temperatura na superfície interna do mesmo.

Na figura III.1 podem-se apreciar os elementos constituintes do destilador molecular KDL 5, que são listados a seguir.

- 1 –Motor de agitação;
- 2 –Roleta distribuidor;
- 3 –Entrada da alimentação;
- 4 –Condensador;

- 5 –Filme descendente;
- 6 –Parede do evaporador;
- 7 –Saída do resíduo;
- 8 –Saída do destilado;
- 9 –Fonte de vácuo.

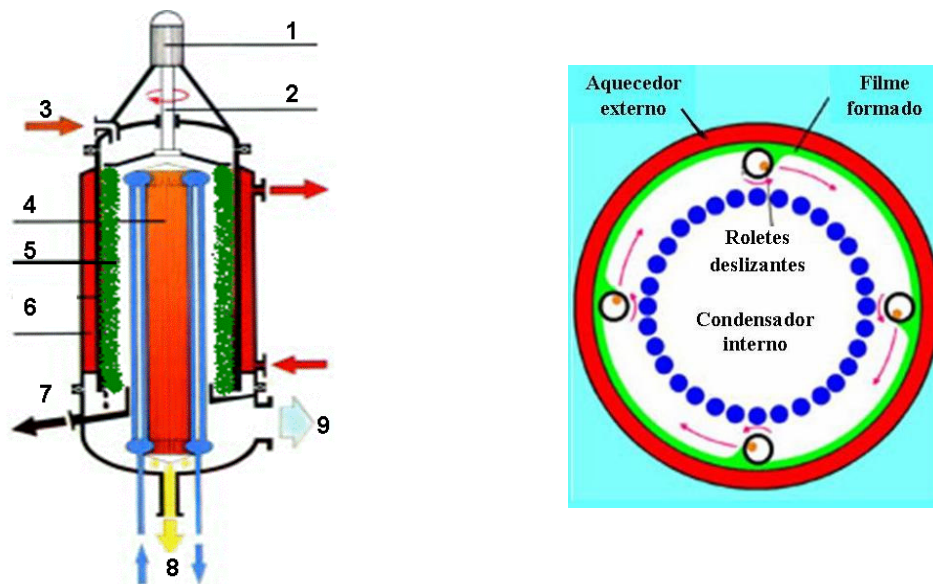


Figura III.1. Configuração interna e vista frontal do destilador molecular de filme descendente.

Fonte: [CATÁLOGO](#) UIC GmbH, 2009

Algumas dimensões gerais do evaporador da figura III.1. são descritas, a seguir:

- Área da superfície de evaporação; 0,083 m²
- Comprimento do evaporador; 0,310 m
- Distância entre as superfícies de evaporação e condensação; 0,022 m
- Pressão de vácuo; 0,1 Pa
- Raio interno do evaporador; 0,042 m
- Raio interno do condensador; 0,020 m

- Temperatura máxima de evaporação; 350 °C
- Taxa de alimentação típica. 0,4 a 1,7 l/h

A característica principal de um destilador de filme descendente é a formação da camada líquida destilante com ajuda das pás de agitação, a força gravitacional, e no caso do destilador KDL-5, dos rolos deslizantes. Por ser a destilação molecular governada por um fenômeno de superfície, é necessário que esta camada seja muito fina para garantir a máxima área superficial por unidade de volume do destilado e favorecer a transferência de calor no filme, desde as camadas interiores para a superfície de evaporação. Também, a camada deve ser renovada mecanicamente para garantir a eficiência do processo.

III.2.1 Metodologia de operação no destilador molecular de filme descendente.

O destilador molecular opera de forma contínua e em regime estacionário, uma vez que, são estabelecidas as condições da destilação. Durante o processo são geradas duas correntes, a de destilados e o resíduo da destilação molecular. As etapas do processo de destilação podem ser divididas como segue:

- **Etapla de alimentação:** através de uma bomba de engrenagem, com uma vazão pré-estabelecida, é alimentada a amostra (que é mantida em um recipiente com aquecimento), sobre um prato de distribuição giratório. O recipiente que contém a amostra deve estar à temperatura da alimentação. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador, que se encontra também a uma temperatura pré-estabelecida (temperatura da destilação). Através da força gravitacional, o material a ser destilado flui descendente, e o sistema de agitação redistribui a amostra uniformemente e constantemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior (figura III.2).
- **Etapla de condicionamento do vácuo:** O alto vácuo (0,1 Pa) atingido pelo destilador de filme é conseguido através de duas bombas. Em um primeiro estágio se realiza o vácuo primário, até uma pressão de 10 Pa, utilizando

uma bomba mecânica. O vácuo final até uma pressão de 0,1 Pa é feito por uma bomba de difusão de Langmuir. Para capturar as moléculas que vaporizam durante o processo e que podem ser arrastadas pelo sistema de vácuo, se dispõe de um dispositivo de "*trap*" que usa nitrogênio líquido para resfriar e condensar as moléculas em um tubo coletor auxiliar.

- **Etapas de formação do filme descendente:** O filme descendente é formado como resultado da distribuição da amostra sobre a superfície interna do evaporador.
- **Etapas de vaporização-condensação:** Com o filme formado, e cumprindo com as condições necessárias da destilação (alto vácuo, espessura muito fina do filme e o espaço adequado da destilação), a vaporização dos componentes voláteis às condições da destilação é iniciada, desde as camadas interiores do filme para a superfície do mesmo. Uma vez formadas, as moléculas do vapor migram no espaço da destilação até a superfície de condensação, para formar o líquido condensado.
- **Etapas de coleta:** Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o resíduo da destilação são conduzidos separadamente aos recipientes coletores. Não há necessidade de quebrar o vácuo para realizar a coleta dos produtos a cada temperatura do evaporador utilizada. Os cilindros coletores estão agrupados em dois carrosséis onde cada um deles consiste de seis cilindros que podem ser posicionados e podem ser movidos pelo operador sem interromper o processo de destilação (figura III.3). Todo o sistema, inclusive os carrosséis, opera sob alto vácuo. Entre cinco e seis cortes podem ser obtidos em diferentes temperaturas do evaporador em um mesmo ciclo de destilação, mantendo a rotação do agitador, a taxa de alimentação, o vácuo e as temperaturas de aquecimento secundárias constantes, como a temperatura do condensador e a temperatura do conduto de saída do resíduo.



Figura III.2. Foto do evaporador e o condensador do destilador molecular de filme descendente.



Figura III.3. Foto do conduto de vácuo e dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente.

Fonte: SANTOS, 2005

III.3 ENSAIOS PRELIMINARES PARA A DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

III.3.1 Ensaios de validação do processo.

Com o objetivo de se familiarizar com o funcionamento do equipamento e para verificar o desempenho do mesmo realizou-se a destilação molecular do Lubrificante “B” (nome fantasia), fornecido pelo CENPES/PETROBRAS, no intervalo de temperatura da destilação de 120°C a 210°C. Um número de quatro ensaios foram feitos, mantendo constantes a vazão de alimentação, a temperatura do condensador, a agitação, o tempo da coleta e as temperaturas das linhas de saída de destilado e do resíduo da destilação molecular. A pressão no sistema foi mantida constante também em um valor de 0,1 Pa. As variáveis respostas foram o rendimento de destilado e a porcentagem de resíduo do lubrificante, medidos em porcentagens em massa e calculados segundo a relação a seguir:

$$\% \text{ Rendimento destilado} = \frac{\text{massa destilado obtido}}{(\text{massa destilado obtido} + \text{massa resíduo obtido})} * 100 \quad (\text{III.1})$$

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{\text{massa resíduo obtido}}{(\text{massa destilado obtido} + \text{massa resíduo obtido})} * 100 \quad (\text{III.2})$$

As condições de operação junto com os rendimentos do lubrificante obtidos são mostrados na tabela III.1. Pode-se observar que conforme a temperatura da destilação aumenta os rendimentos de destilado do lubrificante também aumentam, para uma vazão de alimentação constante.

Tabela III.1. Rendimentos do Lubrificante “B” obtidos da destilação molecular.

Condições operacionais	Pressão de vácuo	0,1 Pa	
	Temperatura da alimentação	80°C	
	Vazão da alimentação	0,5 l/h	
	Temperatura do condensador	60°C	
	Temperatura da linha de destilado	60°C	
	Temperatura da linha de resíduo	90°C	
	Agitação do evaporador	250 rpm	
	Tempo da coleta	10 min	
Amostra	Lubrificante “B”		
Resultados			
Ensaio No.	Temperatura destilação °C	% Rendimento destilado	% Resíduo
1	120	6,04	93,96
2	150	31,13	68,87
3	180	78,51	21,49
4	210	92,96	7,04

III.3.2 Ensaios para a determinação das condições de operação

Com o objetivo de determinar as melhores condições de operação que permitiram obter um maior rendimento de destilado dos resíduos estudados, foi feito um estudo estatístico prévio sobre a influência das variáveis operacionais de entrada mais importantes do processo no rendimento de destilado produzido. Para isto, ensaios de

destilação molecular foram realizados, os quais foram definidos a partir de um planejamento de dois níveis do tipo fatorial completo com 3 pontos centrais, onde as variáveis de entrada para a análise foram a temperatura da alimentação, a vazão da alimentação, e temperatura da destilação. Como variável resposta foi considerado o rendimento de destilado. Variáveis operacionais de entrada como a agitação, a temperatura do condensador e as temperaturas das linhas de destilado e de resíduo não foram consideradas no planejamento, pois, as conclusões do trabalho de Santos (2005) sobre destilação molecular de lubrificantes e de resíduos pesados de petróleo indicaram que estas não exercem um efeito significativo sobre o rendimento de destilado. O estudo foi feito com o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma (nome fantasia), e os intervalos de variação das variáveis foram: (60°C a 100°C) para a temperatura da alimentação, (125°C a 330°C) para a temperatura do evaporador e (0,47 l/h a 1,68 l/h) para a vazão de alimentação.

A seguir, a tabela III.2 apresenta as condições da destilação molecular para a sequência de 11 ensaios realizados sob o planejamento $2^3 + 3$ pontos centrais:

Tabela III.2. Condições dos ensaios realizados no estudo estatístico inicial e resultados dos rendimentos de destilado obtidos.

Condições operacionais	Pressão vácuo 0,1 Pa	Temperatura condensador 80°C - 90°C	Temperatura linha destilado 80°C - 90°C	Temperatura linha resíduo 100°C - 150°C	Agitação evaporador 350 rpm	Tempo coleta 10 min.
Amostra Resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma						
Ensaio No.	Temperatura alimentação (°C)^a	Temperatura destilação (°C)^a	Vazão alimentação (l/h)^a	% Rendimento de destilado		
1	60(-1)	125(-1)	0,47(-1)	7,79		
2	100(+1)	125(-1)	0,47(-1)	4,31		
3	60(-1)	330(+1)	0,47(-1)	69,81		
4	100(+1)	330(+1)	0,47(-1)	61,35		
5	60(-1)	125(-1)	1,68(+1)	2,49		
6	100(+1)	125(-1)	1,68(+1)	0,950		
7	60(-1)	330(+1)	1,68(+1)	51,76		
8	100(+1)	330(+1)	1,68(+1)	54,17		
9	80(0)	221,5(0)	1,07(0)	30,56		
10	80(0)	221,5(0)	1,07(0)	30,53		
11	80(0)	221,5(0)	1,07(0)	28,83		

^a Os números entre parênteses correspondem aos níveis da variável no planejamento experimental

Para a análise dos efeitos das variáveis de entrada sobre o rendimento de destilado os resultados registrados da tabela III.2 foram introduzidos no software STATISTICA 7.0 (2004).

A figura III.4, constitui o gráfico de Pareto gerado pelo *software*, o que permite visualizar de uma forma rápida a influência das variáveis operacionais sobre a variável de interesse. As barras horizontais representam o valor do “*teste t*”, ou a resultante da divisão entre o valor dos efeitos sobre o valor do erro puro para cada variável. No gráfico, também se observa uma linha tracejada com o valor do “*p-valor*”, que representa a probabilidade de erro envolvida ao aceitarmos o valor observado como válido, portanto, está relacionado com o nível de confiança introduzido pelo usuário, para fazer os cálculos envolvidos na análise estatística. É por esta razão que em um planejamento confiável, o valor do “*p-valor*” deve ser o menor possível (BARROS et al., 2007). Neste trabalho, os cálculos foram realizados considerando um valor de $p\text{-valor} = 0,05$, o que indica que é permitida uma probabilidade máxima de 5% de que a relação entre as variáveis observadas seja devida ao acaso.

Observa-se no gráfico de Pareto mostrado na figura III.4 que o efeito da variável temperatura da destilação (3) ultrapassa a linha tracejada do “*p-valor*”, indicando, portanto, uma alta influência sobre o rendimento do destilado. Em segundo lugar, se encontra a vazão de alimentação (2), que também exerce uma influência significativa sobre o rendimento de destilado, embora, esta influência seja bem menor que aquela que exerce a temperatura da destilação. Também, o efeito combinado destas duas variáveis (2)-(3) influencia significativamente no rendimento de destilado.

No gráfico de Pareto, efeitos com valor do *teste t* abaixo da linha vermelha tracejada não são significativos. A barra horizontal do efeito combinado da temperatura da alimentação e da vazão de alimentação (1)-(2) esta sobre o limite da linha do “*p-valor*”. Por este motivo, o efeito de interação destas duas variáveis é pequeno quando comparado com o efeito individual da vazão de alimentação. Finalmente, se observa que as barras horizontais do efeito da temperatura da alimentação (1) e sua interação com a temperatura

da destilação (1)-(3) estão abaixo da linha tracejada, indicando, assim, que o rendimento de destilado não é influenciado por qualquer mudança no valor desta variável e, portanto, ensaios posteriores de destilação molecular podem ser realizados mantendo constante durante o processo a temperatura da alimentação.

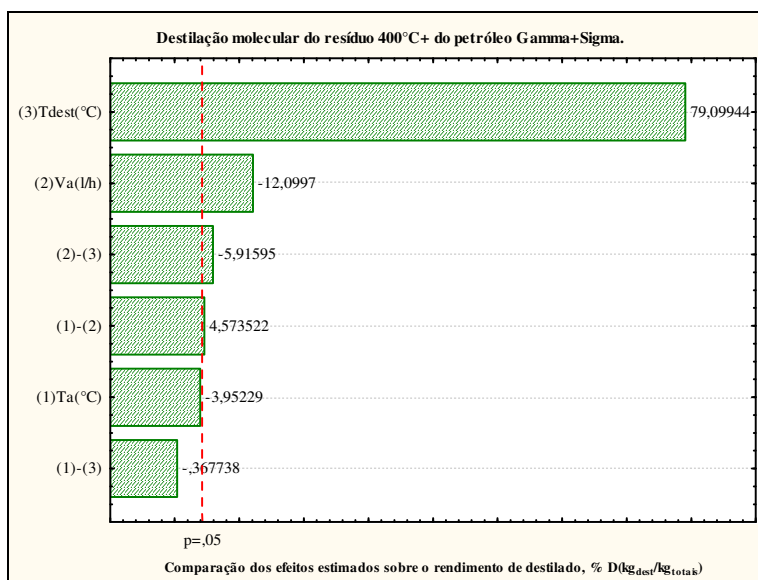


Figura III.4. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura da destilação sobre o rendimento de destilado, referente à destilação molecular do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.

Considerando os resultados anteriores, um estudo estatístico aprofundado, baseado em uma nova série de ensaios foi realizado a fim de definir uma expressão estatística que represente a influência da temperatura da destilação e da vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado produzido. Como no caso anterior, o número dos ensaios foi definido a partir de um planejamento fatorial completo com 3 pontos centrais, onde as variáveis de entrada foram a temperatura da destilação e a vazão de alimentação. Neste caso, os intervalos de variação das variáveis foram (130°C a 320°C) para a temperatura do evaporador e (0,50 l/h a 1,00 l/h) para a vazão de alimentação.

Na tabela III.3 são registradas as condições operacionais dos 7 ensaios realizados sob o planejamento $2^2 + 3$ pontos centrais e os resultados obtidos.

Utilizar um planejamento fatorial completo, com dois fatores implica na formulação de um modelo estatístico da forma: $\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2$, onde $\hat{y}$ é a variável dependente ou a variável resposta, x_1 e x_2 são as variáveis independentes, b_0 é o coeficiente da média de todos os efeitos, b_1 e b_2 são os coeficientes dos fatores individuais e b_{12} é o coeficiente de interação entre os fatores 1 e 2. Ao introduzir os resultados da tabela III.3, no software STATISTICA 7.0 puderam ser gerados os valores dos coeficientes de ajuste do modelo experimental, e os valores dos efeitos das variáveis temperatura de destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado. A tabela III.4 gerada pelo software registra estes dados.

Tabela III.3. Condições dos ensaios realizados no estudo estatístico aprofundado e resultados dos rendimentos de destilado obtidos.

Condições operacionais	Pressão vácuo	0,1 Pa	
	Temperatura alimentação	80°C	
	Temperatura condensador	80°C - 90°C	
	Temperatura linha destilado	80°C - 90°C	
	Temperatura linha resíduo	100°C – 150°C	
	Agitação evaporador	350 rpm	
	Tempo coleta	10 min	
Amostra	Resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma		
Resultados			
Ensaio No.	Temperatura destilação (°C) ^a	Vazão alimentação (l/h) ^a	% Rendimento destilado
1	130(-1)	0,50(-1)	6,87
2	320(+1)	0,50(-1)	50,72
3	130(-1)	1,00(+1)	3,25
4	320(+1)	1,00(+1)	57,03
5	225(0)	0,75(0)	30,58
6	225(0)	0,75(0)	31,10
7	225(0)	0,75(0)	32,21

^a Os números entre parênteses correspondem aos níveis da variável no planejamento experimental.

Tabela III.4. Efeitos das variáveis temperatura de destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado.

Fator	Efeitos estimados sobre o rendimento de destilado					
	Efeitos	Erro padrão	p	-95%	+95%	Coefficientes
Valor médio	31,14091	0,29858	0,00009	29,85620	32,14091	31,14091
(2) Va(l/h)	-8,47250	0,70023	0,00676	-11,48530	-4,23625	-4,23625
(3) Tdest (°C)	55,38750	0,70023	0,00016	52,37470	27,69375	27,69375
Interação (2) – (3)	-4,14250	0,70023	0,02740	-7,15530	-2,07125	-2,07125

Na primeira coluna da tabela III.4, são registrados os valores dos efeitos de cada uma das variáveis em estudo sobre o rendimento de destilado e o valor médio dos efeitos; a segunda coluna mostra o erro padrão envolvido no cálculo dos efeitos; na coluna "p" são registrados os valores do "*p-valor*" dos efeitos das variáveis para um intervalo de confiança de 95%, e na última coluna da tabela são registrados os coeficientes de ajuste do modelo estatístico.

Os resultados indicam que todos os efeitos das variáveis sobre o rendimento de destilado são significativos por ter valores de "p" inferiores a 0,05. Pode-se observar na coluna dos efeitos que um aumento no valor da vazão de alimentação, do nível inferior (-1) para o nível superior (+1) constitui em uma diminuição do rendimento de destilado de 8,47%, no caso da temperatura, quando esta aumenta de seu nível inferior para o nível superior. O rendimento de destilado aumenta em 55,39%, e o efeito combinado das duas variáveis gera uma diminuição no rendimento de destilado de 4,14%.

O modelo experimental, com as variáveis em seus níveis decodificados definido a partir dos coeficientes gerados pelo STATISTICA 7.0 é representado na equação a seguir:

$$\%D = -29,130 + 0,306T_{dest} (°C) + 0,396V(l/h) - 3,34 \times 10^{-2} T_{dest} (°C)V(l/h) \quad (III.3)$$

O coeficiente de determinação do modelo representado pela equação III.3 tem um valor de $R^2 = 0,9916$, que foi calculado considerando todos os efeitos das variáveis.

Com este modelo pôde-se traçar a superfície de resposta para as condições do planejamento, como se observa na figura III.5. A partir do gráfico, foi possível verificar quais são as condições de operação, em função das variáveis estudadas, que permitiram obter o maior rendimento de destilado. Os eixos de coordenadas x e y mostram a variação das variáveis operacionais em forma codificada, onde os círculos marcados sobre o gráfico correspondem aos níveis máximos, central e mínimos das variáveis. No eixo x, o valor codificado (-1,0) corresponde à temperatura de 130°C, o (0,0) corresponde à temperatura de 225°C e (1,0) corresponde a 320°C. No eixo y, o valor codificado (-1,0) corresponde à vazão de 0,5 l/h, o ponto (0,0) representa a vazão de 0,75 l/h e o nível (1,0) constitui a vazão de 1,0 l/h. Ao lado direito do gráfico se encontram as respostas da variável rendimento de destilado (%D) representadas em barras coloridas, onde cada cor representa um valor de rendimento (de 0% rendimento a 70% rendimento).

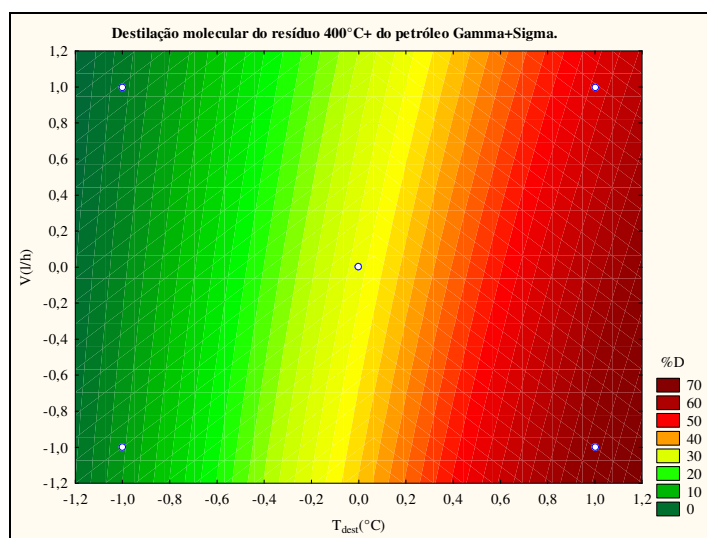


Figura III.5. Superfície de resposta que mostra a variação do rendimento de destilado em função da temperatura da destilação e a vazão de alimentação.

Uma análise na figura III.5 permitiu confirmar que o efeito da temperatura sobre o rendimento de destilado é mais significativo do que o efeito da vazão de destilado. Para obter altos rendimentos de destilado, as melhores condições de operação são aquelas onde a temperatura da destilação é alta e a vazão de alimentação é moderada ou baixa (canto inferior direita do gráfico). Com valores altos de vazão e com as temperaturas mais baixas se obtém os piores rendimentos de destilado no processo. Por outro lado, altos

valores de vazão, mesmo que a temperaturas elevadas tendem a diminuir também o rendimento. Finalmente, se a vazão de alimentação é fixada no valor intermediário, o aumento da temperatura de destilação gera um aumento no rendimento de destilado, atingindo o valor máximo para a temperatura mais alta. No entanto, se o valor da temperatura é fixado no ponto central, por exemplo, a variação do rendimento de destilado com a vazão de alimentação é bem pouca.

III.3.3 Avaliação numérica da qualidade do modelo estatístico

III.3.3.1 Análise de variância (ANOVA)

O método mais usado para avaliar numericamente a qualidade do ajuste dos modelos formulados é a Análise de Variância. Através desta análise é feito um exame dos resíduos deixados pelo ajuste, para poder avaliar a qualidade do mesmo. Os resultados dessa análise são agrupados na tabela ANOVA, que registra as seguintes informações, como observadas também na tabela III.5 na seqüência (BARROS et al., 2007):

- **p:** é o número de parâmetros do modelo;
- **n:** é o número total de experimentos realizados no planejamento;
- **m:** é o número de combinações de níveis diferentes na matriz de planejamento;
- **SQR:** é a soma quadrática da regressão, e representa o desvio da previsão feita em relação à média global, onde $\hat{y}_i$ é o valor da variável dependente predito pelo modelo e $\bar{y}$ é o valor médio experimental da variável dependente;

- **SQ_r :** é a soma quadrática dos resíduos e representa a diferença entre o valor experimental da variável dependente e o valor previsto pelo modelo. Num modelo bem ajustado esta diferença deve ser pequena;
- **SQ_{fa} :** representa a diferença entre os valores da variável dependente preditos pelo modelo e o valor médio da mesma variável obtido em cada combinação de níveis da matriz de planejamento. Um valor pequeno da falta de ajuste indica que as previsões estão em boa concordância com as observações;
- **SQ_{ep} :** é a diferença entre o valor experimental e o valor médio da variável dependente, obtida em cada combinação de níveis da matriz de planejamento. Representa a parte de variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue representar, porque constitui o próprio erro experimental introduzido de forma involuntária;
- **SQ_T :** obtém-se somando os valores da ($SQ_R + SQ_r$). Num modelo bem ajustado, o valor da soma quadrática total deve ser bem parecido com o valor da soma quadrática da regressão, já que neste caso, a contribuição ao valor total devido à soma quadrática do resíduo é pequena, garantindo assim uma alta qualidade do ajuste;
- **% de variação explicada:** é uma medida do valor máximo que o modelo poderia explicar;
- **% de variação explicável:** é a medida do valor máximo que o modelo deveria explicar se não existisse falta de ajuste;
- **Coefficiente de determinação do modelo, R^2 :** equivale à razão SQ_R/SQ_T , e com este índice se pode medir a qualidade do ajuste. Se um modelo é bem

ajustado a $SQ_R \cong SQ_T$ portanto $R^2 \cong 1$, assim, quanto mais perto de um estiver R^2 , melhor o modelo.

Tabela III.5. Resultados que devem ser registrados na tabela ANOVA.

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$Gl_R = p-1$	$MQ_R = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$Gl_r = n-p$	$MQ_r = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}$
Falta de ajuste	$SQ_{fa} = \sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$Gl_{fa} = m-p$	$MQ_{fa} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m-p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2$	$Gl_{ep} = n-m$	$MQ_{ep} = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-m}$
Total	$SQ_T = \sum (y_i - \bar{y})^2$	$Gl_T = n-1$	
% Variação explicada	$\frac{SQ_R}{SQ_T} * 100$		
% Variação explicável	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} * 100$		
Coefficiente de determinação do modelo	$R^2 = SQ_R/SQ_T$		

Fonte: BARROS et al., 2007 p.231.

Com a ajuda do software STATISTICA 7.0 foi realizada a análise de variância do modelo gerado para o rendimento de destilado, em função das variáveis operacionais, temperatura da destilação e a vazão de alimentação. Os resultados são registrados na tabela III.6 a seguir.

Tabela III.6. Análise de variância do modelo estatístico de variação do rendimento de destilado com a temperatura da destilação e a vazão de alimentação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	6313,44	3	2104,48
Resíduos	53,51	3	7,64
Falta de ajuste	51,55	1	10,31
Erro puro	1,96	2	0,98
Total	6366,95	6	
% Variação explicada	99,16%		
% Variação explicável	99,67%		
Coefficiente de determinação	0,9916		

Os resultados mostrados na tabela ANOVA do modelo permitem avaliar este como bem ajustado, por apresentar um coeficiente de determinação próximo de 1, e uma alta porcentagem de variação explicada com respeito à porcentagem de variação explicável.

III.3.3.2 O teste F

O método é utilizado para avaliar a significância estatística do modelo formulado. Este indica que quando não há relação entre as variáveis independentes e a variável dependente ou de interesse pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F, da forma: $(MQ_R / MQ_r) \approx F_{p-1, n-p}$. Por outro lado, se $(MQ_R / MQ_r) > F_{p-1, n-p}$, tem-se evidência estatística para acreditar numa relação linear entre as variáveis independentes e a dependente, e quanto maior o valor de MQ_R/MQ_r com respeito ao valor do $F_{p-1, n-p}$, melhor. Considera-se que a razão MQ_R/MQ_r deve ser pelo menos 10 vezes maior do que o valor do $F_{p-1, n-p}$, para o modelo ser considerado como útil para fins de previsão (BARROS et al., 2007). Assim, para verificar o teste F, deve-se comparar o valor calculado de MQ_R/MQ_r com o valor tabelado de $F_{p-1, n-p}$, no nível de confiança desejado.

No caso do modelo de rendimento de destilado, a análise do teste F gerou os resultados, a seguir:

$$F_{calculado} = \frac{2104,48}{7,64} = 275,28$$

$F_{tabelado} = F_{4-1, 7-4} = F_{3,3} = 9,28$ Lido no nível de 95% de confiança, Tabela A.4, p.397 em Barros et al. (2007).

Observa-se que, para o modelo gerado, o valor do F calculado supera em mais de 10 vezes o valor do F tabelado, pelo que se conclui que a relação entre as variáveis

estabelecida nele é a indicada, podendo-se garantir desta forma, que o modelo apresenta uma alta significância estatística.

De acordo com a análise dos efeitos das variáveis operacionais temperatura de destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, e considerando a tendência dos resultados obtidos no gráfico de superfície de respostas, foram estabelecidas as condições de operação para gerar a curva de rendimento de destilado, dos resíduos em estudo, e para obter os pontos de extensão da curva PEV dos petróleos.

Foi escolhida assim a vazão intermediária de 0,747 l/h e cinco temperaturas de destilação, que por interesse do CENPES/PETROBRAS foram: 210°C, 230°C, 260°C, 290°C e 325°C, sendo esta última a máxima conseguida no equipamento. Com estas condições foi realizado o fracionamento dos resíduos atmosféricos Gamma+Sigma 400°C+ e Zeta 400°C+ via destilação molecular e foram estendidas as curvas PEV de ambos os petróleos.

III.4 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO A DESTILAR

Duas amostras de resíduos de dois petróleos pesados, fornecidas pelo CENPES/Petrobras foram submetidas à destilação molecular. Estas constituem os resíduos atmosféricos 400°C+ da destilação ASTM 2892, produzidos como resultado do fracionamento dos petróleos com nome fantasia, Gamma+Sigma (com 16,90 °API e 0,950 de densidade 20/4°C) e Zeta (com 25,60 °API e 0,897 de densidade 20/4°C).

Os resíduos foram caracterizados também pelo CENPES e suas propriedades físico-químicas são registrados na tabela III.7, a seguir.

Tabela III.7. Características físico-químicas gerais dos resíduos submetidos a destilação molecular.

Propriedade	Resíduo 400°C+		Método usado
	Gamma+Sigma	Zeta	
Densidade °API.	11,6	12,9	ASTM D 1298
Densidade a 20/4°C.	0,9851	0,9762	ASTM D 1298
Viscosidade cinemática a 100°C (mm²/s).	378,4	201,0	ASTM D 445
Análise de metais:			
Conteúdo de níquel (mg/kg).	17,0	30,0	ASTM D 4927B (raio-X)
Conteúdo de vanádio (mg/kg).	32,0	30,0	ASTM D 4927B (raio-X)
Conteúdo de ferro (mg/kg).	11,0	39,0	ASTM D 4927B (raio-X)
Conteúdo de cobre (mg/kg).	< 1,0	< 1,0	ASTM D 4927B (raio-X)
Conteúdo de chumbo (mg/kg).	< 10,0	< 10,0	ASTM D 4927B (raio-X)
Conteúdo de zinco (mg/kg).	< 2,0	< 2,0	ASTM D 4927B (raio-X)
Análise CHN:			
Carbono (% m/m).	87,38	86,0	Analizador elementar
Hidrogênio (% m/m).	11,46	11,2	Analizador elementar
Nitrogênio (% m/m).	0,62	1,0	Analizador elementar
Razão (H/C).	0,131	0,130	

Pode-se observar na tabela acima, que as densidades de ambos os resíduos aumentaram, em relação ao petróleo original, como consequência, as densidades °API diminuíram. Embora a diferença entre as densidades de ambos os resíduos é pouca, pode-se dizer que o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma apresenta características mais fortes dos aromáticos, por ter uma densidade maior e uma densidade °API menor do que o resíduo 400°C+ do petróleo Zeta (RIAZI, 2004).

Valores de viscosidades altos nas frações dos petróleos são o reflexo do aumento da temperatura de ebulição dos seus componentes constitutivos, também, este incremento está relacionado com a diminuição da densidade °API (RIAZI, 2004). Os dados da tabela III.7 mostram valores altos de viscosidades cinemáticas, que caracterizam os resíduos pesados de petróleo, e se são comparadas as viscosidades de ambos os resíduos, pode-se considerar que o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma possui componentes com temperaturas de ebulição muito mais altas do que o resíduo 400°C+ do petróleo Zeta, já que o valor de viscosidade deste último praticamente foi dobrado.

Com respeito ao conteúdo de metais em uma fração de petróleo, Riazi (2004) indicou que estes valores aumentam com o aumento da temperatura de ebulição da fração e

com a diminuição da densidade °API. A determinação destas quantidades é fundamental para avaliar a qualidade da fração a ser alimentada à unidade de craqueamento catalítico, já que estes metais (em especial o níquel, o vanádio, o ferro e o cobre) produzem um efeito negativo na atividade dos catalisadores do processo. Em geral, elementos metálicos são apresentados em frações pesadas dos resíduos de petróleo. Na tabela III.7 se observa que a quantidade de elementos metálicos no resíduo 400°C+ do petróleo Zeta supera grandemente a observada no resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, embora este último apresente uma densidade °API menor.

Informação sobre a qualidade de uma fração de petróleo pode ser definida também através da análise elementar, e em especial pela razão H/C. A razão H/C é uma análise comumente empregada para diferentes frações de petróleo, por permitir avaliar o grau de aromaticidade das mesmas, visando auxiliar na definição de suas futuras aplicações (SANTOS, 2005). Observa-se na Tabela III.7, que ambos os resíduos apresentam valores muito parecidos de composição de carbono, hidrogênio e nitrogênio, e enquanto à razão H/C, pode-se dizer que os resíduos são constituídos por cadeias de carbono complexas, uma vez que a razão H/C está entre 0,12 e 0,14, o que representa um alto grau de aromaticidade presente nessas amostras, associado a uma alta porcentagem de carbono em relação à porcentagem de hidrogênio.

III.5 RESULTADOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO

Com as condições da destilação definidas a partir dos planejamentos experimentais, foi realizada a destilação molecular dos resíduos atmosféricos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, e foram definidos os rendimentos de destilado e de resíduo da destilação molecular. Também, utilizando a correlação DESTMOL formulada por Santos (2005), foram determinados os pontos de extensão para a curva PEV de ambos os petróleos.

III.5.1 Rendimentos de destilado e de resíduo da destilação molecular

Para realizar a destilação molecular, dos resíduos de petróleo em estudo foram seguidas as seguintes etapas de procedimento no destilador molecular de filme descendente KDL 5:

- **Etapa 1 -Preparação da amostra:** A amostra foi pré-aquecida a 80°C na estufa para diminuir sua viscosidade, e para poder transferi-la até o tanque de alimentação com capacidade de 2 litros, onde foi mantida à temperatura de alimentação (80°C).
- **Etapa 2 -Estabelecimento do vácuo:** Foram ativadas as bombas mecânicas e de difusão para fazer o vácuo primário e final até 0,1 Pa. Simultaneamente, foi fornecido nitrogênio líquido ao sistema de "trap" para facilitar a condensação das moléculas arrastadas pelo sistema de vácuo.
- **Etapa 3 -Condicionamento das linhas de produtos:** Foi ativado o banho térmico para o condensador (80°C a 90°C) e para o conduto de saída do destilado (80°C a 90°C). Também foi acionado o sistema de aquecimento do conduto de saída de resíduo (100°C a 150°C).
- **Etapa 4 -Condicionamento da temperatura da destilação.** Para estabelecer a temperatura da destilação, o sistema de aquecimento ao evaporador foi ativado, e foi esperado o tempo necessário até o controlador indicar uma temperatura constante no sistema.
- **Etapa 5 -Alimentação da amostra.** O sistema de agitação do evaporador foi inicializado, e a amostra foi alimentada à vazão pré-estabelecida. Passado o tempo de formação do filme, e quando foram atingidas as condições para a destilação (5 a 8 minutos) foi realizada a coleta dos produtos durante um período de tempo de 10 minutos.
- **Etapa 6 -Coleta dos produtos.** Para cada temperatura da destilação foram coletados dois produtos, um de destilado e um de resíduo. Os tubos coletores foram pesados antes e depois da coleta para fazer o cálculo do rendimento.

Na tabela III.8 são apresentadas as condições da destilação molecular usadas para fracionar os resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, e os resultados de rendimento de destilado e de resíduo obtidos. Os perfis de variação do rendimento de destilado e de resíduo com a temperatura da destilação molecular, para ambos os resíduos destilados, são representados nas figuras III.6 e III.7

Tabela III.8. Condições de operação para a destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta e rendimentos obtidos no destilador molecular de filme descendente.

Condições operacionais	Vazão de alimentação.	0,747 l/h			
	Pressão vácuo	0,1 Pa			
	Temperatura alimentação	80°C			
	Temperatura condensador	80°C - 90°C			
	Temperatura linha destilado	80°C - 90°C			
	Temperatura linha resíduo	100°C – 150°C			
	Agitação evaporador	350 rpm			
	Tempo coleta	10 min			
Resultados					
Ensaio No.	Temperatura destilação (°C)	% Rendimento destilado.		% Resíduo.	
		Gamma+Sigma	Zeta	Gamma+Sigma	Zeta
1	210	32,70	35,59	67,30	64,41
2	230	38,10	42,40	61,90	57,60
3	260	46,14	51,20	53,86	48,80
4	290	52,47	56,74	47,53	43,25
5	325	58,89	64,37	41,11	35,63

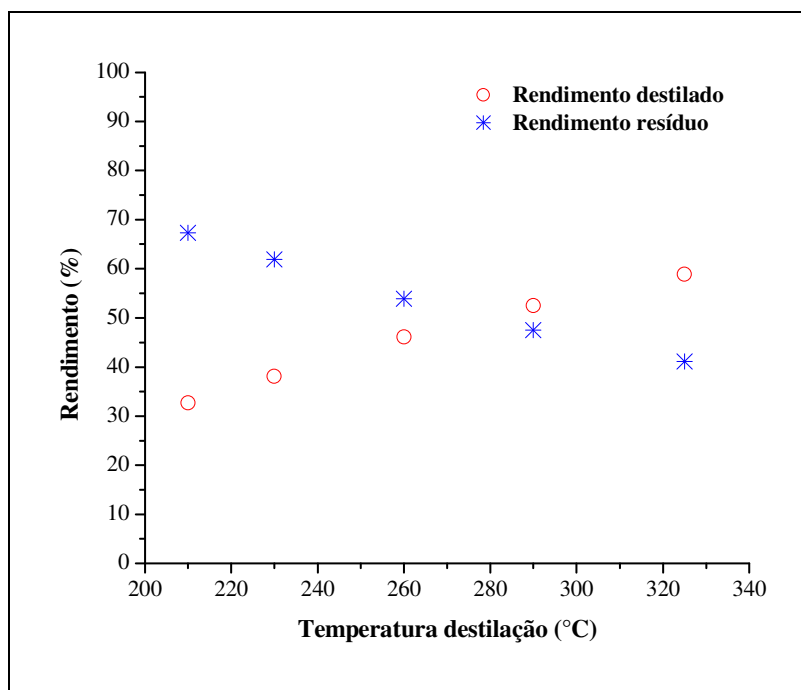


Figura III.6. Perfil de variação de rendimento dos produtos da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

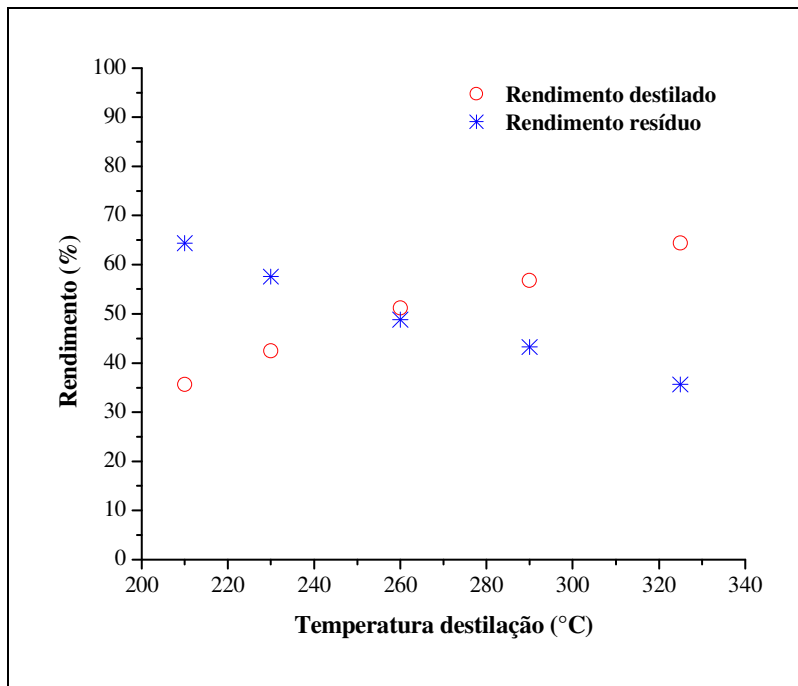


Figura III.7. Perfil de variação de rendimento dos produtos da destilação molecular do resíduo Zeta 400°C+.

Observa-se nas figuras III.6 e III.7 que para a vazão de alimentação utilizada, o rendimento de destilado aumenta conforme se aumenta a temperatura da destilação molecular. No que se refere ao rendimento do resíduo este diminui conforme se aumenta a temperatura da destilação. Isto significa que a corrente de destilado é cada vez mais enriquecida com os componentes mais voláteis da mistura e que evaporam às condições da destilação molecular, enquanto que na corrente de resíduos permanecem os componentes não evaporados às condições do processo. Os perfis de comportamento para ambos os resíduos destilados são similares, no entanto, no resíduo Zeta, os rendimentos de destilado são um pouco mais altos quando comparados com os rendimentos de destilado do resíduo Gamma+Sigma. Esta diferença indica que, para as mesmas condições de operação, o resíduo Zeta possui uma quantidade maior de componentes mais voláteis.

III.5.2 Construção e extensão da curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)

Grande parte das curvas PEVs dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta foram construídas pela divisão de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos do CENPES/PETROBRAS, usando os métodos convencionais de destilação, até a temperatura de 566°C, aproximadamente. As curvas são geradas a partir de dados de Temperaturas Atmosféricas Equivalentes, calculadas com a equação ASTM 1160 (equação II.1), e com os rendimentos das frações em porcentagem em volume ou em porcentagem em massa (usando os dados de densidade de cada fração) do petróleo.

Estas curvas constituíram os pontos de partida para dar continuidade às mesmas, e posteriormente, fazer a extensão até rendimentos superiores a 70% massa, usando a técnica de destilação molecular. Nas figuras III.8 e III.9 são representadas as curvas PEVs dos petróleos. Os eixos das figuras descrevem o rendimento em porcentagem em massa acumulada do petróleo versus o ponto de ebulição verdadeiro.

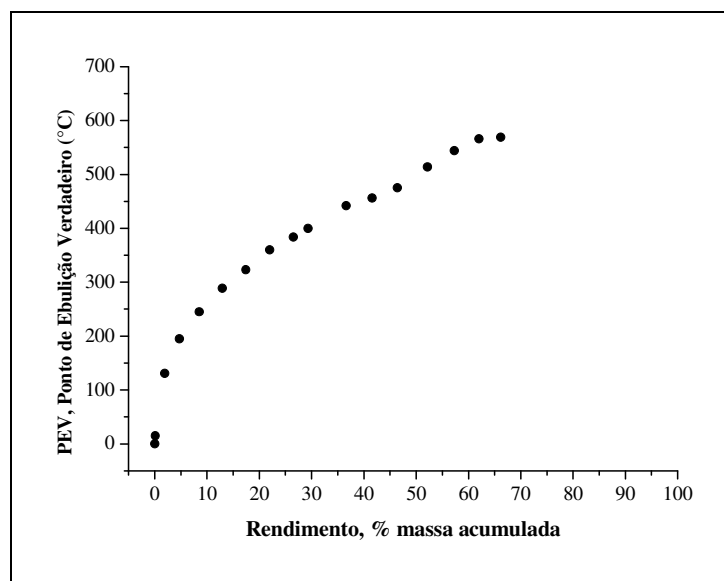


Figura III.8. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma.

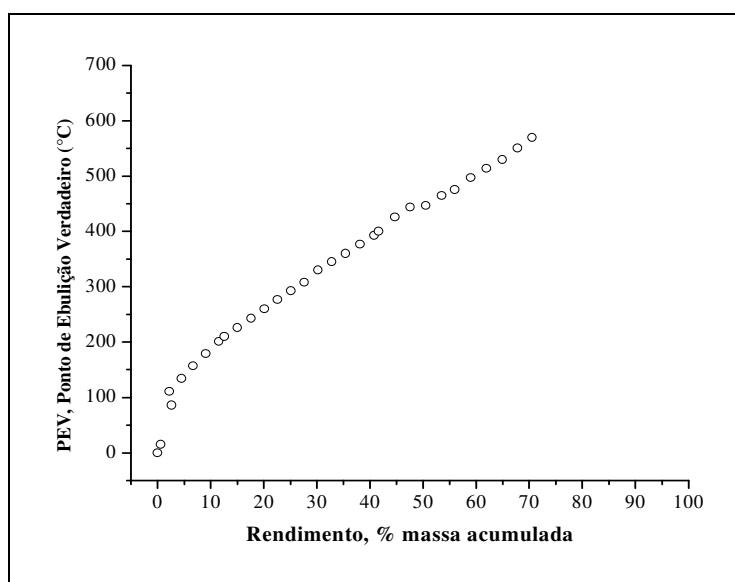


Figura III.9. Curva PEV do petróleo Zeta.

Fonte: Curvas construídas com os dados de rendimento fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS.

Os dados de rendimento do resíduo 400°C+ obtidos da destilação molecular serão acrescentados à curva PEV dos petróleos com o objetivo de dar continuidade à mesma. Para isto, devem ser realizados dois cálculos preliminares:

- O primeiro cálculo consiste em definir os valores equivalentes à pressão atmosférica, das temperaturas de destilação usadas no destilador molecular;
- O segundo cálculo consiste em calcular os rendimentos do resíduo com respeito ao rendimento geral do petróleo, reportado na curva PEV.

Cálculo dos pontos de ebulição verdadeiros das temperaturas da destilação molecular. No caso da destilação molecular, não existe atualmente uma equação padronizada que permita fazer a equivalência entre as temperaturas de destilação no vácuo e as temperaturas a pressão atmosférica. Se for usada a equação da ASTM 1160 para fazer este cálculo, se estaria introduzindo erro nos valores calculados, por ser uma equação formulada para processos convencionais de destilação a vácuo onde acontece o equilíbrio termodinâmico.

Sendo a destilação molecular um processo alternativo, que se caracteriza pela ausência do equilíbrio termodinâmico, o cálculo das temperaturas equivalentes à pressão atmosférica pela ASTM 1160 não é adequado. Assim, em Santos (2005) foi desenvolvida uma correlação específica que permite calcular as temperaturas atmosféricas equivalentes, ou seja, os pontos de ebulição verdadeiros dos componentes do petróleo (PEV), das temperaturas de operação no destilador molecular de filme descendente (TDM). Esta correlação é conhecida como a correlação DESTMOL (nomeada inicialmente como correlação FRAMOL em trabalhos de Santos, 2005). Embora a correlação DESTMOL não seja padronizada, conclui-se em Sbaite (2006), que a equação permite calcular com grande confiabilidade as temperaturas PEV e através dela dar continuidade à curva PEV dos petróleos.

A correlação DESTMOL é um polinômio de grau três representado na equação a seguir:

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

Onde PEV é o Ponto de Ebulição Verdadeiro em °C, e TDM é a temperatura de operação do destilador molecular em °C. A correlação foi desenvolvida experimentalmente e é válida a partir de temperaturas TDM superiores a 200 °C e pressão de vácuo de 0,1 Pa.

Na tabela III.9 são expostos os valores dos PEV das cinco temperaturas da destilação molecular usadas para a separação dos resíduos. Os valores dos PEV são obtidos com ambas as equações, a ASTM 1160 e a correlação DESTMOL. O que se espera com isto é comparar mais adiante o comportamento de ambas as curvas PEV estendidas, e avaliar o desempenho da correlação DESTMOL.

Tabela III.9. Pontos de ebulição verdadeiros (PEV) das temperaturas da destilação molecular (TDM) usadas no destilador molecular para separar os resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

TDM(°C)	PEV (°C)	PEV (°C)
	ASTM 1160	DESTMOL
210,00	576,28	537,10
230,00	602,32	553,90
260,00	640,38	583,68
290,00	677,30	619,55
325,00	719,00	670,00

Obtenção dos rendimentos dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta com respeito aos rendimentos gerais dos petróleos. Para calcular os rendimentos acumulados de cada um dos petróleos gerados a partir da destilação molecular dos seus resíduos 400°C+, será considerado o valor do último rendimento do petróleo definido na curva PEV até a temperatura equivalente de 400°C. No caso do petróleo Gamma+Sigma, este valor corresponde a **29,30 %** em massa acumulada e **41,60%** para o petróleo Zeta.

Se considerarmos que uma separação completa do petróleo implicaria a obtenção de um rendimento de 100%, a diferença entre o rendimento obtido pela destilação convencional e o máximo rendimento esperado seria equivalente ao rendimento que ainda falta por recuperar do petróleo, este valor equivale a 70,70%, para o petróleo Gamma+Sigma e 58,40% para o petróleo Zeta.

Os valores de 70,70% e 58,40% serão os valores de referência para fazer os cálculos dos rendimentos parciais e acumulados, a partir dos rendimentos obtidos da destilação molecular. Os valores de 70,70% e 58,40% representam os máximos rendimentos que podemos recuperar da destilação molecular dos resíduo 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, respectivamente, já que os 29,30% e 41,60% restantes de cada petróleo foram resgatados da destilação convencional.

Se estabelecermos uma relação linear entre o rendimento obtido para cada temperatura da destilação molecular e o rendimento máximo a obter do resíduo, constituiríamos a seguinte analogia para o rendimento de destilado obtido a 210°C (537,10°C) para o petróleo Gamma+Sigma, por exemplo:

$$\begin{array}{ll} 70,70\% \text{ massa} & \rightarrow 100\% \text{ de massa a recuperar no DM} \\ \text{?}\% \text{ de massa parcial recuperada com respeito ao } 70,70\% & \rightarrow 32,70\% \text{ massa recuperada no DM a } 210^{\circ}\text{C} \end{array}$$

Se for resolvida a analogia anterior, chegamos ao valor parcial de 23,12% de massa recuperada com respeito ao 70,70%. O valor parcial de 23,12% deve ser acrescentado ao valor de 29,30% (figura III.8) para obter o rendimento em % em massa acumulada até os 537,10 °C. Este rendimento acumulado corresponde a (29,30% + 23,12%) 52,42% massa acumulada. Da mesma forma, são realizados os cálculos de rendimentos acumulados para cada temperatura da destilação molecular, chegando aos valores listados na tabela III.10.

Tabela III.10. Rendimentos, em porcentagem em massa, parciais e acumulados calculados para os resíduos Gamma+Sigma e Zeta 400°C+ para cada temperatura da destilação molecular.

TDM(°C)	PEV (°C) ASTM 1160	PEV (°C) DESTMOL	Rendimento % massa parcial		Rendimento % massa acumulado	
			Gamma+Sigma	Zeta	Gamma+Sigma	Zeta
210,00	576,28	537,10	23,12	20,78	52,42	62,38
230,00	602,32	553,90	26,94	24,76	56,24	66,36
260,00	640,38	583,68	32,62	29,90	61,92	71,50
290,00	677,30	619,55	40,16	33,14	69,42	74,74
325,00	719,00	670,00	41,64	37,59	70,94	79,19

Curva PEV dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta estendidas com os dados de rendimento dos resíduos 400°C+ obtidos da destilação molecular. Com os dados de rendimento dos petróleos, obtidos da destilação convencional até os 400 °C, e com os dados de rendimento acumulado obtidos da destilação molecular dos resíduos 400°C+, as curvas PEV dos petróleos foram estendidas até as temperaturas próximas a 700°C. Nas figuras III.10 e III.11 são plotados os valores de rendimento em massa acumulados, considerando os valores dos PEV calculados com ambas as equações, ASTM 1160 e a correlação DESTMOL.

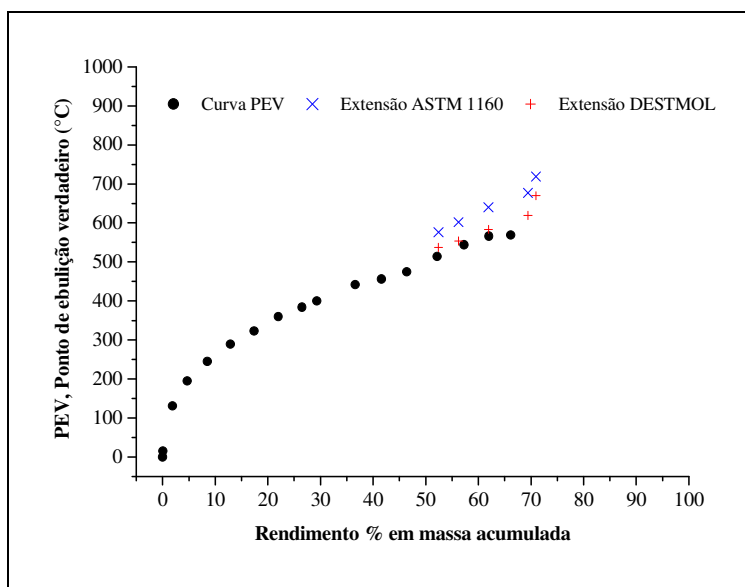


Figura III.10. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida através de rendimentos obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+.

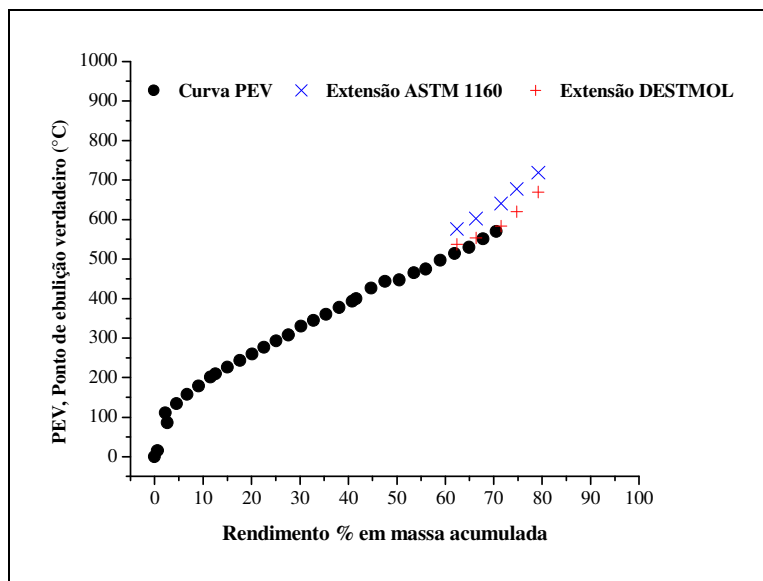


Figura III.11. Curva PEV do petróleo Zeta estendida através de rendimentos obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+.

Pode-se observar que, os pontos estendidos tanto com a correlação ASTM 1160 como pela correlação DESTMOL dão continuidade ao comportamento das curvas PEVs, porém, as curvas estendidas com a equação ASTM 1160 superestimam os valores já definidos pela curva PEV em todo o intervalo da extensão. Cabe aqui lembrar que os valores dos PEV das curvas PEVs no intervalo de 150°C a 566°C, já são definidos pela equação ASTM 1160. A comparação aqui feita simplesmente permite se confirmar que ao usar a equação ASTM 1160 para definir os PEV no processo de destilação molecular, se estão introduzindo erros nas estimativas, por ser a equação ASTM 1160 formulada para processos onde o equilíbrio de fases é predominante.

Os valores dos PEV definidos pela correlação DESTMOL se apresentam bem mais próximos das curvas PEVs, inclusive desde os pontos iniciais da superposição das curvas até o final da extensão.

Na tabela III.11 são comparados os ganhos em porcentagem em massa de destilado recuperado tanto pela destilação molecular como pela destilação convencional.

Observa-se que, para ambos os petróleos, as porcentagens de recuperação de destilados pela destilação molecular, superam as atingidas pela destilação convencional. Também, os rendimentos máximos alcançados pela destilação molecular são maiores, toda vez que a temperatura máxima no processo também é maior. Pode-se dizer, com estes resultados, que a destilação molecular para resíduos de petróleos, além de ser um método alternativo de caracterização que dá continuidade às curvas PEVs, promove também um maior aproveitamento dos resíduos.

Tabela III.11. Comparação entre os ganhos em porcentagem em massa de destilado recuperado pela destilação molecular e a destilação convencional.

Método de destilação	Intervalo de temperatura (°C)	Ganho (% massa)		Rendimento máximo atingido (% massa)		Temperatura máxima atingida. (PEV, °C)
		Gamma+Sigma	Zeta	Gamma+Sigma	Zeta	
Destilação convencional.	400 - 570	36,90	28,90	66,20	70,50	570
Destilação molecular	400 - 670	41,64	37,59	70,94	79,19	670

III.5.3 Comparação entre os pontos de extensão obtidos pela destilação molecular e os definidos pela destilação simulada

Uma alternativa de avaliação do comportamento da extensão das curvas PEVs para os petróleos estudados constitui a análise comparativa com a curva PEV gerada através do processo de destilação simulada (DS).

Nas figuras III.12 e III.13 são comparadas as curvas PEV dos petróleos obtidas pelo método convencional, os pontos de extensão das curvas PEVs definidos a partir da destilação simulada dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, (Dados fornecidos pelo CENPES/Petrobrás), e os pontos de extensão definidos pela destilação molecular. Também, nas figuras III.14 a III.18 são plotados os rendimentos dos produtos destilados (obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+, do petróleo Gamma+Sigma, para as cinco temperaturas da destilação 210°C, 230°C, 260°C, 290°C e

325°C), os quais foram definidos através da destilação simulada. Por fim, na tabela III.12 são registradas as temperaturas finais de ebulição dos produtos destilados definidas pela destilação molecular e pela destilação simulada.

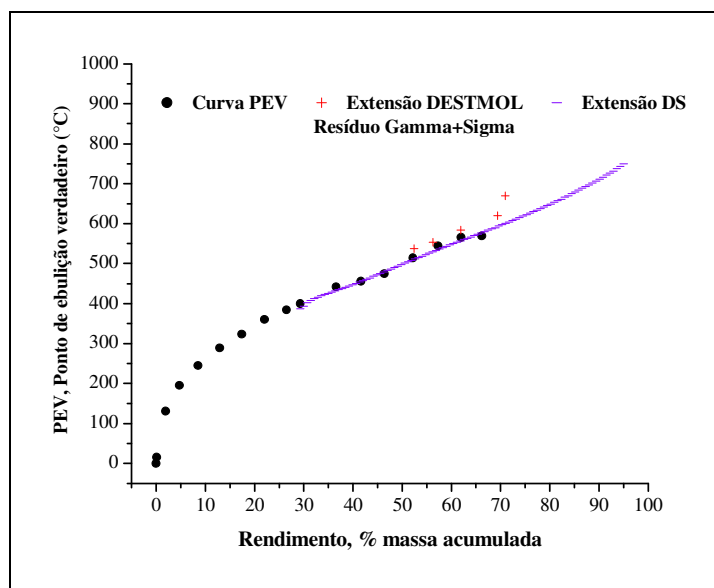


Figura III.12. Comparação entre os pontos de extensão definidos pela destilação molecular e pela destilação simulada para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

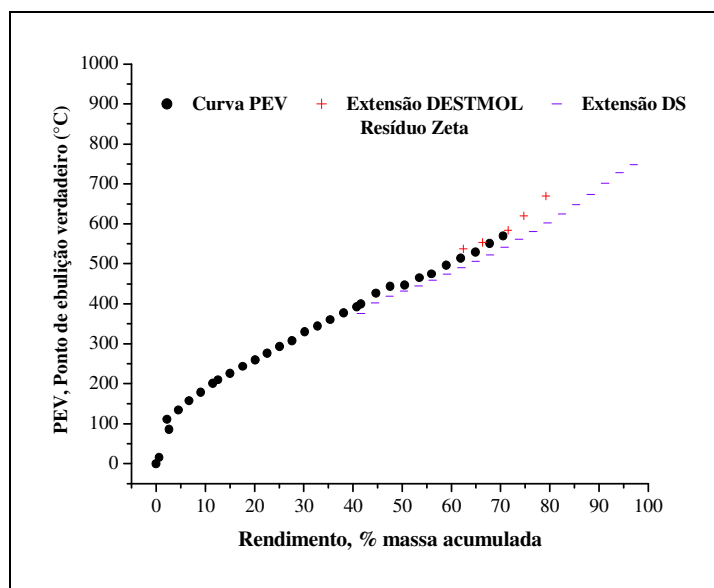


Figura III.13. Comparação entre os pontos de extensão definidos pela destilação molecular e pela destilação simulada para o resíduo Zeta 400°C+.

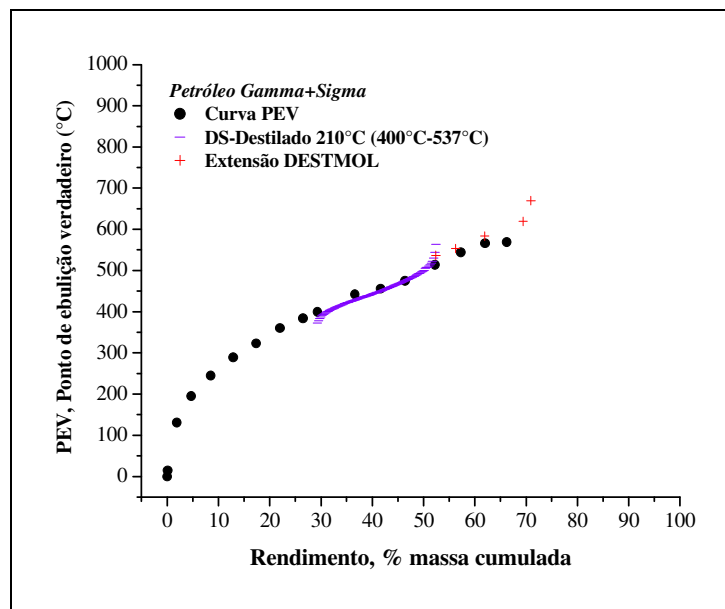


Figura III.14. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 210°C e os pontos de extensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.

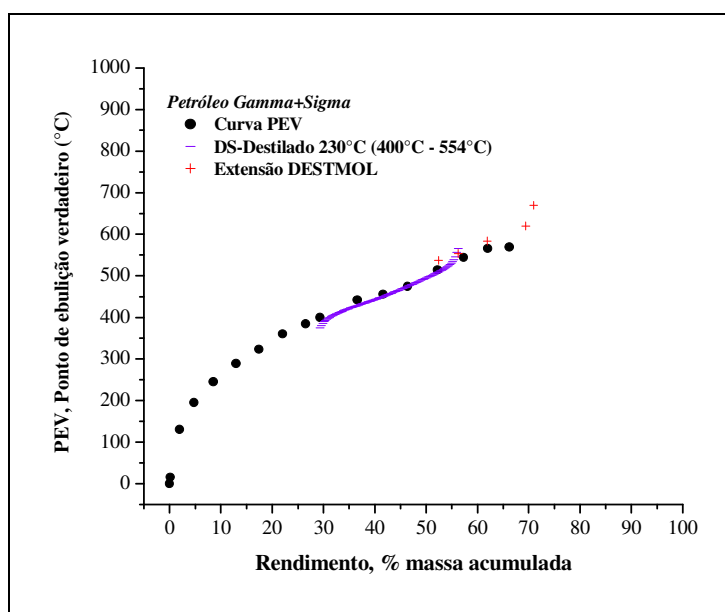


Figura III.15. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 230°C e os pontos de extensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.

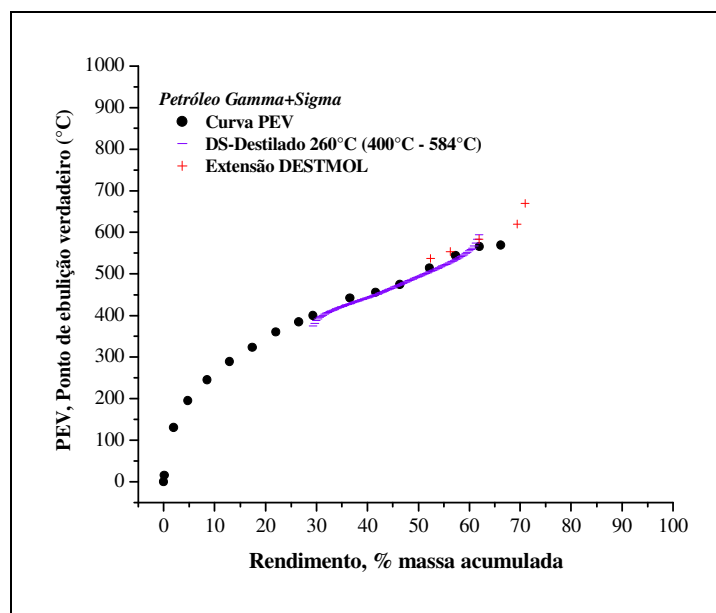


Figura III.16. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 260°C e os pontos de extensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.

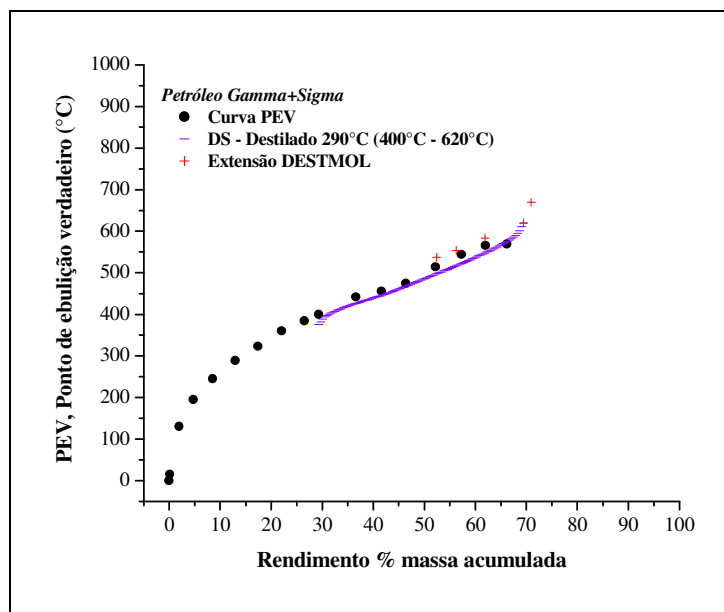


Figura III.17. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 290°C e os pontos de extensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.

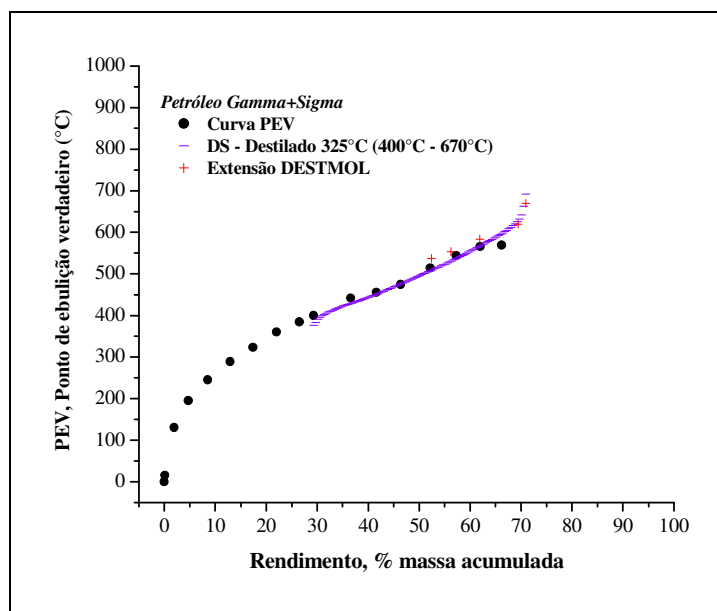


Figura III.18. Comparação entre as curvas PEV do petróleo, da destilação simulada do destilado 325°C e os pontos de extensão DESTMOL para o petróleo Gamma+Sigma.

Tabela III.12. Comparação entre as temperaturas finais de ebulição, dos produtos destilados definidas pela destilação molecular e simulada.

Destilado (TDM, °C)	Intervalo de temperatura da fração. (PEV, °C)	Temperatura final de ebulição DESTMOL (PEV, °C)	Temperatura final de ebulição DS (PEV, °C)
210	400 – 537,10	537,10	564.5
230	400 – 553,90	553,90	566.1
260	400 – 583,68	583,68	593.9
290	400 – 619,55	619,55	619.8
325	400 - 670	670	692.5

Nas figuras III.12 e III.13 pode-se observa que os rendimentos definidos pela destilação simulada são comparáveis aos rendimentos da curva PEV, para ambos os petróleos.

Pode-se verificar que, para os pontos de ebulição verdadeiros definidos com a correlação DESTMOL, os rendimentos de destilado são equivalentes ou próximos aos definidos pelos processos de destilação convencionais. Observa-se também que os pontos de extensão definidos pela destilação molecular fazem um melhor acompanhamento da

curva PEV em todo o intervalo da extensão, especialmente para o petróleo Zeta.

As figuras III.14 a III.18 mostram que, as curvas de rendimento de destilado acompanham o comportamento da curva PEV para todos os destilados obtidos, por outro lado, se observa que, os pontos finais de ebulição dos cortes definidos pela destilação simulada são bastante próximos das temperaturas da destilação molecular, calculadas com a correlação DESTMOL. Isto demonstra que, a correlação DESTMOL, consegue fazer uma ótima reprodução dos pontos de ebulição verdadeiros definidos pelos métodos convencionais, e que os pontos de extensão são representativos do petróleo. Na tabela III.12 se observa uma boa predição entre os pontos finais de ebulição definidos pela correlação DESTMOL e os definidos pela destilação simulada para cada produto destilado.

III.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Este capítulo apresentou uma descrição sucinta sobre o processo de destilação molecular, demonstrando conceitos relevantes sobre esta importante área dos processos de separação. Foram apresentadas as etapas da metodologia utilizada, para a realização dos ensaios de destilação molecular de dois resíduos atmosféricos de petróleo: o Gamma+Sigma 400°C+ e o Zeta 400°C+.

Através da análise estatística, usando planejamentos completos foram definidas as melhores condições de operação para obter o máximo rendimento de destilado da destilação molecular.

Com a metodologia já implementada em Santos (2005) foi feita a extensão da curva PEV dos petróleos estudados. Com os rendimentos obtidos, as curvas puderam ser estendidas até temperaturas próximas a 700°C.

Através da comparação entre as curvas PEVs estendidas pela destilação molecular e as estendidas pela metodologia da destilação simulada (DS), pôde-se reafirmar

a robustez da correlação DESTMOL (SANTOS, 2005), para prever os pontos de ebulição verdadeiros usados no processo de destilação molecular.

Os dez cortes de destilado e os dez resíduos obtidos como resultado da destilação molecular serviram, posteriormente, para realizar a caracterização físico-química dos resíduos dos petróleos em estudo (Capítulo IV).

CAPITULO IV
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS
CORTES DE DESTILADO DE RESÍDUO DA
DESTILAÇÃO MOLECULAR

IV.1 INTRODUÇÃO

A caracterização físico-química detalhada de cortes pesados de petróleo é sempre uma difícil tarefa, devido à grande complexidade dos cortes e às limitações das técnicas analíticas. Cortes, com temperaturas de ebulição altas estão constituídos de um número significativo de isômeros e compostos orgânicos que, incrementam drasticamente sua temperatura de ebulição. Estes cortes apresentam um amplo leque de polaridades, e podem conter moléculas parafínicas, naftênicas, aromáticas e heteroátomos. Moléculas que por sua alta polaridade tendem a ser imiscíveis o que, dificulta sua análise, já que na maioria das técnicas analíticas, estes componentes devem ser dissolvidos em solventes orgânicos para serem identificados.

Técnicas como a cromatografia gasosa, utilizada com bastante sucesso para a caracterização de frações leves, estão limitadas para análise de cortes pesados, devido à grande quantidade de componentes presentes, que impedem a obtenção de resultados com um alto grau de definição. Algumas técnicas fornecem também informações sobre a estrutura média das moléculas constitutivas destes cortes, mas estas, não podem ser consideradas como representativas de toda a variedade de estruturas presentes. Em geral a composição estrutural dos cortes pesados do petróleo representa de 20% a 45% em massa, do total do petróleo, no entanto, a identificação exata destas estruturas ainda são desconhecidas.

IV.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO

O procedimento de caracterização das frações pesadas de petróleo pode ser dividido em três etapas:

- **Etapa de fracionamento preparativo:** consiste na separação do corte em partes menores (sub-frações), de acordo com suas características comuns, para facilitar sua caracterização através dos métodos cromatográficos e espectroscópicos.
- **Etapa de caracterização física e química global:** esta etapa fornece informação sobre as propriedades físicas do corte (densidade, viscosidade) e a composição elementar (porcentagem de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre).
- **Etapa de caracterização química:** dependendo do tipo de informação desejada, esta etapa pode ser subdividida em caracterização química, propriamente dita e caracterização coloidal. A caracterização química fornece informação sobre a composição química e os grupos funcionais das macromoléculas, por outro lado, a caracterização coloidal é interessante porque permite observar o estado de dispersão das entidades asfálticas, tanto no solvente orgânico usado como no próprio óleo cru. Um dos parâmetros coloidais requeridos é a massa molar média.

Na tabela IV.1, são agrupados alguns métodos analíticos de acordo com a etapa de caracterização onde são usados. De acordo com a distribuição dos métodos da tabela IV.1, a destilação molecular poderia estar agrupada na etapa de fracionamento preparativo, já que através dela podemos fracionar os cortes pesados de petróleo, definir as temperaturas de ebulição dos cortes e estender a curva PEV.

A caracterização físico-química dos cortes de petróleo, através dos métodos listados na tabela IV.1 é de fundamental importância para definir parâmetros e propriedades termodinâmicas como pressão de vapor, entalpia de vaporização, condutividade térmica, volume molar, pressão e temperatura crítica entre outras. Estas propriedades são formuladas em função de propriedades básicas, como densidade, viscosidade, massa molar e temperatura média de ebulição, pela facilidade de medição em um laboratório de análises ou de processos.

Como parte desta tese, foram realizadas as determinações de propriedades físicas e químicas dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma +Sigma e Zeta, e dos cortes de destilado e resíduos obtidos da destilação molecular destes resíduos. As propriedades que foram determinadas nos Laboratórios LDPS e LOPCA da FEQ e no Laboratório de Físico-Química de Soluções de Polímeros e Surfatantes do IQ, ambos da UNICAMP constituem: a massa molar, a densidade e a viscosidade. As propriedades correspondentes à etapa de fracionamento preparativo e caracterização química da tabela IV.1 foram fornecidas pelo Laboratório de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos do CENPES/Petrobrás.

Tabela IV.1. Métodos de análise físico-químicos usados para a caracterização de cortes pesados de petróleo.

Procedimento de caracterização	Método	Informação fornecida
Fracionamento preparativo	Ponto de Ebulição Verdadeiro	Temperaturas de ebulição dos cortes até 540°C (ASTM D 2892 e D5236).
	Destilação simulada.	Definição precisa das temperaturas de ebulição dos cortes (ASTM D2887), e extensão da curva PEV (ASTM D6352, HT-750).
Caracterização física e química global	Massa específica (ASTM D7042 e ASTM D70)	Massa específica e densidade dos cortes e dos resíduos.
	Viscosidade (ASTM D7042 e Reômetro)	Viscosidade dinâmica e cinemática dos cortes e dos resíduos.
	Composição elementar CHN	Composição dos elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre.
Caracterização química.	Pirólisis – Cromatografia Gasosa- Espectrometria de massa (Py-GC;MS).	Composição geral do corte.
	Análise SARA	Composição de componentes saturados, aromáticos, resinas polares e asfêneos (preditas desde IR).
	Análise SAP	Composição de componentes saturados, aromáticos, e resinas polares (preditas desde HPLC).
	Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC).	Grupos funcionais (de hidrocarbonetos poliaromáticos).
	Ressonância Magnética Nuclear ¹³C (NMR)	Informação estrutural e quantificação de carbonos.

Tabela IV.1. Métodos de análise físico-químicos usado para a caracterização de cortes pesados de petróleo.

Procedimento de caracterização	Método	Informação fornecida
Caracterização química.	Espectroscopia IR.	Grupos funcionais (CHn, OH, NH, CO) de produtos pesados como asfalténos.
	Espectroscopia de Foto-elétron de Raios X (XPS).	
	Raios X de estrutura fina entendida (EXAFS).	Funcionalidade química do enxofre, nitrogênio e elementos metálicos.
	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES).	
Caracterização coloidal.	Osmometria de Pressão de Vapor (VPO).	Massa molar média dos cortes.
	Cromatografia Exclusiva por Tamanho (SEC).	Distribuição do volume molecular.
	Espectrometria de Massa (MS).	Massa molar de produtos pesados, especialmente asfalténos.

IV.3 VISCOSIDADE DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

A viscosidade absoluta ou dinâmica é uma propriedade da matéria que caracteriza a fluidez de um fluido. É representada pelo símbolo grego μ , com unidades no sistema internacional em Pa.s. A razão entre a viscosidade absoluta e a massa específica constitui a viscosidade cinemática, representada como: $\nu = \mu/\rho$, em m²/s. A viscosidade depende de diferentes parâmetros tais como o esforço mecânico, o tempo, assim como da temperatura e outras condições ambientais.

Através da reologia podemos diferenciar os materiais como Newtonianos e não-Newtonianos. Os materiais de tipo Newtoniano se caracterizam por ter uma viscosidade que depende da temperatura, mas é independente da taxa de cisalhamento, pelo contrário, a viscosidade dos materiais de tipo não-Newtonianos depende da taxa de cisalhamento. Para muitos materiais não-Newtonianos, a viscosidade diminui com o incremento da taxa de cisalhamento, o qual confere ao material a característica de pseudo-plástico (THERMO SCIENTIFIC, 2007b).

Geralmente, os valores de viscosidade cinemática são reportados as temperaturas padrões de 38°C (100°F) e 99°C (210°F) em unidades de cSt, no entanto, são usadas também as condições de temperatura 40°C (104°F), 50°C (122°F) e 60°C (140°F) para registrar o valor desta propriedade para frações de petróleo (RIAZI, 2004).

Como parte do desenvolvimento desta tese, o método da norma, ASTM D - 7042 (2004) e a análise reológica através do reômetro, foram usados para determinar as viscosidades dos cortes de destilado e dos resíduos da destilação molecular, dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

IV.3.1 Viscosidades dos cortes de destilado

O método ASTM D-7042 (ASTM D-7042, 2004) foi usado para a determinação das viscosidades dos cortes de destilado obtidos da destilação molecular. Os ensaios foram realizados no viscosímetro Stabinger SVM 3000 da marca Anton Paar, mostrado na figura IV.1. O equipamento é constituído de dois sistemas de medição, como se observa na figura IV.2: o primeiro, formado por um par de cilindros concêntricos rotacionais coaxiais, que medem a viscosidade dinâmica da amostra, e o segundo, formado por um sistema de oscilação na forma de um tubo em "U", através do qual é medida a massa específica da amostra.

Durante o ensaio, a amostra líquida é colocada na célula de medição, que é termostatzada, através de um sistema Peltier que gira a uma velocidade constante.

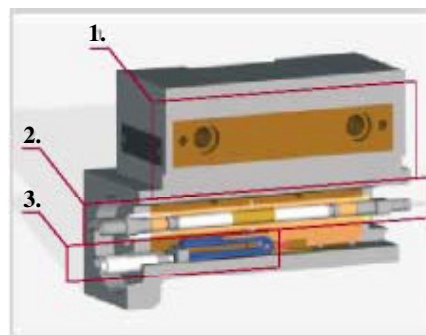
A viscosidade dinâmica da amostra é determinada nesta célula, a partir do equilíbrio entre a velocidade rotacional no cilindro interno que, está sob a influência do esforço de cisalhamento da amostra, e de uma corrente eddy produzida pelo campo magnético de rotação.

Seguidamente, a amostra passa pela outra célula, também termostatizada, onde é determinada a massa específica à temperatura do ensaio. Através da divisão do valor da viscosidade dinâmica, pelo valor da massa específica é calculada a viscosidade cinemática da amostra (ADÃO et al., 2005). Duas medições de viscosidade para cada temperatura do ensaio foram realizadas com o objetivo de calcular o valor médio das medições.

Na tabela IV.2 são registrados os dados de viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 60 °C, e as densidades API, determinadas pelo método ASTM D 1298 (2005), (fornecidas pelo CENPES/Petrobrás) para os cortes de destilado da destilação molecular dos resíduos estudados.



Figura IV.1. Viscosímetro Stabinger SVM 3000 usado para determinação das viscosidades dos cortes de destilado.



- 1 -Elemento *peltier*;
- 2 -Célula de viscosidade;
- 3 -Célula de massa específica.

Figura IV.2. Sistema de medição completo.

Fonte: ADÃO et al., 2005, p 2.

A alta viscosidade e a polaridade dos cortes pesados de petróleo estão relacionadas com a presença de macroestruturas características das resinas e dos asfaltenos (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007). Na tabela IV.2, pode-se observar que a viscosidade dos cortes de destilados aumenta com o aumento da temperatura da destilação molecular, indicando desta forma, que durante o fracionamento do resíduo, através deste processo, é conseguida uma diminuição da quantidade de resinas e de asfaltenos nos cortes de menor

temperatura da destilação. Portanto, é pertinente pensar, que a maior concentração destes componentes seja apresentada nos resíduos da destilação molecular, graças ao poder de separação desta técnica.

Tabela IV.2. Valores de viscosidades dinâmicas e cinemáticas a 60°C dos cortes de destilado da destilação molecular.

Corte de destilado		Petróleo	Viscosidade dinâmica (mPa.s)	Viscosidade cinemática. (mm ² /s)	Densidade °API*
PEV (°C)	TDM (°C)				
400 - 537	210	Gamma+Sigma	129,58	139,64	17,20
400 - 554	230		168,52	181,23	16,30
400 - 584	260		240,50	258,00	16,00
400 - 620	290		329,06	352,43	15,70
400 - 670	325		497,84	531,32	15,30
400 - 537	210	Zeta	55,10	60,50	19,50
400 - 554	230		73,12	80,04	19,20
400 - 584	260		98,45	107,32	18,40
400 - 620	290		138,11	150,00	17,90
400 - 670	325		244,88	264,02	17,10

*Valores fornecidos pelo CENPES/Petrobrás.

Ao comparar as viscosidades dos cortes de ambos os petróleos, pode-se apreciar que os valores mais altos são apresentados para os cortes de destilado do petróleo Gamma+Sigma. Ao lembrar que a viscosidade aumenta com a diminuição da densidade API da fração (RIAZI, 2004), estes resultados podem ser justificados, já que as densidades API dos cortes de destilado do petróleo Gamma+Sigma são menores do que as densidades API dos cortes de destilado do petróleo Zeta, como se observa na Tabela IV.2.

IV.3.2 Viscosidades dos resíduos da destilação molecular

Para determinar as viscosidades dos resíduos obtidos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, foi usado o reômetro HAAKE RheoStress 6000, da marca Thermo Scientific, pertencente aos Laboratórios LDPS e LOPCA da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). A unidade de medição é como apresentada na figura IV.3:

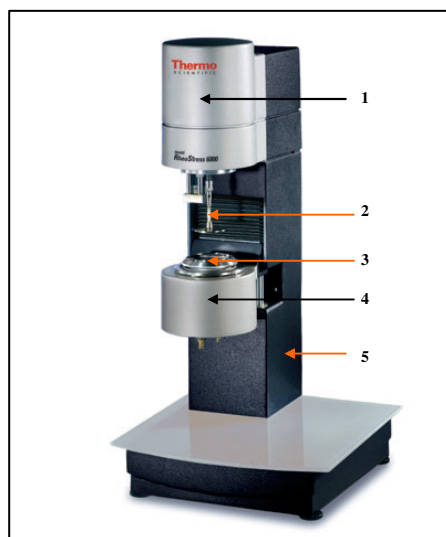


Figura IV.3. Reômetro HAAKE RheoStress 6000, para medições das viscosidades dos resíduos da destilação molecular.

Fonte: THERMO SCIENTIFIC, 2007a p.3

1 -Suporte de medição fixo constituído por: Motor para a rotação, Sistema de amortecimento de ar, Controlador de temperatura, Medidor da força normal; **2** -Sensor de placa (rotor); **3** -Placa mãe; **4** - Controlador de temperatura; **5** -Controlador elétrico.

O reômetro é constituído de um sensor placa-placa. O equipamento está projetado para fazer medições de deflexão da amostra quando uma força (torque) é aplicada. Opera num amplo intervalo de taxas de cisalhamento, e em especial, é adequado para medições a baixas taxas de cisalhamento e altas viscosidades, como as apresentadas nas frações e cortes pesados de petróleo.

Para os ensaios de resíduos de petróleos foi usado o sistema de sensor placa-placa PP35, que está constituído do rotor, com especificação PP35H e a placa mãe, com especificação MP35. Entre as placas, se manteve uma distância de 1 mm, e foi usado um volume de amostra de 1 mL.

Todas as funções do equipamento foram estabelecidas e controladas através do software RheoWin 3 (versão 1.0), que opera com elementos de trabalho (*Job Elements*), com funções específicas, as que permitem definir a metodologia da análise, a partir de uma sequência de passos estabelecidos pelo usuário.

As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre 100°C e 150°C, e taxa de cisalhamento no intervalo de 0,00 s⁻¹ até 150,00 s⁻¹. Este intervalo de taxa de cisalhamento foi escolhido após uma análise previa do comportamento reológico de cada resíduo. Pôde-se observar que, para taxas superiores aos 150,00 s⁻¹, a maioria dos resíduos apresentou variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, (especificamente comportamento Pseudo-plástico) enquanto para taxas inferiores a 150,00 s⁻¹, a viscosidade se manteve constante (comportamento Newtoniano). Em geral, para materiais altamente viscosos, é recomendado realizar determinações a baixos valores de taxa de cisalhamento, para garantir resultados mais confiáveis (REOTERM, 2009). Com fins de determinação da viscosidade destas amostras, na região de viscosidade linear, decidiu-se fazer as análises na faixa acima indicada.

Metodologia experimental 1. A seguir, são descritas as etapas do procedimento experimental estabelecido para as análises:

- Etapa 1: Estabelecimento da temperatura do ensaio. Foi estabelecida a temperatura do ensaio através do elemento de trabalho *Temperature setting* do RheoWin 3. Esta temperatura foi mantida constante, com desvio máximo de $\pm 0,20^{\circ}\text{C}$. Também, a taxa de cisalhamento foi mantida constante em zero (0,00) s⁻¹.
- Etapa 2. Fundição da amostra. Após as placas atingirem a temperatura do ensaio, foi colocada a amostra de resíduo a ser analisada. Devido às características físicas das amostras, as quais eram sólidas à temperatura ambiente, foi necessário esperar um tempo de 30 minutos aproximadamente, para atingir ao ponto de fluidez requerido para iniciar a medição.
- Etapa 3. Homogeneização da amostra à temperatura do ensaio. Nesta etapa, a temperatura foi mantida constante, enquanto a taxa de cisalhamento foi de 5 s⁻¹, durante um tempo de 600 segundos. Este procedimento permitiu uma distribuição homogênea do calor na amostra e por tanto uma temperatura uniforme.

- Etapa 4. Variação da taxa de cisalhamento a temperatura constante. Durante esta etapa de processo, a taxa de cisalhamento foi aumentada continuamente, a temperatura constante, desde 0,00 s⁻¹ até 150,00 s⁻¹ no máximo. Para isto, foi usado o elemento de trabalho *CS/CR-Rotation Ramp* do RheoWin 3.
- Etapa 5. Regressão. Para a determinação do valor de viscosidade à temperatura do teste, o elemento de trabalho *Regression* do RheoWin 3 fez o ajuste dos dados gerados de tensão versus taxa de cisalhamento, usando a equação de Newton (equação IV.1). Um total de 50 dados de tensão de cisalhamento e viscosidade, versus a taxa de cisalhamento foram gerados para determinar a viscosidade do resíduo.

$$\tau = \eta \gamma \quad (IV.1)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento em Pa, η é a viscosidade dinâmica em Pa.s e γ é a taxa de cisalhamento em s⁻¹

Na tabela IV.3 são apresentados os valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, às condições das análises:

Tabela IV.3. Valores de viscosidade dos resíduos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

Resíduo	PEV Resíduo (°C)	TDM (°C)	Temperatura do ensaio (K)	Intervalo de taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Viscosidade dinâmica (Pa.s)	Coefficiente de determinação R
Gamma+Sigma 400°C+	537°C+	210	373,15	0,00 – 150,00	4,460	0,9999
	554°C+	230			8,691	0,9998
	584°C+	260			22,520	0,9940
	620°C+	290	423,15	0,00 – 30,00	83,610	0,9970
	670°C+	325		0,00 – 10,00	2,527	0,9999
Zeta 400°C+	537°C+	210	373,15	0,00 – 150,00	4,142	0,9999
	554°C+	230			13,510	0,9992
	584°C+	260			42,110	0,9985
	620°C+	290	423,15	0,00 – 10,00	2,335	0,9989
	670°C+	325			9,585	0,9995

Como se observa na tabela, os resultados de viscosidade indicam que esta propriedade aumenta com o aumento da temperatura da destilação molecular, para ambos os resíduos. Também, os resultados mostram que os resíduos da destilação molecular do petróleo Zeta são mais viscosos, que os resíduos do petróleo Gamma+Sigma. Vemos que a uma condição específica, por exemplo, a 423,15 K a viscosidade do resíduo à TDM 325 °C do petróleo Zeta é quase quatro vezes maior à viscosidade do resíduo à TDM 325 °C do petróleo Gamma+Sigma. Estes resultados são conformes com o esperado. Na seção IV.3.1 se observou que os cortes de destilados do petróleo Zeta apresentaram uma menor concentração dos componentes de alta massa molar como resinas e asfaltenos. É natural portanto, que estes componentes formem parte dos resíduos da destilação, como foi o apresentado.

IV.3.3 Desenvolvimento de uma correlação para o cálculo da viscosidade em função da temperatura de resíduos de petróleo

Na modelagem matemática do processo de destilação molecular, a temperatura da superfície do filme, e a concentração dos componentes da corrente de destilado são definidos em termos de várias propriedades em função da temperatura como: a viscosidade, a densidade, o calor específico e a condutividade (ZUÑIGA et al., 2009a). Amin e Beg (1993) formularam uma equação experimental para calcular a viscosidade cinemática em função da temperatura de vários resíduos 455°C+ de petróleos árabes:

$$\eta = A \exp(B / T) \quad (IV.2)$$

Onde η é a viscosidade cinemática e T é a temperatura do resíduo em K. A e B são parâmetros que os autores relacionaram com propriedades características das frações de petróleo como a temperatura média de ebulição (*50% boling point*), a densidade API, o fator de caracterização de Watson (*UOP characterization factor*) e a massa molar. Os parâmetros A e B são formulados como segue:

$$A = P_1 + P_2 \exp(-P_3 B) \quad (IV.3)$$

$$B = -P_4 + P_5Tb - P_6Tb^2 \quad (IV.4)$$

Onde Tb é a temperatura média de ebulição em K, P₁ a P₆ são parâmetros cujos valores são específicos para os resíduos 455°C+ estudados pelos autores.

Com o objetivo de desenvolver uma equação, que permita calcular a viscosidade em função da temperatura, na simulação do processo de destilação molecular, foi analisado o comportamento reológico de quatro resíduos de petróleos. Os dois em estudo desta tese, e mais dois de petróleos diferentes: o resíduo 380°C+ do petróleo Sigma e o resíduo 460°C+ do petróleo Delta.

Com estes resultados, foram redefinidos os parâmetros P₁ a P₆ das equações (IV.3) e (IV.4) para o caso particular destes resíduos, através de um ajuste da equação (IV.2).

Os ensaios foram realizados, no reômetro HAAKE RheoStress 6000, com o sensor placa-placa PP35.

A medição dos valores de viscosidade foi feita desde a temperatura máxima (temperatura inicial da análise) para a temperatura mínima (temperatura final da análise).

A temperatura máxima da análise foi definida para cada resíduo a través de ensaios prévios, onde se avaliou a resistência à degradação térmica da amostra à temperatura do ensaio. Desta forma, puderam se definir valores de temperatura máximos de 210°C para o resíduo Delta 460°C+, 200°C para os resíduos Gamma+Sigma e Zeta 400°C+, e 180°C para o resíduo Sigma 380°C+.

Foi considerada como a temperatura mínima, aquela na que a amostra permaneceu totalmente fundida. Esta foi escolhida para cada resíduo através de ensaios prévios, definindo-se valores de temperatura mínimos de 80°C para o resíduo Sigma 380°C+, e 100°C para os resíduos Gamma+Sigma 400°C+ e Delta 460°C+.

Metodologia experimental 2. A seguir, são descritas as etapas estabelecidas para a geração dos valores de viscosidades usados para o ajuste da equação (IV.2):

- Etapa 1: Estabelecimento da temperatura inicial da análise. Durante esta etapa, foi programado o equipamento para atingir a temperatura máxima da análise, com um desvio máximo de $\pm 0,20^{\circ}\text{C}$. Este desvio foi estabelecido através do elemento de trabalho *Temperatura setting* do RheoWin 3. Enquanto as placas atingiam esta temperatura, a taxa de cisalhamento (γ) foi mantida constante em zero ($0,00$) s^{-1} . O objetivo desta etapa foi preparar a amostra para a análise, a qual devia estar bem fluida para garantir a rotação entre as placas. Assim que a temperatura inicial atingiu o desvio máximo, foi permitido continuar com a seguinte etapa do processo.
- Etapa 2: Resfriamento a rotação constante. Nesta etapa, foi usado o elemento de trabalho *CR-Rotation Temperature Steps* do RheoWin 3 para realizar o resfriamento da amostra desde a temperatura inicial da análise para a temperatura final da análise. A taxa de cisalhamento nesta etapa foi mantida constante em 10 s^{-1} . Este valor foi estabelecido após ensaios prévios de variação da tensão e da viscosidade, com a taxa de cisalhamento, à temperatura constante. A 10 s^{-1} , se pôde observar uma deflexão uniforme da amostra quando era aplicado o torque entre as placas.

Desta forma, através da metodologia descrita anteriormente, foram gerados 50 dados experimentais de variação da viscosidade com a temperatura do ensaio, para os quatro resíduos de petróleos.

Metodologia experimental 3. A reprodutibilidade, da equação ajustada foi avaliada com outros dados de viscosidade, obtidos para os mesmos quatro resíduos. Assim, foram realizados testes de viscosidade mais apurados, a cinco temperaturas diferentes, usando o reômetro RS6000 HAAKE com o sensor placa-placa PP35. As etapas do processo de medição foram as seguintes:

- Etapa 1: Estabelecimento da temperatura do teste. A temperatura do ensaio foi mantida em um valor constante com desvio de $\pm 0,20^{\circ}\text{C}$. Também, a taxa de cisalhamento foi mantida constante em zero $(0,00) \text{ s}^{-1}$.
- Etapa 2. Homogeneização da amostra à temperatura do teste. Nesta etapa, a temperatura foi mantida constante, enquanto a taxa de cisalhamento foi de 5 s^{-1} , durante um tempo de 300 segundos. Este procedimento permitiu uma distribuição homogênea do calor na amostra e por tanto uma temperatura uniforme.
- Etapa 3. Variação da taxa de cisalhamento a temperatura constante. Durante esta etapa de processo, a taxa de cisalhamento foi aumentada continuamente, à temperatura constante, desde o valor inicial $0,00 \text{ s}^{-1}$ até o valor final de 30 s^{-1} . As temperaturas de análise foram 100°C , 120°C , 140°C , 160°C e 180°C . Para isto, foi usado o elemento de trabalho *CS/CR-Rotation Ramp* do RheoWin 3. Além de definir o valor da viscosidade à temperatura do ensaio, o objetivo desta etapa foi o de classificar o resíduo de acordo com o seu comportamento reológico como Newtoniano, Pseudo-plástico, Bingham, Plástico etc. Uma curva de tensão de cisalhamento (τ) versus a taxa de cisalhamento foi obtida como resultado desta etapa.
- Etapa 4. Regressão. Para a determinação do valor de viscosidade à temperatura do teste, o RheoWin 3 fez um ajuste dos dados gerados de tensão versus taxa de cisalhamento, usando a equação de Newton (IV.1). No total, 30 dados foram gerados para definir o valor da viscosidade.

Resultados. Antes de usar a equação (IV.2) para o ajuste dos dados experimentais, esta foi linearizada, e os parâmetros A e B das equações (IV.3) e (IV.4) foram substituídos. Desta forma, pôde-se obter uma representação da viscosidade cinemática em função da temperatura média de ebulição e dos parâmetros $P_1 - P_6$:

$$\ln \eta = \ln \left[P_1 + P_2 \exp(-P_3(-P_4 + P_5 T_b - P_6 T_b^2)) \right] + (-P_4 + P_5 T_b - P_6 T_b^2) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{IV. 5})$$

Para redefinir os parâmetros P_1 a P_6 da correlação de (IV.5), os 50 dados experimentais de viscosidade versus temperatura foram usados. Na tabela IV.4 são apresentados os valores de viscosidade dinâmica no intervalo de 80 a 210°C para cada resíduo, obtidos pela metodologia experimental 2.

Tabela IV.4. Resultados experimentais de viscosidade dinâmica dos resíduos de petróleo, obtidos para o ajuste.

Temperatura (°C)	Viscosidade experimental (Pa.s)x10 ³			
	Gamma+Sigma	Zeta	Sigma	Delta
207,7	-	-	-	22,14
207,3	-	-	-	21,25
205,0	-	-	-	23,48
202,5	-	-	-	24,99
200,2	-	-	-	25,84
197,7	15,05	11,83	-	27,60
197,6	14,71	9,82	-	-
195,4	14,99	11,82	-	28,29
193,3	16,91	10,93	-	32,11
191,1	17,31	12,69	-	31,99
189,0	19,43	13,31	-	34,70
187,1	18,10	13,25	-	35,61
184,9	20,87	15,30	-	39,10
182,7	19,83	14,37	-	40,21
180,7	23,12	16,39	-	43,19
178,4	21,92	14,18	-	45,97
177,5	-	-	11,21	-
176,5	24,73	17,78	10,37	48,63
174,6	25,44	16,09	12,31	-
172,4	26,44	18,86	11,65	52,86
170,3	28,28	18,20	13,92	55,30
168,4	27,95	20,20	12,23	59,45
166,3	31,16	21,48	14,33	62,74
164,2	30,43	20,59	13,12	68,79
162,0	34,78	24,39	14,49	71,67
160,0	34,33	23,16	14,91	78,19
158,0	38,63	26,02	15,41	-
156,2	38,33	25,24	16,54	84,31
154,0	41,50	28,55	16,17	90,14
152,0	44,10	28,25	18,02	97,12
149,7	47,57	31,24	17,87	106,00
147,7	51,42	32,81	20,28	116,00
145,7	53,69	34,45	18,97	125,00
143,9	57,78	37,05	21,35	137,00
141,7	59,82	38,27	21,00	147,00
139,6	66,10	43,07	22,92	163,00
137,6	68,43	43,02	24,39	178,00
135,6	77,44	48,09	25,30	-

Tabela IV.4. Resultados experimentais de viscosidade dinâmica dos resíduos de petróleo, obtidos para o ajuste.

Temperatura (°C)	Viscosidade experimental (Pa.s)x10 ³			
	Gamma+Sigma	Zeta	Sigma	Delta
133,5	79,84	48,52	27,24	198,00
131,8	85,66	54,49	27,52	218,00
129,5	93,75	55,55	30,99	241,00
127,4	101,00	61,63	30,55	270,00
125,4	111,00	65,60	33,90	298,00
123,3	119,00	70,58	34,24	335,00
121,3	132,00	76,97	38,38	375,00
119,2	141,00	81,24	38,26	424,00
117,2	156,00	90,56	41,78	478,00
115,2	169,00	95,23	44,69	543,00
113,2	188,00	106,00	47,88	621,00
111,0	207,00	113,00	52,29	-
108,9	230,00	126,00	53,75	710,00
107,0	256,00	136,00	60,01	819,00
104,9	285,00	152,00	61,86	938,00
102,8	320,00	167,00	69,28	1098,00
100,9	-	-	71,90	-
98,9	-	-	80,15	-
96,9	-	-	84,42	-
94,8	-	-	93,00	-
92,8	-	-	101,00	-
90,9	-	-	110,00	-
88,8	-	-	121,00	-
86,8	-	-	131,00	-
84,8	-	-	147,00	-
82,8	-	-	160,00	-
80,8	-	-	180,00	-

As densidades dos resíduos a cada temperatura foram calculadas com a equação descrita por O'Donnell (1980), usando o coeficiente volumétrico térmico médio obtido para estes resíduos, $k = -1,2 \times 10^{-3} \text{ g}^2\text{cm}^{-6}\text{°C}^{-1}$ (ZUÑIGA, 2009b). Desta forma, as viscosidades cinemáticas (η/ρ) a cada temperatura foram também calculadas.

Através do método dos mínimos quadrados, foram ajustados os valores de viscosidade cinemática versus o inverso da temperatura à equação (IV.5). Desta forma, puderam ser redefinidos os parâmetros $P_1 - P_6$ para cada resíduo de petróleo.

Nas figuras IV.4 a IV.7 são comparados os dados experimentais considerados para o ajuste (exp1) junto com os definidos pela equação ajustada (Ajuste). Também, são comparados os valores experimentais de viscosidade obtidos para a validação do ajuste

(exp2), com os definidos pela equação ajustada. Na tabela IV.5 são apresentados os valores dos parâmetros $P_1 - P_6$ para cada resíduo de petróleo. A tabela IV.6, mostra os valores de viscosidade experimentais obtidos através da metodologia 3, os valores de viscosidade calculados com os parâmetros ajustados para cada petróleo e o erro obtido pela diferença dos valores.

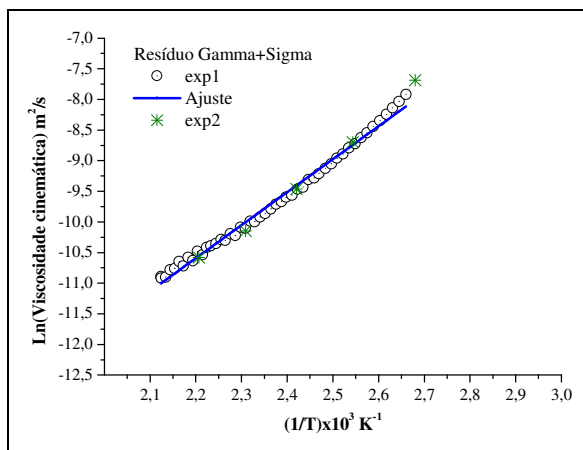


Figura IV.4. Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

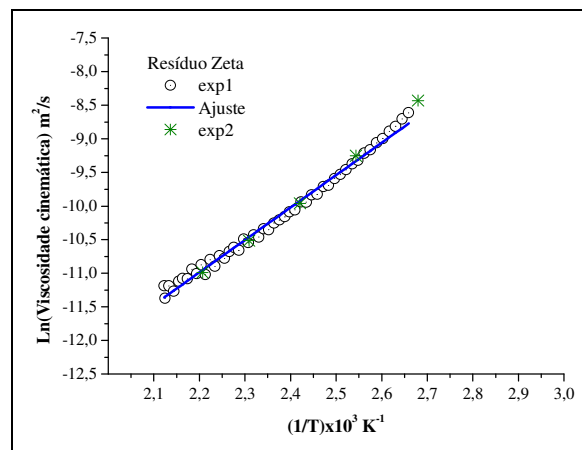


Figura IV.5. Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Zeta 400°C+.

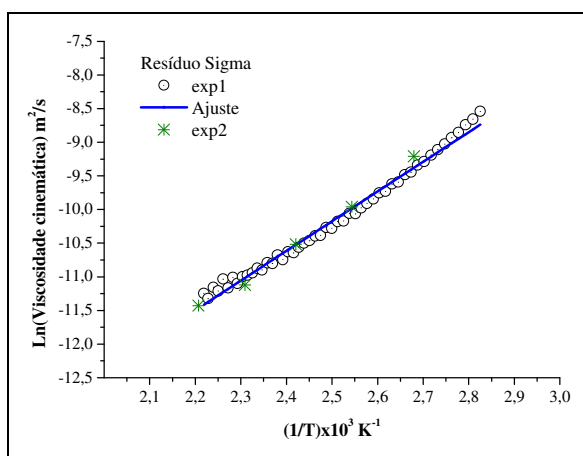


Figura IV.6. Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Sigma 380°C+.

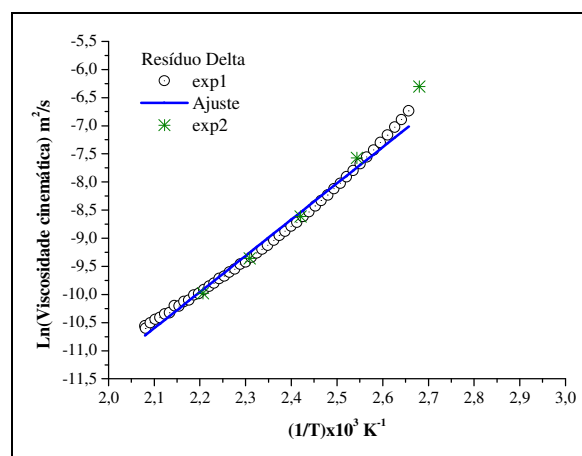


Figura IV.7. Comparação entre os dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Delta 460°C+.

Tabela IV.5. Valores dos parâmetros $P_1 - P_6$ da equação (IV.5) obtidos pelo ajuste, para cada resíduo de petróleo.

Resíduo	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	R^2	χ^2
Gamma+Sigma 400°C+	$1,795 \times 10^{-10}$	3460,00	0,3684	$1,579 \times 10^5$	372,77	0,212	0,99134	0,00685
Zeta 400°C+	$4,177 \times 10^{-10}$	3391,35	0,3684	$1,580 \times 10^5$	372,55	0,212	0,99078	0,00585
Sigma 380°C+	$6,164 \times 10^{-10}$	3762,38	0,3684	$1,579 \times 10^5$	372,78	0,212	0,98861	0,00753
Delta 460°C+	$3,344 \times 10^{-11}$	3365,81	0,3684	$1,578 \times 10^5$	372,90	0,212	0,99065	0,01252

Tabela IV.6. Comparação entre os valores de viscosidade experimental e os valores calculados com a equação (IV.5) usando os parâmetros redefinidos.

Resíduo	Temperatura (K)	Viscosidade experimental ($\text{m}^2/\text{s}) \cdot 10^5$	Viscosidade calculada ($\text{m}^2/\text{s}) \cdot 10^5$	Erro (%)
Gamma+Sigma 400°C+	373,15	36,4181	30,9733	-15,0
	393,15	15,2432	14,9174	-2,1
	413,15	7,7535	7,7108	-0,6
	433,15	4,0931	4,2364	3,5
	453,15	2,5355	2,4540	-3,2
Zeta 400°C+	373,15	18,2033	18,2365	0,2
	393,15	9,5921	9,4190	-1,8
	413,15	4,8226	5,1863	7,5
	433,15	2,7159	3,0175	11,1
	453,15	1,6938	1,8418	8,7
Sigma 380°C+	373,15	8,7997	8,7122	-1,0
	393,15	4,7334	4,7661	0,7
	413,15	2,7102	2,7639	2,0
	433,15	1,7130	1,6854	-1,6
	453,15	1,0890	1,0737	-1,4
Delta 460°C+	373,15	118,8575	108,2481	-8,9
	393,15	41,1172	44,9129	9,2
	413,15	18,1863	20,2920	11,6
	433,15	8,8190	9,8653	11,9
	453,15	4,9486	5,1117	3,3

Nas figuras IV.4 a IV.7, pode-se verificar que a equação (IV.5) com os parâmetros P_1 a P_6 , redefinidos para cada resíduo de petróleo fazem uma ótima representação dos resultados experimentais. Na tabela IV.5, observa-se que os valores dos parâmetros P_1 a P_6 permanecem mais o menos constantes para os resíduos estudados. No entanto, uma leve diferença se observa entre os valores dos parâmetros P_1 e P_2 para cada resíduo.

De acordo com esta observação, tentou-se estabelecer um valor único para cada parâmetro, quer dizer “parâmetros médios”, chamados de : P_{1m} , P_{2m} , P_{3m} , P_{4m} , P_{5m} e P_{6m} , e

que seriam calculados a partir dos parâmetros para cada resíduo, para depois, serem substituídos na equação (IV. 5), para prever a viscosidade dos resíduos em função da temperatura.

No entanto, a validação feita com dados experimentais reportou valores de porcentagem de erros superiores a 60%, inclusive para os resíduos 400°C dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta. Isto permitiu concluir que os valores destes parâmetros dependem não só da densidade e da temperatura média de ebulição do resíduo senão da quantidade (ou proporção) de moléculas de alta massa molar.

Dos resultados experimentais mostrados na tabela IV.6, pode-se observar que, o resíduo que apresenta maiores valores de viscosidade é o Delta 460°C+ enquanto que o resíduo Sigma 380°C+ apresenta os menores valores de viscosidade. MERDRIGNAC e ESPINAT, (2007) indicaram que a alta viscosidade e polaridade dos cortes pesados de petróleo estão relacionadas com a presença de macroestruturas características das resinas e dos asfaltenos. Poder-se-ia, assim, afirmar, que o resíduo Delta 460°C+ apresenta uma maior proporção de asfaltenos do que o resíduo Sigma 380°C+.

Observa-se, também, que esta tendência é independente da temperatura inicial de ebulição do resíduo, pois nos resíduos, Gamma+Sigma 400 °C+ e Zeta 400°C+, observa-se uma diferença apreciável nas viscosidades às mesmas temperaturas do teste, no entanto ambos os resíduos apresentam iguais temperaturas iniciais de ebulição.

Desta forma, pode-se dizer que a presença de componentes de alto peso molecular (resinas e asfaltenos) são um fator preponderante na definição da viscosidade deste tipo de amostra.

Quando são comparadas as massas molares dos resíduos e a viscosidades dos mesmos, observa-se que na medida em que a massa molar aumenta, maior é a viscosidade. Neste caso, o resíduo Delta 460°C+ com massa molar de 671* g/gmol, apresenta os maiores

*Calculado pela equação em Zuñiga (2008)

valores de viscosidade em quanto que o resíduo Sigma 380°C+ com massa molar 508* g/gmol apresenta os menores valores de viscosidade.

Observa-se na tabela IV.6 que a comparação entre os resultados experimentais e os calculados com a equação (IV.5) reportou porcentagem de erros bem baixos, com valores mínimos de 0,2%, podendo-se verificar um bom desempenho da equação redefinida com os parâmetros P_1 a P_6 particulares para cada petróleo.

Comportamento reológico dos resíduos. O comportamento reológico dos materiais permite diferenciá-los como Newtonianos e não-Newtonianos.

Nas figuras IV.8 a IV.11, se observam os perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada, a cada temperatura do ensaio, para os resíduos Gamma+Sigma 400°C+, Zeta 400°C+, Sigma 380°C+ e Delta 460°C+.

De acordo com os resultados obtidos, às condições da análise, pode-se classificar a todos os resíduos atmosféricos estudados como Newtonianos, pois, em todos os casos, a tensão de cisalhamento apresentou um crescimento linear constante, enquanto a viscosidade permaneceu constante com a variação da taxa de cisalhamento.

*Calculado pela equação em Zuñiga (2008)

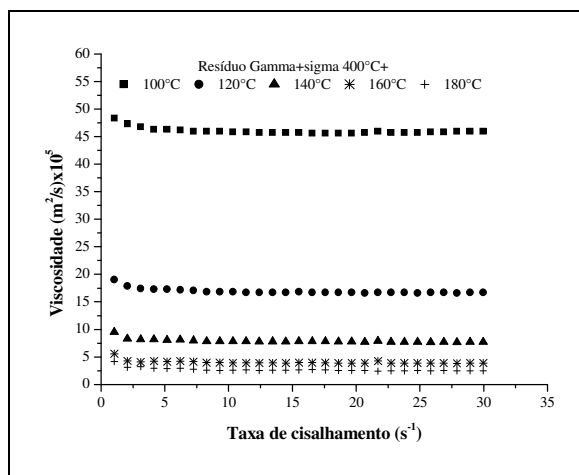
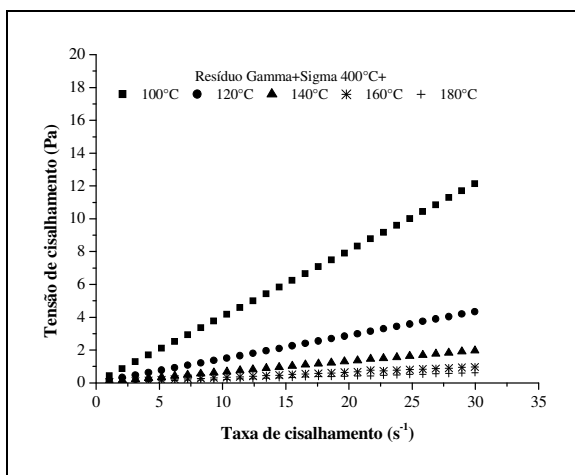


Figura IV.8. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

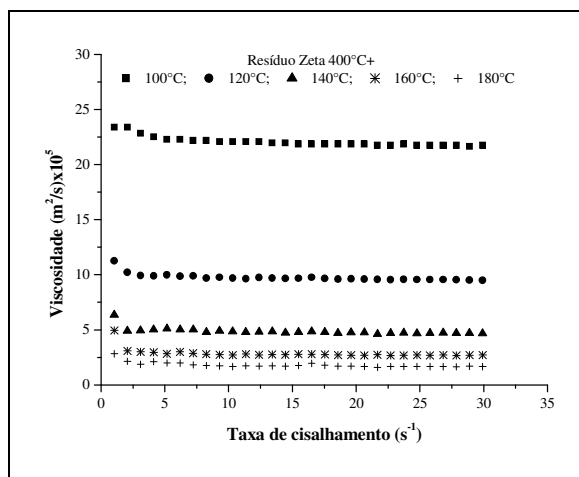
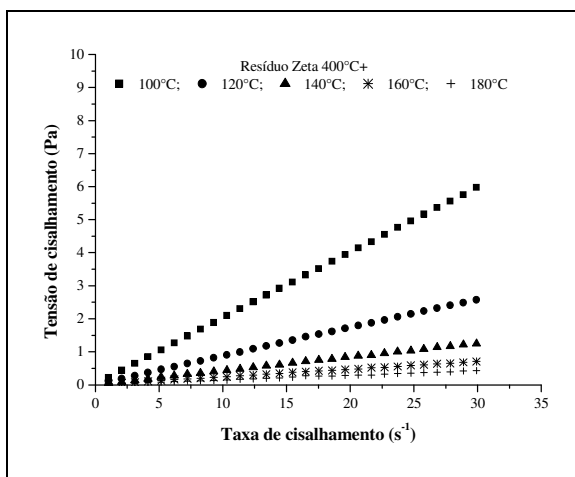


Figura IV.9. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Zeta 400°C+.

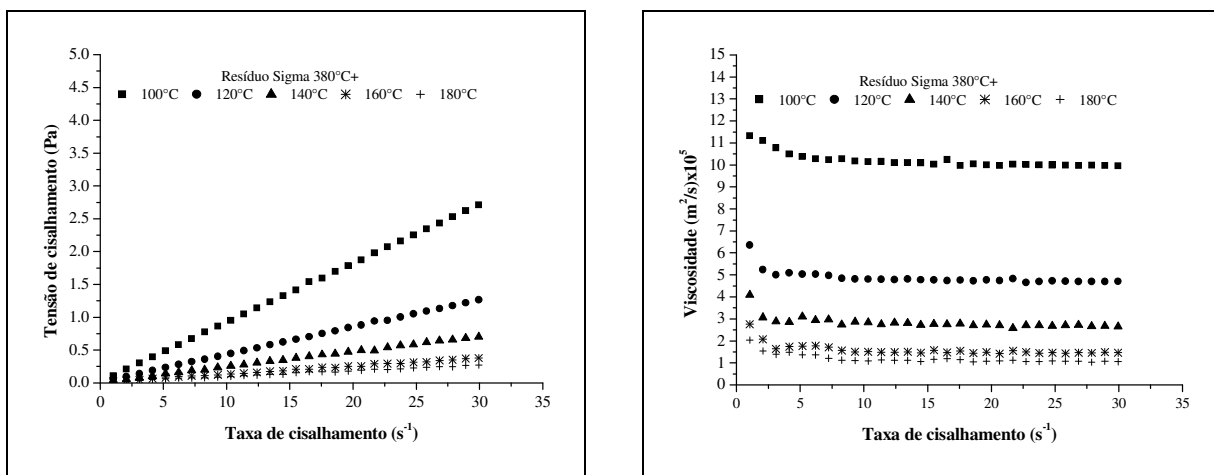


Figura IV.10. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Sigma 380°C+.

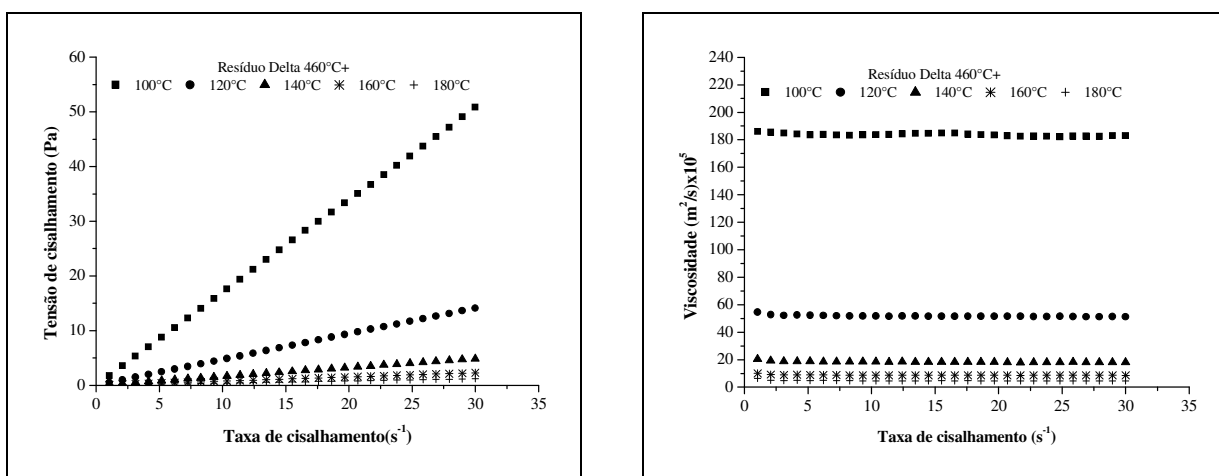


Figura IV.11. Perfis de tensão de cisalhamento e viscosidade a diferentes temperaturas para o resíduo Delta 460°C+.

IV.4 MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

A massa específica se define como a massa por unidade de volume do fluido, é uma função de estado e para um componente puro seu valor depende tanto da temperatura quanto da pressão. Nos líquidos, a massa específica diminui com o aumento da

temperatura, e a pressões moderadas, o efeito da pressão no valor da massa específica pode ser considerado desprezível. A massa específica de hidrocarbonetos líquidos se reporta usualmente em termos da densidade definida através da equação a seguir (RIAZI, 2004):

$$Dr = \frac{\text{Massa específica do liquido á temperatura T}}{\text{Massa específica da água á temperatura T}} \quad (\text{IV.6})$$

Na indústria do petróleo, é adotada a condição padrão de 60°F (15,5°C) e 1 atm de pressão para reportar a densidade destas substâncias. Sendo assim, à temperatura padrão de 60°F, a massa específica da água líquida é 0,999 g/cm³, portanto para hidrocarbonetos ou frações de petróleo, a densidade se define como:

$$Dr(60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}) = \frac{\text{Massa específica do liquido a } 60^{\circ}\text{F in g/cm}^3}{0,999\text{g/cm}^3} \quad (\text{IV.7})$$

Em geral, a maioria dos hidrocarbonetos apresenta massas específicas menores do que a massa específica da água, por isto a densidade destas substâncias é menor que 1.

A massa específica dos cortes de destilado e dos resíduos da destilação molecular foi determinada usando os métodos das normas ASTM D 7042 (2004) e ASTM D 70 (2008).

IV.4.1 Massa específica dos cortes de destilados

As massas específicas dos cortes de destilado foram determinadas simultaneamente com as viscosidades destas amostras, usando o viscosímetro Stabinger SVM 3000, e seguindo o procedimento de medição descrito no item IV.3.1, o qual é equivalente ao método ISSO 12185 para determinação da massa específica de frações de petróleo. Na tabela IV.7 são registradas a massa específica dos cortes de destilado a 60°C e as densidades (20°C/4°C), determinadas pelo método ASTM D 1298 (fornecidas pelo CENPES/Petrobrás).

Tabela IV.7. Valores de massas específicas e densidades a 60°C dos cortes de destilado da destilação molecular.

Corte de destilado (PEV °C)	TDM (°C)	Petróleo	Massa específica (g/cm ³)	Densidade (20°C /4°C)*
400-537	210°C	Gamma+Sigma	0,9280	0,9480
400-554	230°C		0,9230	0,9533
400-584	260°C		0,9322	0,9555
400-620	290°C		0,9337	0,9575
400-670	325°C		0,9370	0,9601
400-537	210°C	Zeta	0,9108	0,9334
400-554	230°C		0,9136	0,9352
400-584	260°C		0,9174	0,9399
400-620	290°C		0,9208	0,9435
400-670	325°C		0,9275	0,9484

*Valores fornecidos pelo CENPES/Petrobrás.

A massa específica é uma propriedade muito útil na caracterização de frações de petróleo, já que permite definir a composição de aromáticos poli-nucleares (PNA) (aromáticos com muitos anéis de benzeno e naftenos unidos), a qualidade das frações de petróleo, em termos do conteúdo de enxofre, por exemplo. Também, através dela se podem calcular outras propriedades, tais como constantes críticas, condutividade térmica e coeficientes de difusão.

Na Tabela IV.7, não se observa uma diferença apreciável entre as massas específicas dos cortes de destilado, para ambos os petróleos. A tendência que os resultados seguem é um leve aumento do valor desta propriedade, com o aumento da temperatura da destilação molecular, e esta diferença é mais apreciável quando se comparam os valores de massas específicas para as temperaturas extremas de 210°C e de 325°C. Observa-se que, as massas específicas dos cortes de destilado do petróleo Zeta são menores que as massas específicas dos cortes do petróleo Gamma+Sigma.

Considerando que esta propriedade define o grau de aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade das amostras, pode-se assumir que a presença destes componentes diminui nas correntes de destilado e aumentam nas correntes de resíduos, graças à eficiência na separação, do processo de destilação.

Poder-se-ia esperar, portanto, que os valores de massa específica das correntes de resíduo mostrem um aumento com o aumento da temperatura da destilação.

Nos trabalhos de Santos (2005) e Sbaite et al. (2006), sobre resíduos atmosféricos e de vácuo de petróleo, pôde-se confirmar isto, já que as massas específicas das correntes de resíduos da destilação molecular, dos petróleos estudados foram maiores do que nas correntes de destilado. Além disso, estas aumentavam com a temperatura da destilação. Por outro lado, as análises físico-químicas destas correntes de resíduos mostraram:

- Uma alta porcentagem de carbono em relação à porcentagem de hidrogênio o que representa um alto grau de aromaticidade;
- Presença de cadeias de carbono cada vez maiores com altas massas molares ($C_{48} - C_{100}$);
- Um alto teor de asfaltenos, enxofre e de resíduos de carbono (8.6% – 15.9%), (1.05% – 1.12%) e (17.1% - 27.8%) respectivamente;
- Características de misturas asfálticas de alto módulo com alto potencial para serem usados como camadas de base nos pavimentos e em processos como a desasfaltação supercrítica.

Tudo isto indicou que o processo de destilação molecular gera correntes de destilado que apresentam uma diminuição significativa de moléculas que contém anéis aromáticos, heteroátomos e asfaltenos.

IV.4.2 Massa específica dos resíduos da destilação molecular

O método ASTM D -70 (2008) foi usado para determinar as massas específicas e as densidades (20°C /4°C) dos resíduos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta. Nas figuras IV.12 e IV.13 são mostrados o banho térmico e os picnômetros usados para os ensaios. Este equipamento pertence aos Laboratórios LDPS e LOPCA do DPQ/UNICAMP.



Figura IV.12. Foto do banho térmico TC16 para realizar os ensaios de massa específica pelo método do picnômetro.

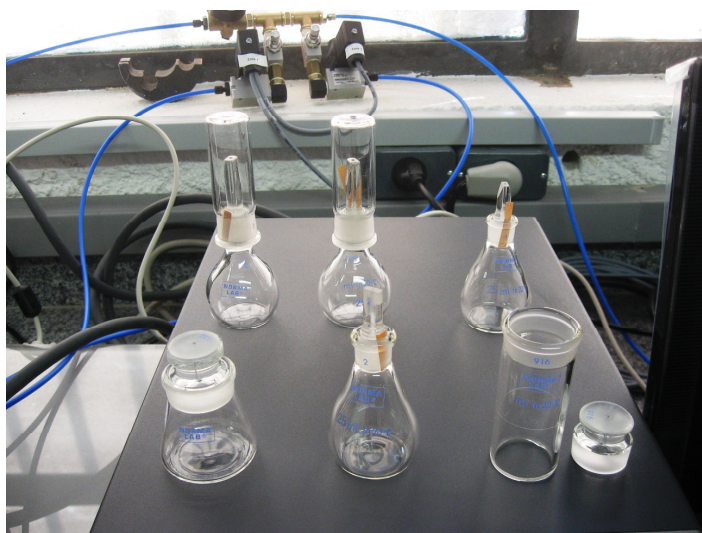


Figura IV.13. Foto dos diferentes tipos de picnômetros usados para a determinação das massas específicas dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

A metodologia do ensaio pode ser descrita a partir de quatro etapas de execução: preparação do equipamento, calibração do picnômetro, procedimento e cálculo, descritas nos diagramas de blocos das figuras IV.14 a IV.16 a seguir:

Etapa de preparação do equipamento

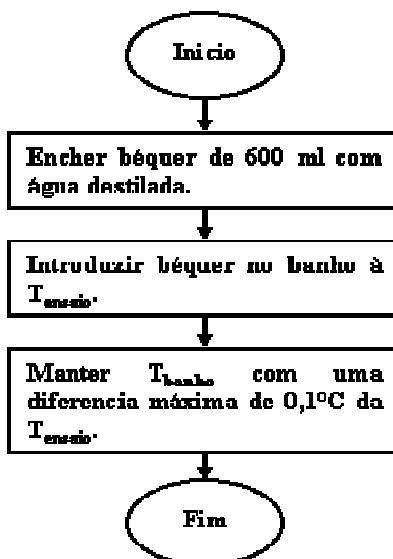


Figura IV.14. Diagrama de blocos da etapa de preparação do equipamento segundo a norma ASTM D-70.

Etapa de calibração do equipamento

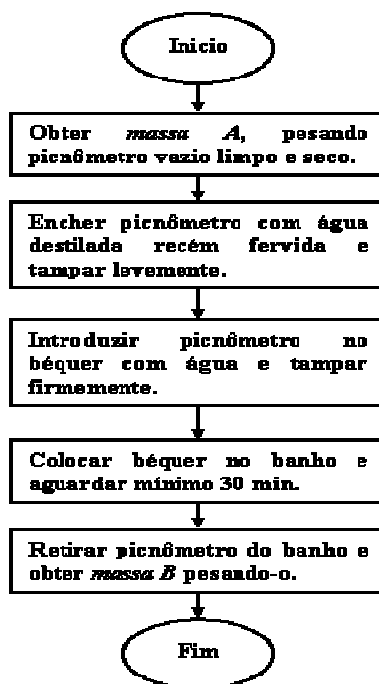


Figura IV.15. Diagrama de blocos da etapa de calibração do picnômetro, segundo a norma ASTM D-70.

Etapa de procedimento

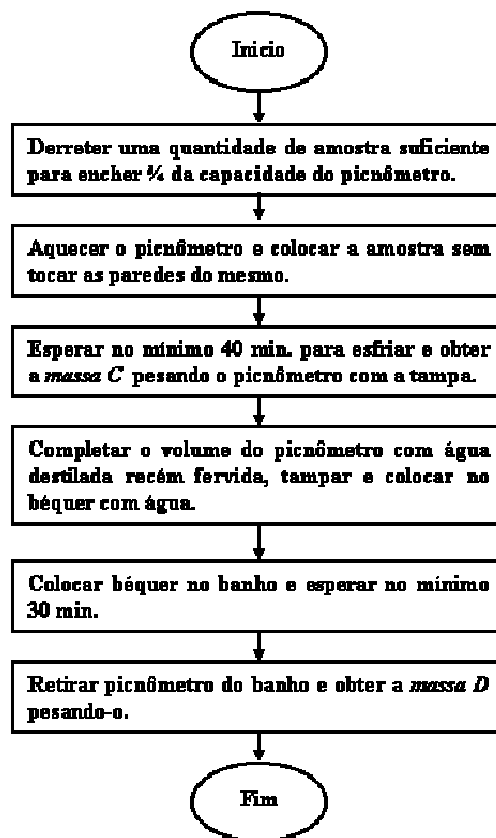


Figura IV.16. Diagrama de blocos da etapa de procedimento do método segundo a norma ASTM D-70.

Etapa de cálculo.

Na etapa de cálculo, são determinadas a densidade e a massa específica da amostra à temperatura do ensaio através das massas obtidas durante o ensaio. A densidade da amostra se calcula usando a equação a seguir:

$$Dr = \frac{(C - A)}{[(B - A) - (D - C)]} \quad (\text{IV.8})$$

Onde:

A: é a massa do picnômetro vazio com a tampa.

B: é a massa do picnômetro com água destilada.

C: é a massa do picnômetro com a amostra de asfalto.

D: é a massa do picnômetro com amostra de asfalto e água.

A massa específica da amostra é obtida através da equação:

$$\rho = Dr * W_T \quad (IV.9)$$

Onde W_T é a massa específica da água à temperatura do ensaio.

Na tabela IV.8 são registrados os valores das massas específicas a 20°C, as densidades API e as densidades (20°C /4°C) dos resíduos obtidos a 20°C. Com o objetivo de fazer uma análise comparativa foram definidas, também, as massas específicas e as densidades dos resíduos 400°C+ de ambos os petróleos antes de serem destilados.

Tabela IV.8. Valores de massa específica e densidade dos resíduos da destilação molecular e dos resíduos 400°C+ sem destilar dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

Tipo de amostra	Petróleo	Massa específica (g/cm ³)	API	Densidade (20°C /4°C)
Resíduo 400°C+ (sem destilar)	Gamma+Sigma	0,98324	11,6	0,98326
Resíduo 537°C+		0,99912	9,4	0,99915
Resíduo 554°C+		1,00074	8,8	1,00077
Resíduo 584°C+		1,00715	7,9	1,00719
Resíduo 620°C+		1,01226	7,1	1,01228
Resíduo 670°C+		1,01922	6,2	1,01925
Resíduo 400°C+ (sem destilar)	Zeta	0,98055	12,9	0,98058
Resíduo 537°C+		1,00558	8,8	1,0056
Resíduo 554°C+		1,01157	7,5	1,01159
Resíduo 584°C+		1,01926	6,4	1,01929
Resíduo 620°C+		1,02756	5,4	1,02756
Resíduo 670°C+		1,03709	4,9	1,03714

Observa-se na tabela IV.8, que os valores de massas específicas aumentam com o aumento da temperatura da destilação molecular. Também se observa uma diferença apreciável entre as massas específicas dos resíduos 400°C+ sem destilar, com respeito aos valores das massas específicas dos cortes de destilados e dos resíduos da destilação molecular. Mais uma vez, pôde-se observar que, através da destilação molecular, os

componentes com estruturas mais complexas foram concentrados nos resíduos da destilação e, por este motivo, os valores de massas específicas para estes produtos são maiores quando comparados com os cortes destilados e ainda, com o mesmo resíduo original.

IV.4.3 Desenvolvimento de uma correlação para o cálculo da massa específica em função da temperatura de resíduos de petróleo

A seguir, são descritos os ensaios de determinação das massas específicas de quatro resíduos atmosféricos de petróleos, a diferentes temperaturas. Estes ensaios foram realizados com o objetivo de formular uma expressão matemática, que permitisse prever o valor da massa específica em função da temperatura, na modelagem matemática e simulação do processo de destilação molecular de resíduos de petróleos.

Foram analisados os resíduos com nome fantasia Gamma+Sigma 400°C+, Zeta 400°C+, Sigma 380°C+ e Delta 460°C+, na faixa de temperatura de 5,30°C a 70°C.

O procedimento experimental da norma ASTM D 70 (2008) foi usado para a realização dos ensaios.

Na tabela IV.9 são registrados os valores experimentais coletados de massa específica e densidade para cada resíduo. Estes dados serviram para realizar um ajuste experimental, usando como equação de referência descrita em O'Donnell (1980). Com este ajuste, pôde-se obter o coeficiente de expansão térmica e o coeficiente volumétrico térmico (*Thermal Volumetric Slope*) específico para os resíduos em estudo.

Tabela IV.9. Dados experimentais de massa específica e densidade dos resíduos de petróleo analisados.

Resíduo	Gamma+Sigma (400°C+)		Zeta (400°C+)		Sigma (380°C+)		Delta (460°C+).	
Temperatura do ensaio (°C)	Densidade	Massa específica (g/cm³)	Densidade	Massa específica (g/cm³)	Densidade	Massa específica (g/cm³)	Densidade	Massa específica (g/cm³)
5,30					0,9731	0,9731	0,9882	0,9882
10,20					0,9697	0,9694	0,9801	0,9798
10,35	0,9343	0,9340	0,9777	0,9774				
15,10					0,9637	0,9628	0,9780	0,9771
15,50	0,9392	0,9383	0,9723	0,9714				
20,00	0,9340	0,9322	0,9730	0,9713	0,9626	0,9609	0,9789	0,9771
25,00					0,9592	0,9564	0,9764	0,9735
25,40	0,9367	0,9338	0,9667	0,9637				
29,40	0,9317	0,9278	0,9643	0,9603				
30,00					0,9561	0,9519	0,9741	0,9699
35,00					0,9565	0,9508	0,9722	0,9664
40,00	0,9286	0,9214	0,9660	0,9585	0,9549	0,9475	0,9704	0,9628
45,00	0,9324	0,9233	0,9679	0,9584				
50,00	0,9273	0,9162	0,9653	0,9538	0,9504	0,9390	0,9673	0,9557
60,00	0,9203	0,9048	0,9619	0,9457	0,9526	0,9366	0,9648	0,9486
70,00	0,9337	0,9032	0,9575	0,9362				

Em O'Donnell (1980), foi definida a equação de cálculo da densidade em função da temperatura de produtos de petróleo como segue:

$$\rho_t = \sqrt{\rho_{15,5}^2 + k(t - 15,5)} \quad (\text{IV.10})$$

Onde, ρ_t é a massa específica à temperatura do ensaio em g/cm³, $\rho_{15,5}$ é a massa específica da fração à temperatura padrão 15,5°C em g/cm³, t é a temperatura do ensaio em °C, e k é uma constante, que apresenta o valor de -0,0011 g²cm⁻⁶°C⁻¹ para todos os produtos de petróleo, em geral. A constante k foi chamada, por O'Donnell (1980) como de coeficiente volumétrico térmico, definido segundo a expressão:

$$k = -2dV / V^3 dt = 2\rho d\rho / dt = (\rho_1^2 - \rho_2^2) / (t_1 - t_2) \quad (\text{IV.11})$$

$$dV / V dt = -kV^2 / 2 \quad (\text{IV.12})$$

Onde V é o volume específico, quer dizer, o recíproco da massa específica ($V = 1/\rho$), ρ_1 e ρ_2 são as densidades às temperaturas t_1 e t_2 respectivamente. Se a massa específica, da equação (IV.10) é substituída na equação (IV.12) pode-se obter uma relação entre o coeficiente volumétrico térmico e o coeficiente de expansão térmica, assim:

$$dV / V dt = -k / (2[\rho_{15,5}^2 + k(t - 15,5)]) \quad (IV.13)$$

Obtenção do coeficiente volumétrico térmico. A constante k foi obtida através de ajuste experimental. Para isto, foi construído um gráfico do quadrado da massa específica em função da temperatura, e foi usado o método dos mínimos quadrados para realizar o ajuste. Na figura IV.17 são mostradas as curvas de densidade para cada resíduo, e na tabela IV.10 são registrados os valores do coeficiente volumétrico térmico, o coeficiente de determinação (R) e o desvio padrão (SD) do ajuste.

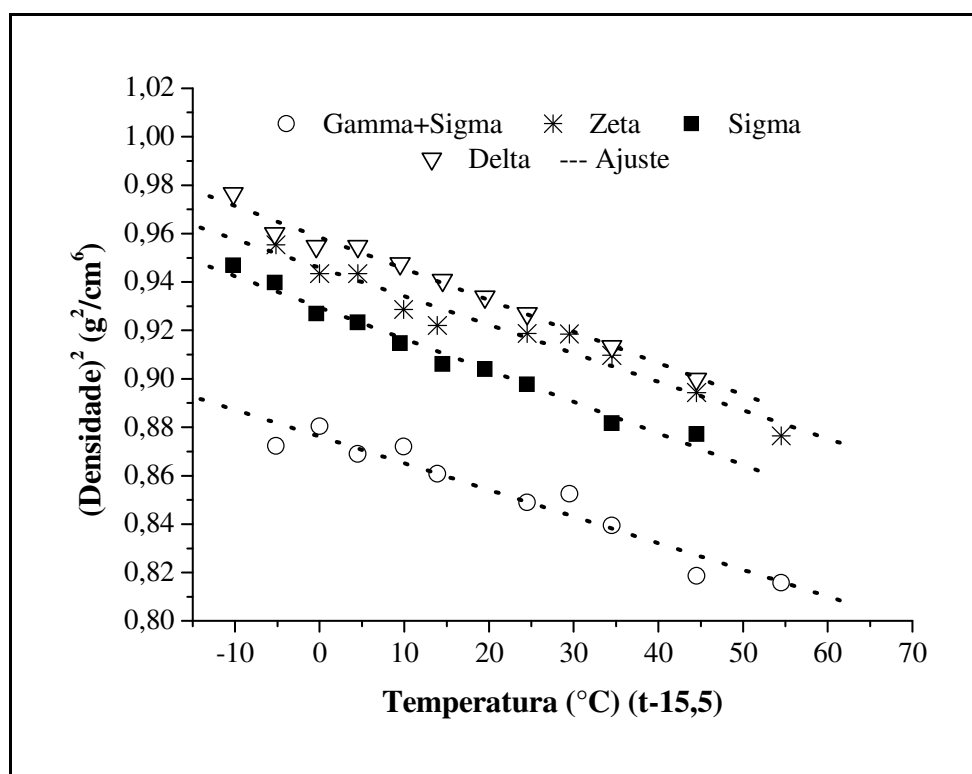


Figura IV.17. Perfis de massa específica versus a temperatura.

Tabela IV.10. Coeficiente volumétrico térmico dos resíduos obtidos através do ajuste experimental.

Resíduo	$k(\text{g}^2\text{cm}^{-6}\text{C}^{-1})$	R	SD
Gamma+Sigma (400°C+)	$-1,1 \times 10^{-3}$	-0,9656	0,0062
Zeta (400°C+)	$-1,2 \times 10^{-3}$	-0,9785	0,0052
Sigma (380°C+)	$-1,3 \times 10^{-3}$	-0,9891	0,0036
Delta (460°C+).	$-1,3 \times 10^{-3}$	-0,9916	0,0032
Valor médio	$-1,2 \times 10^{-3}$		

Observa-se no figura IV.17 que as curvas de massas específicas em função da temperatura são retas com alta tendência a serem paralelas. Por outro lado, os valores dos coeficientes volumétrico térmico registrados na tabela IV.10, são bem similares entre si, com um valor médio de $-1,2 \times 10^{-3} (\text{g}^2\text{cm}^{-6}\text{C}^{-1})$, o que mostra que este parâmetro também permanece constante para estes resíduos atmosféricos de petróleo.

Observa-se, também, que o valor de k para estes resíduos é quase equivalente ao reportado na literatura ($-0,0011 \text{ g}^2\text{cm}^{-6}\text{C}^{-1}$) para todos os produtos de petróleo (O'DONNELL, 1980). Os valores do coeficiente de determinação R, bem próximos de um, e do desvio padrão SD, próximos do zero permitem verificar que o ajuste dos dados usando a equação (IV.10) fez uma ótima representação das medidas experimentais, com pouca dispersão dos resultados obtidos com respeito à média das observações.

Cálculo do coeficiente de expansão térmica 15,5°C específico para os resíduos de petróleos. Para o cálculo deste parâmetro, foi usado o método API 11.1.5.2 (2004), que usa medições experimentais de massas específicas a diferentes temperaturas, para definir o coeficiente de expansão térmica a 15,5 °C e a massa específica a 15,5 °C. Também, foi necessário construir uma sub-rotina em Fortran 90, baseada no algoritmo de cálculo do método API 11.1.5.2 (2004), para realizar o cálculo do parâmetro. O algoritmo do método se descreve nas etapas a seguir:

- Etapa 1: correção das temperaturas de entrada, segundo método API 11.1.5.3 (2004)

- Etapa 2: cálculo da diferença entre as temperaturas do ensaio e a temperatura base.
- Etapa 3: cálculo dos somatórios das diferenças de temperaturas e dos valores de massa específicas individuais.
- Etapa 4: cálculo dos coeficientes da equação cúbica que define o coeficiente de expansão térmica.
- Etapa 5: inicialização do processo iterativo de cálculo do coeficiente de expansão térmica.
- Etapa 6: correção do valor atual do coeficiente de expansão térmica.
- Etapa 7: atualização do valor do coeficiente de expansão térmica.
- Etapa 8: voltar à etapa 5 e repetir a iteração cinco vezes.
- Etapa 9: considerar os valores calculados, na sexta iteração como os definitivos tanto para o coeficiente de expansão térmica como para a massa específica a 15,5 °C.
- Etapa 10: arredondar os valores obtidos na etapa 9 segundo o método API 11.1.5.4 (2004)

O coeficiente de expansão térmica, obtido com o método API foi usado para validar o coeficiente volumétrico térmico, obtido pelo ajuste usando a equação (IV.10). Esta validação foi feita da seguinte forma: os valores dos coeficientes volumétrico térmico, obtidos para cada resíduo foram introduzidos na equação (IV.13), para calcular o coeficiente de expansão térmica a 15,5°C. Depois, estes valores foram comparados com aqueles obtidos com o método API 11.1.5.2 (2004). Na tabela IV.11 são comparados os valores obtidos usando os dois métodos.

Tabela IV.11. Comparação entre os coeficientes de expansão térmica obtidos pelo método API e pelo ajuste experimental.

Resíduo	$\alpha_{15,5-API} (^{\circ}C^{-1})$	$\alpha_{15,5-Ajuste} (^{\circ}C^{-1})$	Erro
Gamma+Sigma (400°C+)	$6,501 \times 10^{-4}$	$6,277 \times 10^{-4}$	$2,240 \times 10^{-5}$
Zeta (400°C+)	$6,421 \times 10^{-4}$	$6,343 \times 10^{-4}$	$7,800 \times 10^{-6}$
Sigma (380°C+)	$7,140 \times 10^{-4}$	$6,993 \times 10^{-4}$	$1,470 \times 10^{-5}$
Delta (460°C+)	$6,937 \times 10^{-4}$	$6,782 \times 10^{-4}$	$1,550 \times 10^{-5}$

Pode-se observar que o valor do erro ($\alpha_{15,5-API} - \alpha_{15,5-Ajuste}$) entre as duas medidas para todos os resíduos é bem pequeno, oscilando entre $7,800 \times 10^{-6}$ e $2,240 \times 10^{-5}$, o que indica que o ajuste dos dados experimentais reproduz valores de k representativos para os resíduos atmosféricos 400°C+.

Estes resultados permitem usar com um alto grau de confiabilidade o valor de k obtido aqui ($k = -1,2 \times 10^{-3}$), na equação (IV.10), para cálculo da densidade em função da temperatura na modelagem matemática do processo de destilação molecular (Capítulo VI).

IV.5 MASSA MOLAR DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

A massa molar de um corte de petróleo constitui uma importante propriedade a ser determinada na mistura, por ser indicativa tanto do tamanho das moléculas constitutivas como da estrutura das mesmas, sem contar, que esta propriedade representa uns dos parâmetros básicos para a determinação de outras propriedades termodinâmicas nos cortes pesados dos petróleos.

Geralmente, a massa molar das frações de petróleo, e em especial, dos cortes pesados não são registrados dentro do grupo de propriedades básicas de caracterização. Isto se deve à complexidade deste tipo de amostras e a sensibilidade dos métodos de medição (por exemplo, à temperatura e ao poder de dissociação do solvente), que diminuem a precisão dos resultados.

A massa molar de uma mistura de hidrocarbonetos representa a razão entre a massa total da mistura e as moles totais da mesma. Desta forma, para conhecer a massa molar é necessário definir a composição exata de todos os componentes nela. No caso dos cortes de petróleo, é impossível definir a composição exata dos componentes presentes devido ao grande número deles, é por esta razão que a massa molar destas amostras é definida como a massa molar média ou simplesmente como a massa molar da mistura, a qual pode ser representada segundo a equação a seguir (RIAZI, 2004):

$$M = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (\text{IV.14})$$

Onde x_i e M_i são respectivamente, a fração molar e a massa molar do componente i , e n é o número total de componentes.

Existem três métodos amplamente usados para medir a massa molar de frações de petróleo, os quais são: a crioscopia, a osmometria de pressão de vapor (VPO) e a cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

Nesta tese, foi usado o método VPO para realizar as determinações das massas molares dos produtos obtidos da destilação molecular e dos resíduos 400°C+ sem destilar. Em geral, o método se baseia na medição da diferença entre a pressão de vapor da amostra dissolvida num solvente volátil e a pressão de vapor do solvente puro, solvente que, apresenta uma pressão de vapor maior do que da amostra em solução.

Para a medição, basicamente se prepara uma solução constituída por 1 grama da amostra em 25 ml do solvente de referência. Durante a medição, os vapores do solvente da amostra tendem a condensar criando, assim, uma diferença de temperatura a qual é medida por dois termistores. A molalidade da solução é calculada a partir de curvas de calibração de uma substância padrão.

Este método é aplicável para aquelas frações que apresentam temperaturas de ebulição superiores aos 220°C, para as quais se apresenta um erro experimental típico de 5%.

IV.5.1 Características da osmometria de pressão de vapor

O VPO é descrito pela norma ASTM D-2503 (2007) e é baseado na propriedade coligativa de “depressão da atividade do solvente volátil pelo soluto não volátil”, desta forma, o potencial químico do solvente puro é diminuído pela presença do soluto não volátil de acordo com a equação (IV.15) e assim, a pressão de vapor do solvente na solução diminui.

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \alpha_A \quad (IV.15)$$

Onde: μ_A é o potencial químico da solução; μ_A^* é o potencial químico do solvente puro; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (SABADINI, et al., 1997).

Com o objetivo de manter constante a pressão de vapor no sistema, o solvente deve ser transferido para a solução por condensação. Assim, o solvente volátil é transferido desde a solução diluída, para a solução mais concentrada. A condensação do solvente gera um aumento de temperatura no circuito termistor que contem a solução, e este efeito induz um impulso elétrico que pode ser detectado. O osmômetro usado possui dois circuitos termistores, como se observa na Figura IV.18. Em estado estacionário, a diferença de temperatura $(\Delta T)_i$, entre ambos termistores se calcula através da equação (IV.16).

$$(\Delta T)_i = K_i \left[c / M_n + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right] \quad (IV.16)$$

Onde K_i é a constante de calibração em estado estacionário, c é a concentração da solução, M_n é a massa molar da amostra e A_2 e A_3 são o segundo e terceiro coeficiente viriais da amostra respectivamente.

Por outro lado, a diferença de temperatura $(\Delta T)_i$, é proporcional à diferença de resistência elétrica ΔS (diferenças de sinal de tensão em mV), entre os dois termistores, e com o objetivo de estabelecer esta proporcionalidade, se consideram os parâmetros experimentais característicos tanto do instrumento como do sistema. Os parâmetros são incluídos na constante de calibração K_p que pode ser obtida através de soluções, de diferentes molalidades, de uma substância de massa molar conhecida (solução padrão), usando a equação (IV.17).

$$(\Delta S_p / m_p)_{m_p \rightarrow 0} = K_p \quad (IV.17)$$

Onde, m_p é a molalidade da solução padrão, e K_p pode ser determinado mediante análise de regressão linear, sendo este, o coeficiente angular da curva ΔS_p versus m_p .

De forma similar, pode-se determinar a diferença de resistência elétrica, ΔS_a , para soluções de concentrações C_a (em g de amostra/kg do solvente), da amostra, de massa molar desconhecida. A constante K_a , pode-se obter também, através de uma análise de regressão linear, onde este parâmetro é o coeficiente angular da curva de ΔS_a versus C_a .

Assim, os valores de M_n podem ser determinados através de uma relação simples entre as dos constantes de calibração, K_p e K_a , segundo a expressão a seguir:

$$M_n = K_p / K_a \quad (g / mol) \quad (IV.18)$$

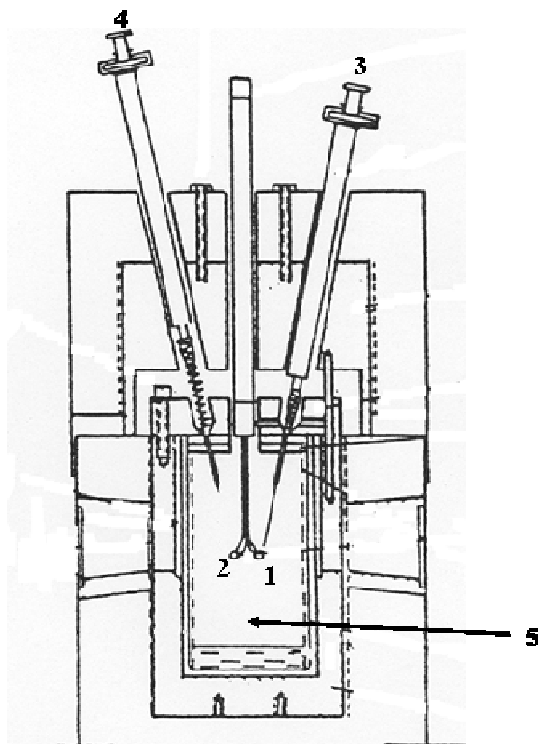


Figura IV.18 Esquema interno do sistema de medição do osmômetro de pressão de vapor.

Fonte: KNAUER, versão 0587, 10

1 –Termistor do solvente puro; 2- Termistor da solução da amostra; 3 –Seringa de injeção do solvente; 4 – Seringa de injeção da solução; 5 –Célula de medição.

IV.5.2 Metodologia experimental para obter as diferença de resistência elétrica ΔS

O procedimento experimental seguido para ler no osmômetro as diferenças de sinais de tensão ΔS se descreve a seguir: goteja-se uma pequena quantidade do solvente puro no termistor (1) e no termistor (2), se goteja a solução da amostra no mesmo solvente, para a qual é conhecida sua concentração. Ao injetar a gota da solução em um dos termistores, ocorre uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor, e a condensação do vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando, assim, quedas na temperatura e na resistência. Estas perturbações são traduzidas em sinais de tensão que podem ser lidas pelo sensor do equipamento.

IV.5.3 Características do osmômetro de pressão de vapor

O equipamento utilizado para as análises foi o osmômetro da marca KNAUER No. A0280, versão 0587 com os dados técnicos apresentados na tabela IV.12. Para realizar a curva de calibração, se utilizaram soluções de diferentes concentrações da substância padrão, Dibenzoila (Benzil $C_5H_5COCOC_6H_5$, de massa molar 210,23 g/mol marca Kodak) no solvente, Tolueno (Toluol P. A. Teor 99,5%, Densidade 0,870 marca MERCK). A escolha do Tolueno como solvente para estes ensaios se deve ao fato de ser um bom diluente para derivados de petróleo. A temperatura mantida na câmara do osmômetro foi de 55°C. Devido à alta viscosidade das amostras analisadas, foi necessário submeter as soluções ao banho ultra-som durante 15 minutos antes de injetá-las ao osmômetro.

Tabela IV.12. Dados técnicos do osmômetro de pressão de vapor usado.

Intervalo de massa molar:	40-35000 g/mol.
Concentração:	0.001-15 molal.
Sensibilidade:	0,005 molal de solução de Benzil em Benzeno.
Temperatura de trabalho:	Entre 5°C por acima da temperatura ambiente até 130°C.

IV.5.4 Procedimento para a determinação das massas molares das soluções com as frações de petróleos

Para a obtenção das massas molares, a etapa inicial foi a construção da curva de calibração, utilizando a dibenzoíla como padrão. A curva obtida mostrou o sinal de tensão em mV, como uma função da concentração de dibenzoíla em tolueno.

Lembrando que, para cada temperatura da destilação molecular, foi obtido um corte de destilado e outro de resíduo da destilação dos resíduos 400°C + dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta, os quais totalizaram 20 produtos. Para medir os sinais de tensão foram preparadas cinco soluções de diferente concentração de cada um destes produtos, e também foram preparadas cinco soluções de concentrações diferentes dos resíduos 400°C+

sem destilar, de ambos os petróleos. Desta forma, foram preparadas e analisadas um total de 110 soluções.

Durante o ensaio, cada solução foi analisada pelo menos 3 vezes para obter uma média das determinações (quer dizer, a mesma solução foi aplicada no termistor 3 vezes no mínimo para obter um sinal de tensão). Com os 5 sinais elétricos obtidos das 5 soluções para a amostra analisada, se gerou um gráfico de sinal de tensão versus concentração das soluções. De acordo com o comportamento observado dos dados obtidos, realizou-se uma regressão linear dos dados, para obter o coeficiente angular da reta, quer dizer, K_a . Com este valor e o valor do K_p obtido da amostra padrão foram obtidas as massas molares para esta amostra e as restantes segundo a equação (IV.18).

Resultados dos ensaios conduzidos.

Amostra padrão, Dibenzoila. Na tabela IV.13 são apresentados os dados de sinais de tensão obtidos da análise das soluções da amostra padrão. A curva de calibração considerada para os cálculos do parâmetro K_p , e que foi usada nas determinações das massas molares das amostras de ambos os petróleos se descreve na figura IV.19. Na tabela IV.14 são apresentados os parâmetros do ajuste linear da curva de calibração, junto com o valor da constante K_p da amostra padrão.

Tabela IV.13. Sinais de tensão das soluções da amostra padrão.

Concentração, C_p (mol/kg)	Sinais de tensão, ΔS (mV)			ΔS média
0,020	15,5	15,3	15,0	15,27
0,041	27,3	27,2	26,8	27,10
0,063	37,9	37,8	38,2	37,97
0,082	52,2	52,0	52,5	52,23
0,103	66,3	66,0	66,1	66,13

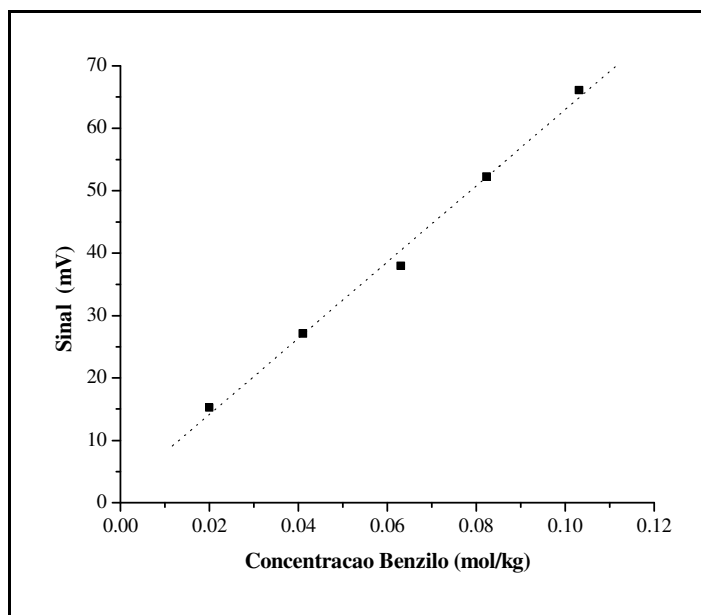


Figura IV.19. Curva de calibração da amostra padrão.

Tabela IV.14. Resultado do ajuste dos dados de tensão para a amostra padrão.

Equação linear do ajuste.	$\Delta S = 1,9619 + 610,51 C_p$
Índice de correlação, R.	0,9973
Constante de calibração da amostra padrão, K_p.	610,51 (mV kg/mol)

Observa-se na figura IV.19 um bom ajuste linear dos dados de tensão para o Dibenzoila, com um índice de correlação próximo de 1. Como se observa na tabela IV.14, o valor de K_p para a amostra padrão é 610,51 mV kg/mol. Este valor será usado na equação (IV.18) para o cálculo das massas molares das amostras dos petróleos.

Resíduo 400 °C+ e produtos da destilação molecular do petróleo Gamma+Sigma. Nas tabelas IV.15 a IV.25, são apresentados os sinais de tensão, os resultados do ajuste linear e os valores das massas molares calculadas com a equação (IV.17) para cada concentração das soluções preparadas, com cada uma das amostras do resíduo sem destilar, e dos produtos de destilado e de resíduo da destilação molecular. Nas figuras IV.20 a IV.30, são descritos os perfis de variação dos sinais de tensão pelas concentrações das soluções:

- **Resíduo 400 °C+ (sem destilar)**

Tabela IV.15. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo

Gamma+Sigma 400°C+.	
Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,672	2,28
4,540	3,97
6,207	5,7
9,167	8,57
14,253	12,27
Ajuste linear	
Equação: $\Delta S = 0,1499 + 0,8697 \text{ Ca}$	
$R = 0,99716$	
$Ka = 0,8697$	
Massa molar (g/mol) =	
$(610,51/0,8697)=701,95$	

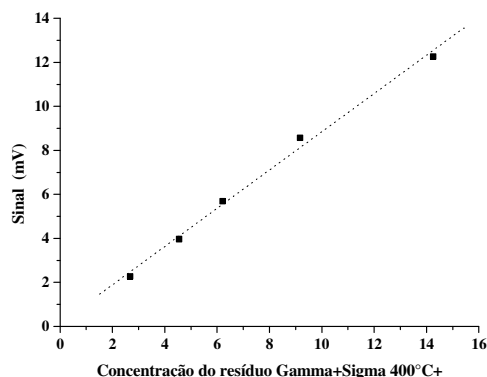


Figura IV.20. Curva de calibração para o resíduo Gamma+Sigma 400°C + (sem destilar)

- **Corte de destilado a 210 °C**

Tabela IV.16. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 210°C do resíduo

Gamma+Sigma 400°C+.	
Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
1,925	3,2
3,908	7,03
6,810	12,3
8,017	14,3
9,454	16,57
Ajuste linear	
Equação: $S = -0,0548 + 1,7823 \text{ Ca}$	
$R = 0,99938$	
$Ka = 1,7823$	
Massa molar (g/mol) =	
$(610,51/1,7823)=342,54$	

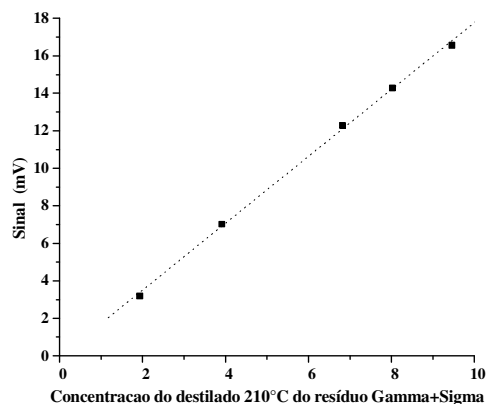


Figura IV.21. Curva de calibração para o destilado a 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- Corte de destilado a 230 °C

Tabela IV.17. Sinais de tensão e ajuste

linear das soluções da amostra de
destilado a 230°C do resíduo
Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,155	4,48
4,397	8,1
6,523	11,07
7,500	14,37
11,006	18,7

Ajuste linear

Equação: $S = 0,9945 + 1,6386 \text{ Ca}$

R = 0,999305

Ka = 1,6386

Massa molar (g/mol) =

$(610,51/1,6386)=372,58$

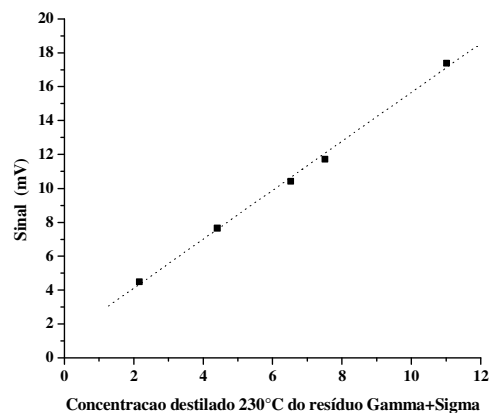


Figura IV.22. Curva de calibração para o
destilado a 230°C do resíduo
Gamma+Sigma 400°C+.

- Corte de destilado a 260 °C

Tabela IV.18. Sinais de tensão e ajuste

linear das soluções da amostra de
destilado a 260°C do resíduo
Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,270	3,87
3,448	6,10
5,948	10,20
7,285	12,13
10,862	17,10

Ajuste linear

Equação: $S = 0,7434 + 1,5323 \text{ Ca}$

R = 0,99824

Ka = 1,5323

Massa molar (g/mol) =

$(610,51/1,5323)=398,43$

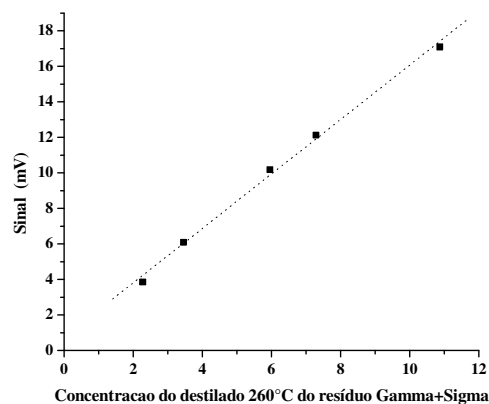


Figura IV.23. Curva de calibração para o
destilado a 260°C do resíduo
Gamma+Sigma 400°C+.

- Corte de destilado a 290 °C

Tabela IV.19. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,011	4,83
3,764	7,00
7,155	12,63
8,563	13,87
9,885	14,33

Ajuste linear

Equação: $S = 2,2040 + 1,2952 \text{ Ca}$
R = 0,98698
Ka = 1,2952
Massa molar (g/mol) =
 $(610,51/1,2952) = 471,37$

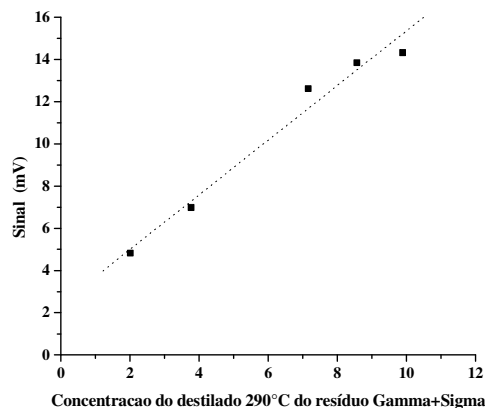


Figura IV.24. Curva de calibração para o destilado a 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- Corte de destilado a 325 °C

Tabela IV.20. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de destilado a 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,385	4,33
4,138	5,13
6,437	8,37
8,161	11,07
10,718	14,2

Ajuste linear

Equação: $S = 0,6907 + 1,2452 \text{ Ca}$
R = 0,99153
Ka = 1,2452
Massa molar (g/mol) =
 $(610,51/1,2452) = 490,29$

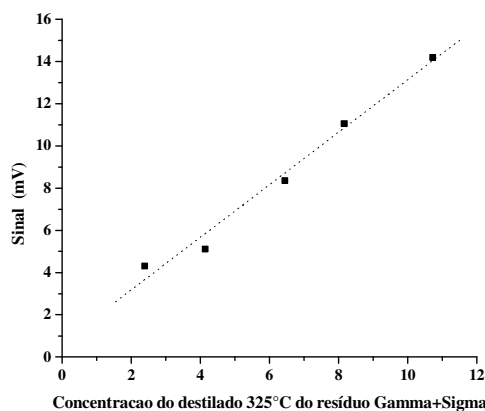


Figura IV.25. Curva de calibração para o destilado a 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- **Resíduo 210 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.21. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,356	1,63
3,879	2,77
6,695	4,60
7,874	6,23
9,741	8,27
Ajuste linear	
Equação: $S = -0,678 + 0,8803Ca$	
$R = 0,9898$	
$Ka = 0,8803$	
Massa molar (g/mol) = (610,51/0,8803)=693,53	

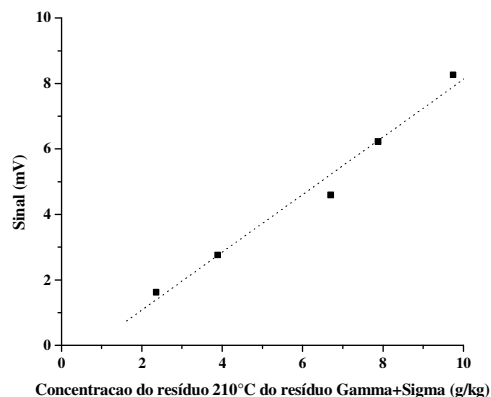


Figura IV.26. Curva de calibração para o resíduo 210°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- **Resíduo 230 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.22. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 230°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,558	2,97
4,224	4,17
6,925	6,1
8,103	7,43
10,460	8,13
Ajuste linear	
Equação: $S = 1,3371 + 0,6853Ca$	
$R = 0,9880$	
$Ka = 0,6853$	
Massa molar (g/mol) = (610,51/0,6853)=890,87	

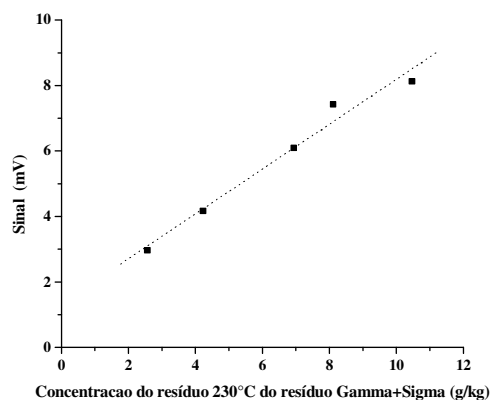


Figura IV.27. Curva de calibração para o resíduo 230°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- **Resíduo 260 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.23. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 260°C do resíduo Gamma+Sigma

400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,1839	2,47
6,4943	5,23
7,8448	5,95
10,3448	6,77

Ajuste linear

Equação: $S = 1,4792 + 0,5398 \text{ Ca}$

R = 0,9886

Ka = 0,5398

Massa molar (g/mol) =
 $(610,51/0,5398) = 1130,993$

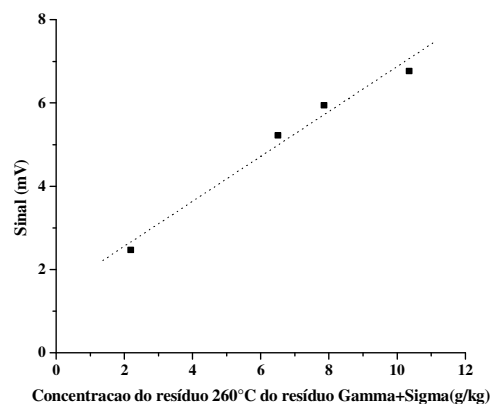


Figura IV.28. Curva de calibração para o resíduo 260°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- **Resíduo 290 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.24. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 290°C do resíduo Gamma+Sigma

400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,155	2,40
3,477	2,67
6,236	4,00

Ajuste linear

Equação: $S = 1,4179 + 0,4058 \text{ Ca}$

R = 0,9865

Ka = 0,4058

Massa molar (g/mol) =
 $(610,51/0,4858) = 1504,46$

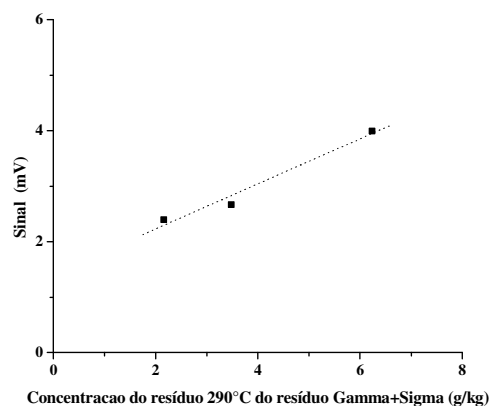


Figura IV.29. Curva de calibração para o resíduo 290°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

- **Resíduo 325 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.25. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra de resíduo 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,184	2,90
5,862	4,37
9,799	5,60
Ajuste linear	
Equação: $S = 2,1839 + 0,3541Ca$	
R = 0,9975	
Ka = 0,3541	
Massa molar (g/mol) = (610,51/0,3541)=1724,12	

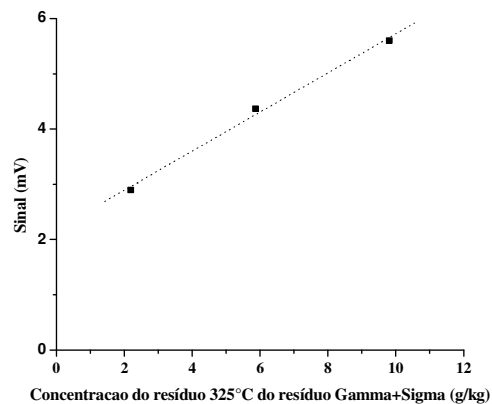


Figura IV.30. Curva de calibração para o resíduo 325°C do resíduo Gamma+Sigma 400°C+

Resíduo 400 °C+ e produtos da destilação molecular do petróleo Zeta. Nas tabelas IV.26 a IV.36, são apresentados os sinais de tensão, os resultados do ajuste linear e os valores das massas molares calculadas com a equação (IV.18), para cada concentração das soluções preparadas, com cada uma das amostras do resíduo sem destilar, e dos produtos de destilado e de resíduo da destilação molecular. Nas figuras IV.31 a IV.41, são descritos os perfis de variação dos sinais de tensão pelas concentrações das soluções:

- **Resíduo 400 °C+ (sem destilar)**

Tabela IV.26. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo

Zeta 400°C +.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
1,839	1,63
4,598	5,00
6,351	7,10
8,046	8,40
10,431	10,90
Ajuste linear	
Equação: $S = -0,0731 + 1,0682 \text{ Ca}$	
R = 0,9971	
Ka = 1,0682	
Massa molar (g/mol) =	
(610,51/1,0682)=571,53	

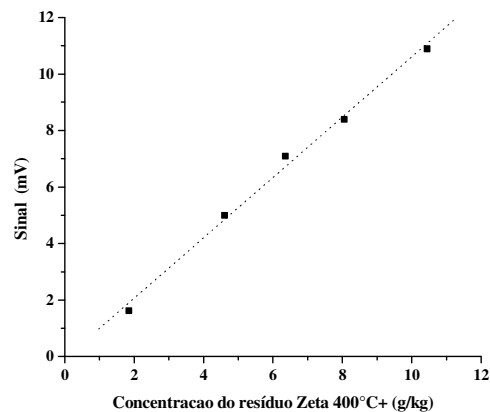


Figura IV.31. Curva de calibração para o resíduo Zeta 400°C +.

- **Corte de destilado 210°C**

Tabela IV.27. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 210°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
1,925	3,97
4,713	8,90
6,581	13,37
8,276	15,20
10,287	18,20
Ajuste linear	
Equação: $S = 0,9832 + 1,7219 \text{ Ca}$	
R = 0,99392	
Ka = 1,7219	
Massa molar (g/mol) =	
(610,51/1,7219)= 354,56	

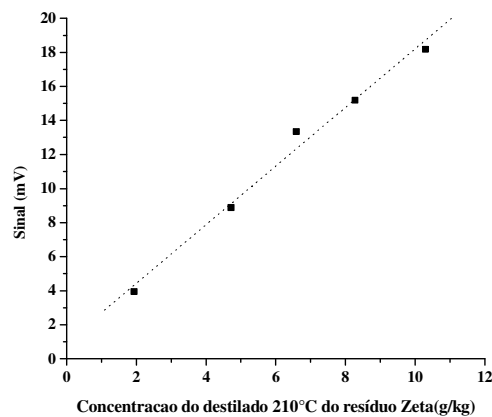


Figura IV.32. Curva de calibração para o destilado 210°C do resíduo Zeta 400°C+.

- Corte de destilado 230°C

Tabela IV.28. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 230°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,213	5,00
4,512	8,33
6,638	11,57
8,190	14,07
10,98	18,7
Ajuste linear	
Equação: $S = 1,3618 + 1,5636Ca$	
R = 0,99951	
Ka = 1,5636	
Massa molar (g/mol) = (610,51/1,5636)=390,45	

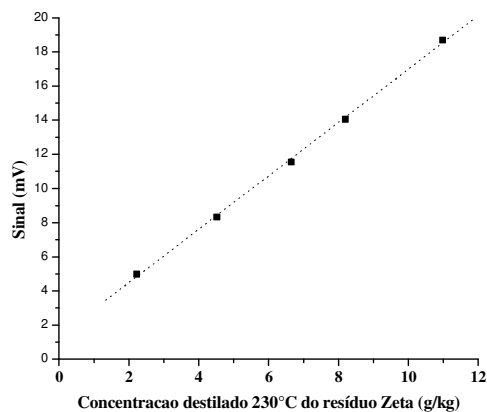


Figura IV.33. Curva de calibração para o destilado 230°C do resíduo Zeta 400°C+.

- Corte de destilado 260°C

Tabela IV.29. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 260°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,328	5,87
6,006	11,47
9,770	16,70
Ajuste linear	
Equação: $S = 2,5671 + 1,4549 Ca$	
R = 0,99965	
Ka = 1,4549	
Massa molar (g/mol) = (610,51/1,4549)=419,62	

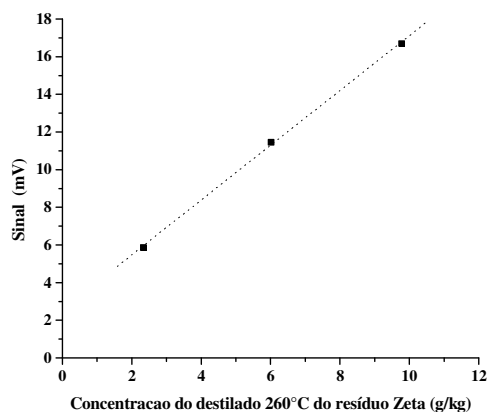


Figura IV.34. Curva de calibração para o destilado 260°C do resíduo Zeta 400°C+.

- Corte de destilado 290°C

Tabela IV.30. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 290°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
1,810	2,23
3,937	5,17
6,178	8,53
9,425	12,6
11,063	14,77
Ajuste linear	
Equação: $S = -0,1127 + 1,3532Ca$	
R = 0,99952	
Ka = 1,3532	
Massa molar (g/mol) = (610,51/1,3532)=451,16	

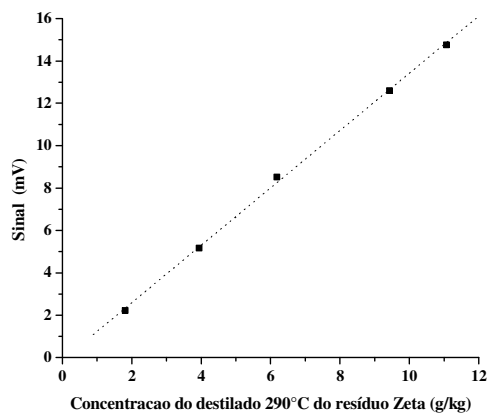


Figura IV.35. Curva de calibração para o destilado 290°C do resíduo Zeta 400°C+.

- Corte de destilado 325°C

Tabela IV.31. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do destilado 325°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,179	4,03
6,178	8,33
9,626	12,9
Ajuste linear	
Equação: $S = 0,4280 + 1,2916Ca$	
R = 0,99985	
Ka = 1,2916	
Massa molar (g/mol) = (610,51/1,2916)=472,68	

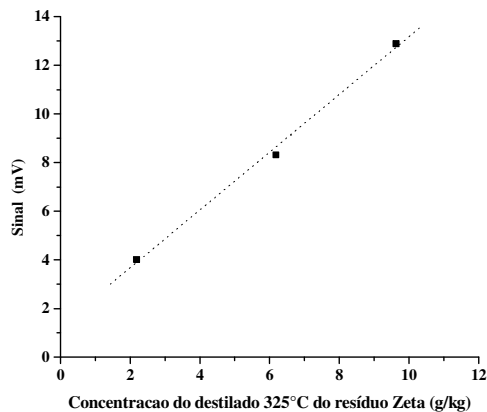


Figura IV.36. Curva de calibração para o destilado 325°C do resíduo Zeta 400°C+.

- **Resíduo 210 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.32. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 210°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,155	2,93
3,764	3,77
5,632	5,07
7,500	6,43
10,230	8,93
Ajuste linear	
Equação: $S = 0,9400 + 0,7774 \text{ Ca}$	
R = 0,9905	
Ka = 0,7774	
Massa molar (g/mol) = (610,51/0,7774)=785,27	

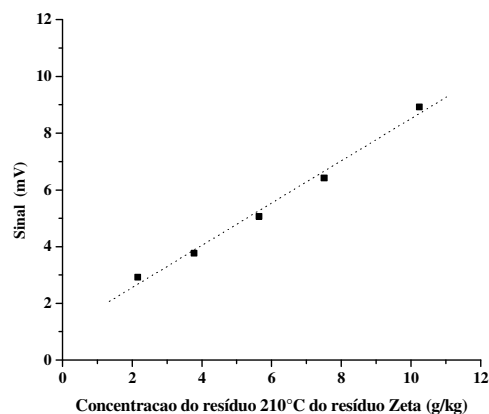


Figura IV.37. Curva de calibração para o resíduo 210°C do resíduo Zeta 400°C+.

- **Resíduo 230 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.33. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 230°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,098	3,73
4,425	5,50
7,012	6,90
8,362	7,97
10,259	9,13
Ajuste linear	
Equação: $S = 2,4384 + 0,6545 \text{ Ca}$	
R = 0,9985	
Ka = 0,6545	
Massa molar (g/mol) = (610,51/0,6545)=932,79	

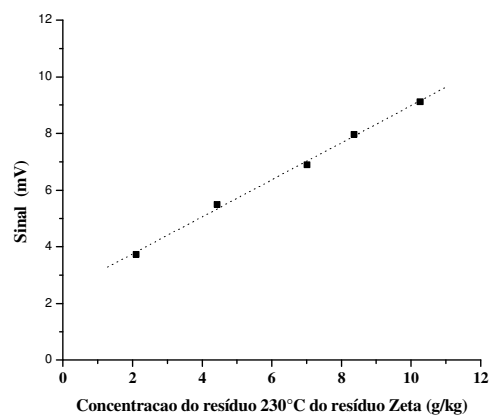


Figura IV.38. Curva de calibração para o resíduo 230°C do resíduo Zeta 400°C+.

- **Resíduo 260 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.34. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo

260°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,328	1,80
6,207	4,63
9,971	6,17
Ajuste linear	
Equação: $S = 0,6684 + 0,5725Ca$	
R = 0,9872	
Ka = 0,5725	
Massa molar (g/mol) =	
$(610,51/0,5725)=1066,39$	

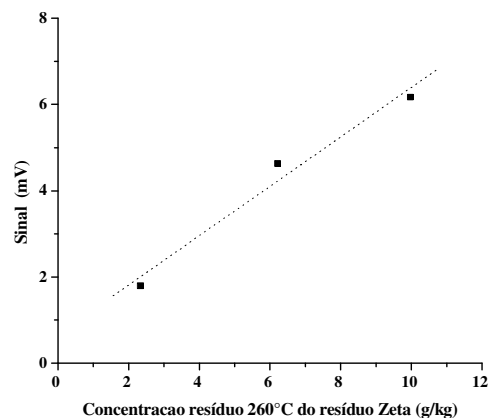


Figura IV.39. Curva de calibração para o resíduo 260°C do resíduo Zeta 400°C+.

- **Resíduo 290 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.35. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo

290°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,184	2,83
6,552	4,73
9,828	7,07
Ajuste linear	
Equação: $S = 1,4843 + 0,5482Ca$	
R = 0,9899	
Ka = 0,5482	
Massa molar (g/mol) =	
$(610,51/0,5482)=1113,66$	

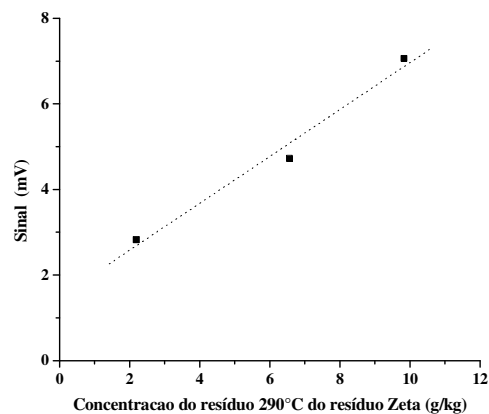


Figura IV.40. Curva de calibração para o resíduo 290°C do resíduo Zeta 400°C+.

- **Resíduo 325 °C da destilação molecular.**

Tabela IV.36. Sinais de tensão e ajuste linear das soluções da amostra do resíduo 325°C do resíduo Zeta 400°C+.

Concentração, Ca (g /kg)	ΔS média (mV)
2,299	2,70
5,930	4,87
8,103	5,90
9,713	6,08
Ajuste linear	
Equação: $S = 1,7962 + 0,4748 Ca$	
R = 0,9808	
Ka = 0,4748	
Massa molar (g/mol) = (610,51/0,4748)=1285,83	

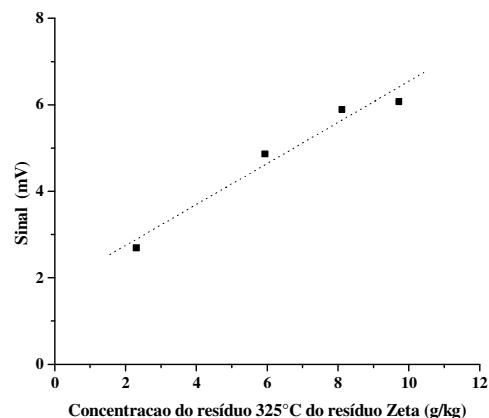


Figura IV.41. Curva de calibração para o resíduo 325°C do resíduo Zeta 400°C+.

Os resultados de massas molares, resumidas na tabela IV.37, e os perfis de comportamento das massas molares com a temperatura da destilação molecular, nas figuras IV.42 e IV.43, mostram um aumento linear da massa molar conforme aumenta a TDM, tanto para as correntes de destilado como para as correntes de resíduo, de ambos os resíduos 400°C+ destilados.

Este comportamento evidencia uma alta eficiência de separação do processo de destilação molecular onde os componentes mais pesados não evaporam e fazem parte da corrente de resíduos, enquanto os componentes mais leves da fração volatilizam formando a corrente de destilado.

Finalmente, observa-se uma semelhança entre os valores das massas molares das correntes de destilado de ambas as frações para as mesmas temperaturas de destilação molecular, confirmando que para uma temperatura de ebulição determinada, os componentes evaporados são os mesmos.

Por outro lado, nas correntes de resíduo, as diferenças das massas molares para uma temperatura de destilação molecular específica são maiores. Isto se deve a que nestas

correntes permanecem os componentes particulares de cada petróleo, com os que podem ser diferenciados.

Tabela IV.37. Resumo dos valores de massas molares para as correntes de destilado e resíduo da destilação molecular dos resíduos 400 °C + dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

PETRÓLEO	TIPO DE CORRENTE	PEV(°C)	MASSA MOLAR (g/gmol)
Gamma+Sigma 400°C +	Amostra sem destilar	400°C+	701,95
	Destilado 210°C	400 - 537	342,54
	Destilado 230°C	400 - 554	372,58
	Destilado 260°C	400 - 584	398,43
	Destilado 290°C	400 - 620	471,37
	Destilado 325°C	400 - 670	490,29
	Resíduo 210°C	537°C+	693,53
	Resíduo 230°C	554°C+	890,87
	Resíduo 260°C	584°C+	1130,99
	Resíduo 290°C	620°C+	1504,46
	Resíduo 325°C	670°C+	1724,12
Zeta 400°C +	Amostra sem destilar	400°C+	571,53
	Destilado 210°C	400 - 537	354,56
	Destilado 230°C	400 - 554	390,45
	Destilado 260°C	400 - 584	419,62
	Destilado 290°C	400 - 620	451,16
	Destilado 325°C	400 - 670	472,68
	Resíduo 210°C	537°C+	785,27
	Resíduo 230°C	554°C+	932,79
	Resíduo 260°C	584°C+	1066,39
	Resíduo 290°C	620°C+	1113,66
	Resíduo 325°C	670°C+	1285,83

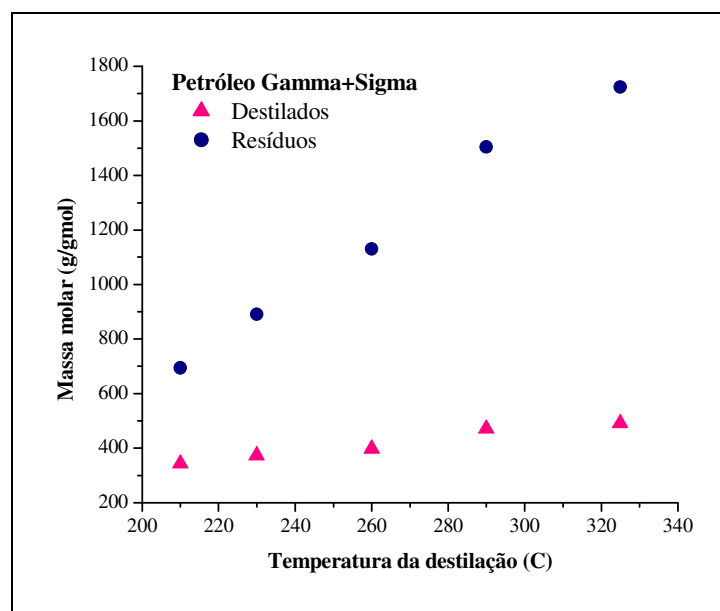


Figura IV.42. Variação das massas molares das correntes de destilado e resíduo com a TDM do petróleo Gamma + Sigma.

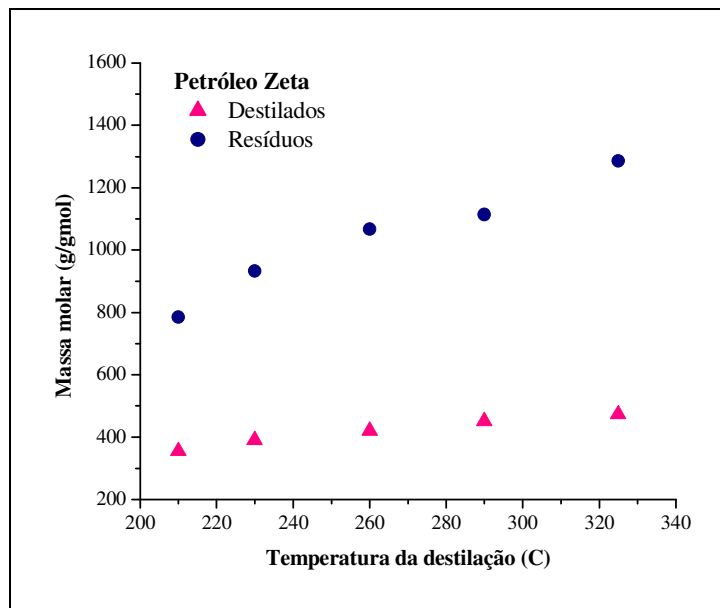


Figura IV.43. Variação das massas molares das correntes de destilado e resíduo com a TDM do petróleo Zeta.

IV.5.5 Formulação de uma correlação para o cálculo das massas molares de frações pesadas de petróleo

Os valores de massas molares experimentais, obtidos através da Osmometria de Pressão de Vapor, junto com as informações geradas da base de dados, do Simulador de Processo de Refino e Petroquímica PETROX 2.70/Petrobrás (NIEDERBERGER et al., 2005), foram usados para formular uma correlação generalizada que permite prever as massas molares de cortes pesados de petróleo. Esta correlação foi muito útil na formulação da modelagem matemática do processo de destilação molecular de resíduos de petróleos, como se destaca no Capítulo VI.

A equação foi formulada a partir do ajuste dos parâmetros originais da correlação API (FANG e LEI, 1999), devido aos valores dos parâmetros originais estarem definidos para frações leves. Esta permite como valores de entrada, a temperatura média de ebulição da fração analisada (*50% boiling point*). Para o ajuste, foram usados dados, da base do PETROX, de 14 petróleos pesados ($API \leq 25,5$). Depois, a correlação foi validada com dados da base do PETROX, de 7 petróleos diferentes, e com os dados experimentais

obtidos por VPO dos resíduos Gamma+Sigma 400°C e Zeta 400 °C. A metodologia para a formulação da correlação se descreve nas etapas a seguir:

- Etapa 1. Cálculo das massas molares e da densidade de referência: foram considerados como dados de referência as massas molares dos cortes 403°C-1000°C de 14 petróleos brasileiros com $API \leq 25,5$. Estas massas molares foram calculadas, dividindo-se o corte total, de cada petróleo, em várias frações, de acordo com a variação da massa molar, como se observa na tabela IV.38. Foram estimadas as massas molares médias de cada fração e a massa molar média do corte total para cada petróleo. Realizou-se um procedimento similar com as densidades e, neste caso, também foi calculado um único valor global representativo para todos os petróleos. Todos os dados de massas molares e de densidades foram gerados através do simulador, PETROX 2.70.
- Etapa 2. Verificação: realizaram-se os cálculos das massas molares das frações de petróleos estudadas, com a correlação API, representada na equação (IV.19). O objetivo desta etapa foi explorar a reprodutibilidade da correlação API original e avaliar a possibilidade de usá-la diretamente para o cálculo das massas molares das frações pesadas.

$$M_w = 219,05 \exp(0,003924 (t_b + 273,15)) \exp(-3,07 Dr) (t_b + 273,15)^{0,118} Dr^{1,88} \quad (IV.19)$$

Onde: M_w é a massa molar da fração, t_b é a temperatura média de ebulição da fração em °C e Dr é a densidade da fração a 15,5 °C. Os dados calculados com a correlação API foram comparados com os dados de massas molares de referência obtidos da Etapa 1. Os resultados desta etapa permitiram concluir que, a correlação API original, não era adequada para prever as massas molares das frações estudadas, portanto foi necessário fazer um ajuste dos parâmetros da mesma.

- Etapa 3. Ajuste: através do método dos mínimos quadrados, foram ajustados os parâmetros que constituem a correlação (IV.19). Para o ajuste, foram introduzidos dados de peso molecular versus temperatura média de ebulição, a uma densidade fixa. Estes dados são os de referência, obtidos anteriormente como se explica na Etapa 1. Depois de ter conseguido o melhor ajuste, foram calculadas novamente as massas molares com a correlação corrigida, e estas massas foram comparadas com os valores de referência.
- Etapa 4. Validação: a reprodutibilidade da correlação corrigida foi avaliada nesta etapa, comparando-se as massas molares das frações com temperaturas iniciais de ebulição acima dos 403°C, com as massas molares estimadas com a nova correlação, para 07 petróleos brasileiros diferentes. Também, foi feita a comparação das massas molares calculadas, com as obtidas pela técnica experimental de VPO, para os produtos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

Resultados obtidos

Cálculo das densidades a 15,6°C. Seguindo o procedimento descrito na etapa 1, foram calculadas as densidades médias para cada fração, Dr_m , e a densidade global, Dr_g . Foram incluídas no cálculo, todas as frações dos petróleos considerados. Na tabela IV.38, são apresentados estes resultados, junto com as temperaturas médias de ebulição de cada fração, as quais foram calculadas segundo a equação (IV.20):

$$t_b = \sum_{i=1}^N x_i t_{bi} \quad (IV.20)$$

Onde N é o número de pseudocomponentes da fração, x_i é a fração volumétrica do pseudocomponente i e, t_{bi} é a temperatura normal de ebulição do pseudocomponente i,

em (°C). Para calcular, a t_b médio para uma fração específica, (t_{bm}) foram consideradas as t_b parciais de cada fração, dos 14 resíduos de petróleo usados para o ajuste.

Cálculo das massas molares com a correlação API original. Com Dr_g e t_b , foram calculadas as massas molares das frações usando a correlação API. Para isto foi desenvolvida uma subrotina de cálculo em FORTRAN 90. Na tabela IV.39, são comparadas as massas molares calculadas com as de referência para os 14 petróleos considerados. A porcentagem média de desvio absoluto, AAD%, foi calculada usando a equação (IV.21):

$$AAD\% = (1/n) \sum_{i=1}^n \frac{|M_{W_{i,cal}} - M_{W_{i,ref}}|}{M_{W_{i,ref}}} * 100 \quad (IV.21)$$

Onde: n é o número total de dados, $M_{W_{i,cal}}$ é o valor da massa molar calculado para a fração e $M_{W_{i,ref}}$ é o valor da massa molar de referência da fração.

Observa-se na tabela IV.39, uma distribuição aleatória do erro ($e = M_{W_{ref}} - M_{W_{API-C}}$), porém, os valores calculados pela correlação API estão superestimando os valores das massas molares de referência, das frações pesadas estudadas. Os valores das massas molares calculadas são sempre mais altos para todos os petróleos, com uma porcentagem de desvio absoluto global de 6,84%. Sabendo que os parâmetros da correlação API foram definidos para frações e cortes de petróleos leves (93°C - 454°C), considera-se que a correlação API, com os parâmetros originais, não é adequada para o cálculo das massas molares das frações pesadas de petróleos e, portanto, foi necessário fazer uma correção dos parâmetros da correlação.

Tabela IV.38. Valores de densidades para cada fração dos petróleos estudados.

Fração	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11	F 12	F 13	F 14	F 15	F 16	Dr _m
t _{bm} (°C)	425,46	480,89	537,36	587,68	631,68	668,96	702,73	735,50	762,33	779,08	858,25	876,67	891,00	917,25	931,13	962,67	
Petróleo*(API°)																	Dr _g
CB-M (25,5)	0,9295	0,9449	0,9591	0,9830	1,0077	1,0253	1,0379				1,1517						
CB (25,5)	0,9426	0,9544	0,9760	1,0027	1,0155	1,0241	1,0347			1,0488			1,0637				1,0069
Zeta (25)	0,9259	0,9411	0,9590	0,9810	1,0088	1,0287		1,0518						1,0933			0,9987
Delta (23,1)	0,9415	0,9501	0,9637	0,9866	1,0070	1,0233	1,0345		1,0501						1,1043		1,0068
BI (22,2)	0,9351	0,9492	0,9634	0,9845	1,0060	1,0212	1,0327		1,0499					1,1715			1,0126
VO (21,7)	0,9303	0,9509	0,9627	0,9785	1,0023	1,0210	1,0343			1,0576		1,0542				1,0655	1,0057
M-P35 (20,0)	0,9449	0,9552	0,9708	1,0003	1,0274	1,0444	1,0594		1,0743					1,2331			1,0344
M-P19 (19,2)	0,9398	0,9537	0,9698	0,9920	1,0119	1,0256	1,0352		1,0505			1,1186				1,1285	1,0226
ML (17,8)	0,9538	0,9655	0,9805	1,0039	1,0251	1,0406	1,0526			1,0848		1,1570					1,0293
RO-42 (17,4)	0,9447	0,9535	0,9613	0,9768	0,9937	1,0061	1,0163		1,0339		1,1336					1,1660	1,0022
Gamma+Sigma (16,8)	0,9499	0,9590	0,9697	0,9858	1,0006	1,0113	1,0199			1,0493					1,1467		1,0103
MS-6-MLS-3B (16,1)	0,9528	0,9667	0,9872	1,0155	1,0387	1,0561	1,0681		1,0811					1,0858			1,0280
FA (13,2)	0,9443	0,9511	0,9604	0,9893	1,0167	1,0352	1,0497			1,0889					1,2007		1,0262
BCH (12,2)	0,9550	0,9719	0,9852	1,0051	1,0259	1,0421	1,0536			1,1045					1,2266		1,0411
																	Dr_g 1,0164

*Nome fantasia

Tabela IV.39. Comparação entre as massas molares de referência e as estimadas com a correlação API.

Petróleo*(API°)	Intervalo de t_b (°C)	M_{Wref}	M_{WAPI-C}	$e = M_{Wref} - M_{WAPI-C}$	AAD%
			(Calculado com a correlação API)		
CB-M (25,5)	425-862	728,54	795,56	-67,02	9,20
CB (25,5)	424,5-891	842,43	904,78	-62,35	7,40
Zeta (25)	422-919	827,99	886,83	-58,84	7,11
Delta (23,1)	425-925,5	854,66	924,49	-69,82	8,17
BI (22,2)	425-918	835,11	889,56	-54,44	6,52
VO (21,7)	425,5-964	1000,80	1085,67	-84,87	8,48
M-P35 (20,0)	425-919	816,75	854,06	-37,31	4,57
M-P19 (19,2)	425-968	961,07	1035,42	-74,35	7,74
ML (17,8)	427,5-883,50	814,84	851,52	-36,68	4,50
RO-42 (17,4)	425-956	927,33	1016,02	-88,68	9,56
Gamma+Sigma (16,8)	427-930,50	852,71	922,59	-69,88	8,20
MS-6-MLS-3B (16,1)	428-913	845,28	893,42	-48,15	5,70
FA (13,2)	424,5-931,5	846,15	888,72	-42,57	5,03
BCH (12,2)	427,5-937	840,44	869,97	-29,52	3,51
Global	422-968				6,84

* Nome fantasia

Ajustes dos parâmetros da correlação API. Para realizar o ajuste dos parâmetros da correlação API, foi feita uma regressão no linear utilizando o método dos mínimos quadrados. Os valores iniciais e ajustados dos 05 parâmetros da correlação (P1, P2, P3, P4 e P5) são descritos na tabela IV.40.

Considerando que os parâmetros da correlação API foram obtidos a partir de dados experimentais, e que, o ajuste destes parâmetros foi feito com dados de massas molares obtidas do simulador PETROX 2.70, foi permitida uma variação máxima e mínima dos parâmetros com respeito aos valores iniciais de +30% e -30% respectivamente. Isto, com o objetivo de fazer uma correção dos parâmetros da correlação API e não uma mudança drástica deles. Assim, estes permitiram fazer um cálculo mais aproximado ao valor real das massas molares dos cortes pesados de petróleo.

O valor da densidade usado na correlação foi de 1,0164 (que constitui a média global de todas as frações dos 14 petróleos considerados para fazer o ajuste). Com os parâmetros corrigidos, a nova correlação pode ser reescrita como na equação (IV.22).

Tabela IV.40. Valores iniciais e corrigidos dos parâmetros da correlação API.

Parâmetro	Valor inicial	Limite inferior (-30%)	Limite superior (+30%)	Parâmetro ajustado
P1	219,05	153,335	284,77	284,752
P2	0,003924	0,002747	0,005101	0,00322
P3	-3,07	-3,991	-2,149	-2,517
P4	0,118	0,0826	0,1534	0,0826
P5	1,88	1,216	2,444	2,44

$$M_w = 284,752 \exp(0,00322(t_b + 273,15)) \exp(-2,517 Dr_g)(t_b + 273,15)^{0,0826} Dr_g^{2,44}$$

$$Dr_g = 1,0164$$

(IV.22)

Onde Dr_g é a densidade global do corte.

Os novos valores de massas molares estimados com a correlação corrigida foram comparados com os valores de referência na tabela IV.41. Uma representação gráfica dos resultados também é feita na figura IV.44.

Observa-se uma boa correspondência entre as massas molares calculadas e as de referência. A distribuição do valor do erro mostrada na figura IV.44 é completamente aleatória e os valores oscilam ao redor do zero, para todas as frações estudadas.

A correlação corrigida representa melhor os valores de referência, obtendo-se uma significativa redução, na porcentagem global de desvio absoluto, neste caso de 1,27%.

Tabela IV.41. Comparação entre as massas molares calculadas com a correlação corrigida e as de referência.

Petróleo*(API°)	M_{Wref}	M_{WC-C}	e	AAD%
		(Calculado com a correlação corrigida)	$e = M_{Wref} - M_{WAPI-C}$	
CB-M (25,5)	728,54	754,83	-26,29	3,61
CB (25,5)	842,43	828,77	13,66	1,62
Zeta (25)	827,99	812,92	15,07	1,82
Delta (23,1)	854,66	846,51	8,16	0,95
BI (22,2)	835,11	831,76	3,36	0,40
VO (21,7)	1000,80	957,29	43,51	4,35
M-P35 (20,0)	816,75	824,06	-7,31	0,90
M-P19 (19,2)	961,07	944,06	17,01	1,77
ML (17,8)	814,84	812,83	2,02	0,25
RO-42 (17,4)	927,33	931,49	-4,16	0,45
Gamma+Sigma (16,8)	852,71	850,96	1,75	0,20
MS-6-MLS-3B (16,1)	845,28	835,38	9,89	1,17
FA (13,2)	846,15	843,79	2,36	0,28
BCH (12,2)	840,44	840,15	0,29	0,03
Global				1,27

* Nome fantasia

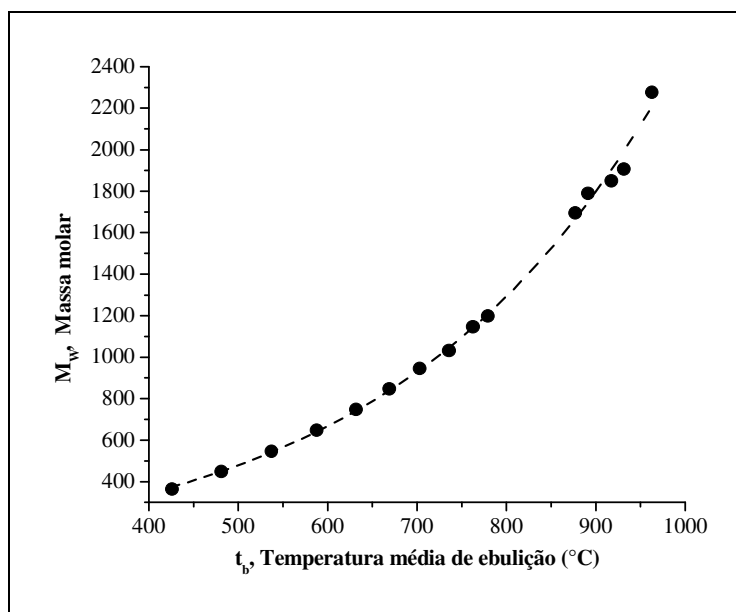


Figura IV.44. Massa molar estimada com a correlação corrigida (• M_{Wref} ; --- M_{WC-C})

Validação da correlação desenvolvida com valores de massas molares obtidas do banco de dados do simulador PETROX 2.70. Para verificar a reprodutibilidade da correlação corrigida, foram comparados valores de massas molares das frações pesadas de 07 petróleos brasileiros, com as estimadas através da equação (IV.22).

Os 07 petróleos escolhidos para a validação são diferentes daqueles usados no ajuste. Estes possuem densidades API que estão no mesmo intervalo de valores usados no ajuste ($24,8 \geq \text{API}^\circ \geq 17,5$).

Durante a época de realização deste trabalho, não se dispunha de um banco de dados experimentais de massas molares o suficientemente grande, para realizar o ajuste dos parâmetros, por isto, foram usados dados que o simulador, PETROX 2.70 gerou durante a simulação do processo de refino destes petróleos. Estes dados de massas molares assim como as densidades e outras propriedades físico-químicas são confiáveis, e usados nas plantas de refino da PETROBRAS para fazer as previsões das curvas PEV dos petróleos.

Atualmente, no LDPS/LOPCA/UNICAMP se está construindo uma base de dados experimentais de propriedades físico-químicas, das correntes de destilado e de resíduo da destilação molecular, de resíduos $400^\circ\text{C}+$ de vários petróleos pesados e ultra-pesados, que servirão para realizar uma posterior validação da correlação corrigida, em pesquisas futuras.

Para o cálculo das massas molares com a equação (IV.22), foi mantido constante o valor da densidade em 1,0164.

A tabela IV.42, lista a porcentagem média de desvio absoluto e global, envolvidos na predição das massas molares, para cada valor de temperatura média de ebulição.

Pode-se observar que a correlação consegue fazer uma boa reprodução das massas molares, reportando um valor pequeno de desvio absoluto de 2,20%.

A figura IV.45, mostra o comportamento do erro. A distribuição deste é aleatória e, além disso, os valores do erro oscilam em torno do zero, para todos os petróleos estudados.

A nova correlação faz, assim, uma melhor representação dos valores de massas

molares das frações de petróleo.

Tabela IV.42. Resultados da validação da correlação corrigida.

Petróleo* (API)	t_b (°C)	M_{wref}	M_{WC-C}	AAD%
SP-T (24,8)	615	720,69	701,82	2,62
M-P37 (22,8)	619,5	725,63	712,36	1,83
CR (22,4)	616,5	722,62	705,32	2,39
RO-L (21,8)	621,5	728,19	717,1	1,52
MS -3-MLS-2 (21,4)	619	723,01	711,18	1,64
M-P32 (19,6)	613	720,29	697,19	3,21
Sigma(17,5)	627	714,39	730,28	2,22
Global				2,20

* Nome fantasia

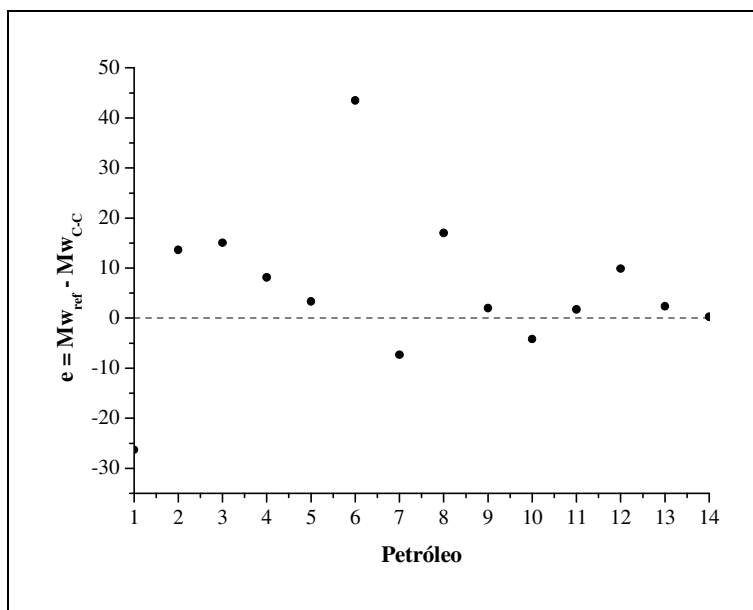


Figura IV.45. Distribuição do erro para as massas molares estimadas com a correlação corrigida.

Validação da correlação API corrigida com valores de massas molares obtidas pela VPO. Nas figuras IV.46 e IV.47, são comparados os valores de massas molares experimentais e calculados para os cortes de destilado e de resíduo, da destilação molecular, dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

Os resultados indicam que, a correlação faz uma boa representação dos valores experimentais. A correlação reproduz com boa precisão as massas molares dos cortes de destilado.

No caso das massas molares dos resíduos, a precisão da equação é menor, no entanto, consegue acompanhar a tendência dos resultados experimentais.

Em geral, se observa que os resultados de massa molar calculados pela equação IV.22, são maiores dos obtidos pela VPO. A falta de precisão, no caso dos valores para os resíduos, pode ser justificada ao fato da técnica da VPO ser fortemente influenciada pelo estado de associação das moléculas asfálticas, presentes nestas amostras, e que são sensíveis à temperatura do teste e à polaridade do solvente usado.

Merdrignac e Espinat (2007) observaram que na técnica de VPO, um aumento na temperatura do ensaio, pode induzir a uma maior dissociação das macromoléculas asfálticas (associadas na forma de agregados), o que leva, a uma diminuição no valor da massa molar. Baseando-se nestes resultados, se poderia dizer, que ensaios, de massa molar, a temperaturas menores à usada nesta tese (55°C), reportariam resultados comparáveis com os calculados com a correlação API corrigida.

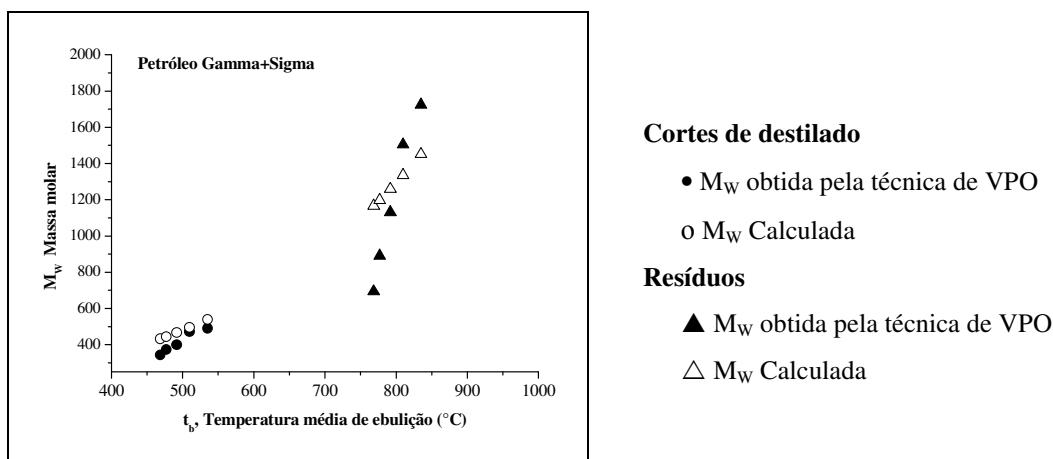


Figura IV.46. Comparação entre as massas molares calculadas e geradas pela técnica VPO, para os cortes de destilados e resíduos da destilação molecular, do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

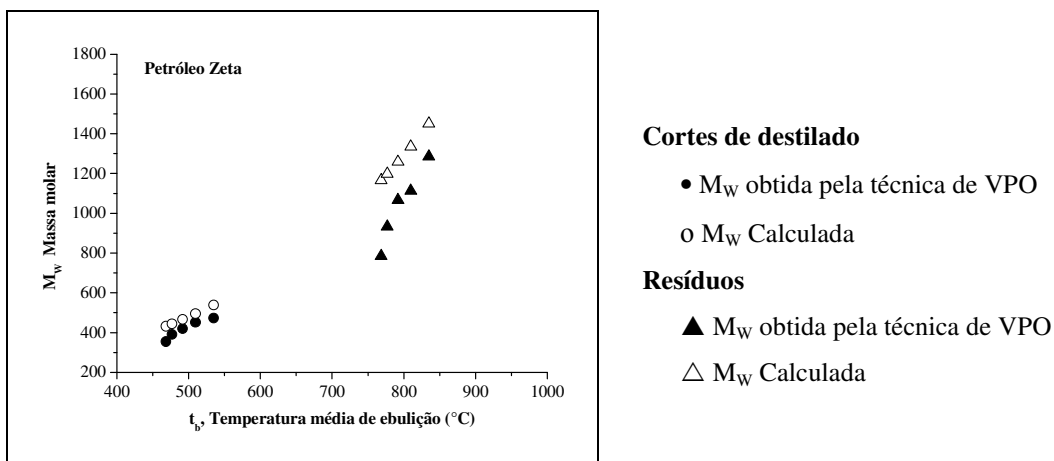


Figure IV.47. Comparação entre as massas molares calculadas e geradas pela técnica VPO, para os cortes de destilado e resíduos da destilação molecular do resíduo Zeta 400°C+.

IV.6 ANÁLISE ELEMENTAR DOS CORTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO OBTIDOS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Através da análise elementar de uma mistura de hidrocarbonetos, é possível determinar a porcentagem em massa dos principais elementos constitutivos da mesma, os quais são: carbono (C) hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S). De acordo com as quantidades de cada um destes elementos, pode-se avaliar a qualidade da mistura. Por outro lado, a determinação destas composições é de fundamental importância porque permite determinar a razão H/C, a qual está relacionada com o grau de aromaticidade da mistura.

Em frações de petróleo, a razão H/C diminui com o incremento da temperatura de ebulição, enquanto o conteúdo de nitrogênio, de enxofre e de componentes metálicos aumenta significativamente, diminuindo assim a qualidade da fração (RIAZI, 2004).

A composição elementar em frações de petróleo é medida através dos analisadores elementares ou analisadores CHN, nos quais é realizada a combustão simultânea de todos os elementos, em um ambiente oxidante (oxigênio puro) a 1000°C.

Durante o processo, os átomos de carbono são reduzidos a dióxido de carbono (CO_2), os átomos de hidrogênio são convertidos a água (H_2O), e os átomos de nitrogênio são transformados em seus óxidos (NO e NO_2). Os óxidos de nitrogênio são depois reduzidos a nitrogênio através de uma reação de eliminação de oxigênio, em ambiente com cobre a 650°C . A mistura dos gases CO_2 , H_2O e N_2 é separada por cromatografia gasosa usando um detector de condutividade térmica (TCD). De forma similar, o enxofre é oxidado a dióxido de enxofre (SO_2) e é detectado por cromatografia (TCD).

A quantidade de oxigênio é determinada quando este é liberado durante a transformação do CO_2 para CO a altas temperaturas. O gás liberado é medido usando um cromatógrafo de gás.

Os métodos padronizados usados para realizar a análise elementar em óleos cru e produtos de petróleo são (RIAZI, 2004):

- ASTM D-1018, D-3178 e D-3343: que determinam o conteúdo de hidrogênio;
- ASTM D-3179, D-3228 e D-3431: que determinam o conteúdo de nitrogênio;
- ASTM D-1552 e D-4045: que determinam o conteúdo de enxofre.

Para este projeto de tese, os ensaios de análise elementar dos resíduos destilado e dos produtos obtidos foram realizados pelo CENPES/Petrobrás, usando o Analisador Elementar, da marca Perkin Elmer modelo 2400, e os métodos ASTM D 1552 (2008) e ASTM D 3228 (2008). Os resultados fornecidos são registrados na tabelas IV.43 e IV.44 a seguir:

Tabela IV.43. Análise elementar dos produtos de destilado da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

Petróleo	Corte destilado (PEV, °C)	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	H/C
Gamma+Sigma	400-537	87,7	12,7	< 0,3	0,5	0,145
	400-554	87,0	12,8	< 0,3	0,6	0,147
	400-584	87,0	12,7	< 0,3	0,5	0,146
	400-620	86,9	12,0	< 0,3	0,5	0,138
	400-670	88,1	12,7	< 0,3	0,6	0,144
Zeta	400-537	86,2	11,9	< 0,3	< 0,3	0,138
	400-554	86,2	12,0	< 0,3	< 0,3	0,139
	400-584	85,9	11,8	< 0,3	< 0,3	0,137
	400-620	86,0	11,9	0,3	0,5	0,138
	400-670	86,5	11,8	0,3	0,5	0,136

Tabela IV.44. Análise elementar dos resíduos da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta.

Petróleo	Resíduo (PEV, °C)	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	H/C
Gamma+Sigma	537°C +	86,5	10,9	0,8	0,9	0,126
	554°C +	86,6	10,9	0,8	0,9	0,126
	584°C +	86,6	10,8	0,8	0,9	0,125
	620°C +	87,1	10,8	0,9	1,0	0,124
	670+	87,1	10,9	0,9	0,9	0,125
Zeta	537°C +	86,1	10,6	1,0	0,8	0,123
	554°C +	87,0	10,7	1,0	0,8	0,123
	584°C +	85,8	10,3	1,0	0,7	0,120
	620°C +	86,4	10,3	1,0	0,9	0,119
	670°C +	86,3	10,3	1,1	0,8	0,119

Os resultados da análise elementar dos produtos de destilado e dos resíduos da destilação molecular foram os característicos das frações e resíduos dos petróleos pesados (ALTGELT e BODUSZYNSKI, 1994).

Observa-se nas tabelas IV.43 e IV.44 que, o componente que se apresenta em maior proporção é o carbono, indicando assim a presença de estruturas dos aromáticos e dos asfaltenos nas misturas. Estruturas oxigenadas são apresentadas nas misturas, mas em menores quantidades.

Também, se observa que, o conteúdo de oxigênio aumenta com o aumento da temperatura da destilação molecular, e em particular, nos resíduos da destilação, a concentração destas estruturas é a mais alta, por estarem constituídos dos componentes mais pesados do resíduo do petróleo destilado.

A quantidade de nitrogênio em ambos os produtos da destilação também é baixa, quando comparada com a quantidade dos outros elementos, no entanto estas quantidades são significativas, por sua grande influencia nos processos de hidrotratamento, pois, estes induzem à inatividade ou envenenamento do catalisador. Observa-se que estas quantidades são maiores nos resíduos da destilação molecular e a tendência é a aumentar conforme aumenta a temperatura da destilação.

A razão H/C para os cortes de destilado é maior do que para os resíduos da destilação molecular, o que mostra que componentes aromáticos e asfaltenos foram concentrados eficientemente nos resíduos da destilação. Por outro lado, se observa que esta razão diminui conforme aumenta a temperatura da destilação molecular, indicando que o grau de aromaticidade destes produtos aumenta também com o aumento da temperatura do processo.

IV.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Neste capítulo, foram apresentados os resultados da caracterização físico-química, realizadas nas amostras dos resíduos 400°C+, dos petróleos Gamma+Sigma e Zeta. Também, foram caracterizados os produtos de destilado e de resíduo da destilação molecular dos resíduos 400°C+ dos petróleos mencionados anteriormente.

Para a caracterização das amostras, foram feitos ensaios de:

- Viscosidade: pela metodologia Stabinger, para os cortes de destilado, e pela análise reológica, para os resíduos sem destilar, e os resíduos da destilação molecular.
- Massa específica: pela metodologia Stabinger, para os cortes de destilado, e pelo método do picnômetro para os resíduos sem destilar, e os resíduos da destilação molecular.
- Massa molar: pela metodologia da Osmometria de Pressão de Vapor (VPO), tanto para os cortes de destilado, como para os resíduos.
- Análise elementar: através da cromatografia gasosa, usando um detector de condutividade térmica (TCD). Neste caso, as análises foram realizadas pelo CENPES/Petrobras.

Por outro lado, com os resultados das análises físico-químicas, foram formuladas correlações que descrevem o comportamento das propriedades dos resíduos de petróleo em função da temperatura. Um total de três correlações foram formuladas: para o cálculo da viscosidade, da massa específica e da massa molar. Também, foram definidos parâmetros como o coeficiente de expansão térmica e o coeficiente volumétrico térmico. Para a formulação destas correlações, foram utilizados dados experimentais de mais dois resíduos de petróleo: o resíduo 380°C+, do petróleo Sigma, e o resíduo 460°C+, do petróleo Delta.

Além de definir a natureza dos resíduos de petróleo estudados, todas as análises físico-químicas foram fundamentais para a construção das equações a serem utilizadas na modelagem e para a realização da simulação do processo de destilação molecular de resíduos de petróleos, tema que se descreve em detalhe no Capítulo VI.

CAPÍTULO V

ANÁLISE DO DESENVOLVIMENTO DO

PROTÓTIPO DE DESTILADOR MOLECULAR

NACIONAL

V.1 INTRODUÇÃO

A idéia da construção de um equipamento para a destilação de substâncias termicamente sensíveis ao calor e, em especial, voltado à análise de cortes e resíduos pesados de petróleo, surgiu da necessidade de dispor de um equipamento específico para o estudo deste tipo de amostras, que são de difícil manipulação durante o processo, tanto no momento de fazer a alimentação ao sistema, como durante a coleta do produto obtido.

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e o Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, já dispunha de um equipamento de destilação molecular importado da UIC GmbH, o que foi adquirido inicialmente, para fazer purificações de óleos minerais e misturas simples, no entanto, através de pesquisas desenvolvidas pelo grupo (SANTOS, 2005), e (WINTER, 2007) foi implementada sua utilização também, na destilação molecular de óleos lubrificantes e cortes pesados de petróleo.

Embora, o destilador importado tenha demonstrado um ótimo desempenho na purificação de óleos e na separação de cortes de petróleo, para a construção da curva PEV foram verificadas limitações operacionais para processar este tipo de amostras, como deficiências no aquecimento das linhas de saída do produto, sua pouca capacidade volumétrica de processamento e o fato de ser importado, o que impede a rápida manutenção, atualização, ou mesmo ajuste, gerando dificuldades na agilidade para realizar as separações destas misturas complexas.

Com o objetivo de satisfazer as necessidades indicadas acima, e como parte de seu trabalho de pós-doutoramento, supervisionado pelos coordenadores de ambos os laboratórios, o pesquisador Dr. César Benedito Batistella projetou o novo destilador molecular (tanto o centrífugo quanto o de filme descendente) e, posteriormente conduziu e supervisionou com o apoio financeiro da FINEP/Petrobras (através de projeto CEPETRO),

a construção de um protótipo nacional de destilador molecular de filme descendente baseado no projeto anterior. O destilador foi adequado para realizar ensaios de destilação, em cortes pesados de petróleo, com facilidade operacional, operação a temperaturas elevadas, elevada taxa de destilação, com facilidades anti-solidificação e escoamento nas linhas do produto obtido e rápida operação, características muito importantes quando se trabalha com petróleo.

Neste capítulo, são apresentadas as características operacionais do destilador construído, incluindo a metodologia experimental implementada para a separação das frações constitutivas dos cortes pesados de petróleo. Por outro lado, através de uma análise estatística é feito um estudo das principais variáveis que influenciam no rendimento das frações de petróleo obtidas, definindo as melhores condições operacionais para a destilação destas amostras. Por fim, através da construção da curva PEV do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, é feita uma análise comparativa do desempenho dos destiladores nacionais e o importado.

V.2 DESCRIÇÃO DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE NACIONAL (Metálico)

V.2.1 Características do destilador molecular nacional

Uma imagem fotográfica do destilador molecular nacional instalado no LDPS/LOPCA da UNICAMP é apresentada na figura V.1. Observa-se, de forma geral, que o módulo de destilação está constituído por um tanque de alimentação, na parte superior, o que permite aquecer a amostra a ser destilada, uma bomba de engrenagem de alta precisão, que permite alimentar a amostra ao evaporador, a seguir, o agitador, que espalha a amostra na forma de uma camada fina na parede interna do evaporador. Na região central, se observa o evaporador, onde acontece a vaporização dos componentes mais leves da amostra e no interior do evaporador também se encontra o condensador, que condensa os componentes evaporados durante o processo.

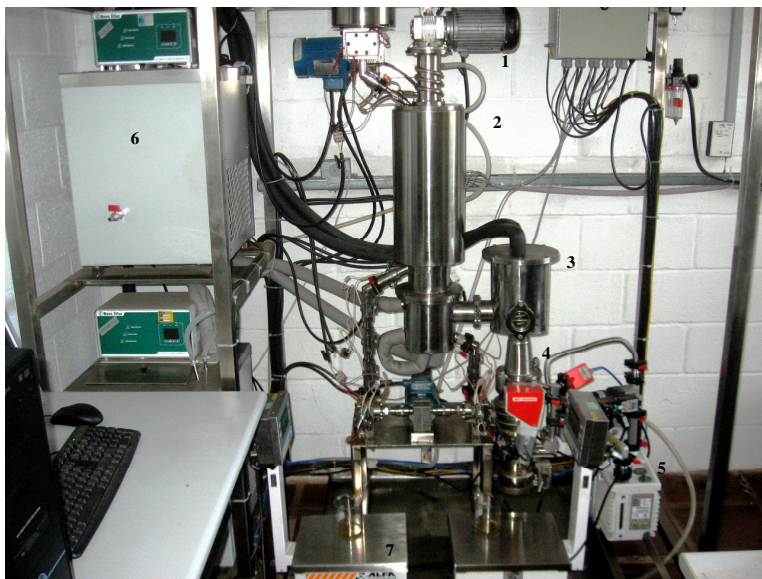


Figura V.1. Unidade de destilador molecular nacional para caracterização de cortes e resíduos pesados de petróleo pertencente ao LDPS/LOPCA/UNICAMP.

1 –Bomba de agitação, 2 –Evaporador, 3 –"trap" da bomba de vácuo, 4 –Bomba difusora, 5 –Bomba mecânica, 6 –Banho do condensador, 7 –Balanças.

Nos lados esquerdo e direito do evaporador, se encontram as calhas que conduzem o resíduo não evaporado e o produto condensado, respectivamente, até as tubulações de saída para sua coleta.

Na parte inferior da foto se observam duas balanças, que permitem fazer as medições em tempo real da massa de destilado e resíduo da destilação produzidos.

À esquerda do evaporador, se encontram os sistemas de banhos térmicos, um deles constituído pela água que circula pelo condensador e o outro constituído por um líquido de resfriamento (etilenglicol) que resfria os "traps" do sistema de vácuo.

Por fim, á direita do evaporador, se observam as bombas de vácuo (bomba mecânica e bomba difusora), e acessórios que permitem gerar a pressão de vácuo necessária para a destilação.

O destilador molecular nacional foi projetado buscando-se a melhor eficiência de evaporação, com alto desempenho operacional, para assim, proporcionar o menor risco térmico possível, com elevada taxa de destilação e com um mínimo de tempo de contato térmico.

As características principais deste módulo de destilação são descritas a seguir (MACIEL FILHO et al., 2006b):

- Apresenta possibilidades de operação em níveis de temperatura até 400 °C;
- Vazão de alimentação rigorosamente constante e controlada;
- Aquecimento das linhas com elevado controle térmico;
- Sistema de aquecimento do evaporador dividido por setores, dotado de um eficiente sistema de medição e controle;
- Sistema de resfriamento do condensador com temperatura controlada;
- Rotação do gerador de filme ajustável de acordo com o processo;
- Sistema de alto-vácuo, dimensionado para condições mais extremas de processo;
- Todo o projeto do equipamento é constituído em aço inoxidável, com elevado nível de automação, incluindo-se supervisórios, com sistemas térmicos prevendo as dificuldades operacionais envolvendo petróleos pesados, com operação contínua;
- Capacidade operacional de 10 litros/hora;
- Todas as funções do destilador molecular são comandadas através do software HISCADA (2006) construído especialmente para operar o equipamento.

V.2.2 Metodologia de operação do processo de destilação no destilado molecular nacional

O funcionamento total do módulo de destilação está sob o comando do software HISCADA (2006), construído especialmente para supervisionar o processo de destilação. Uma imagem do quadro de operações do software é apresentada na figura V.2 a seguir.

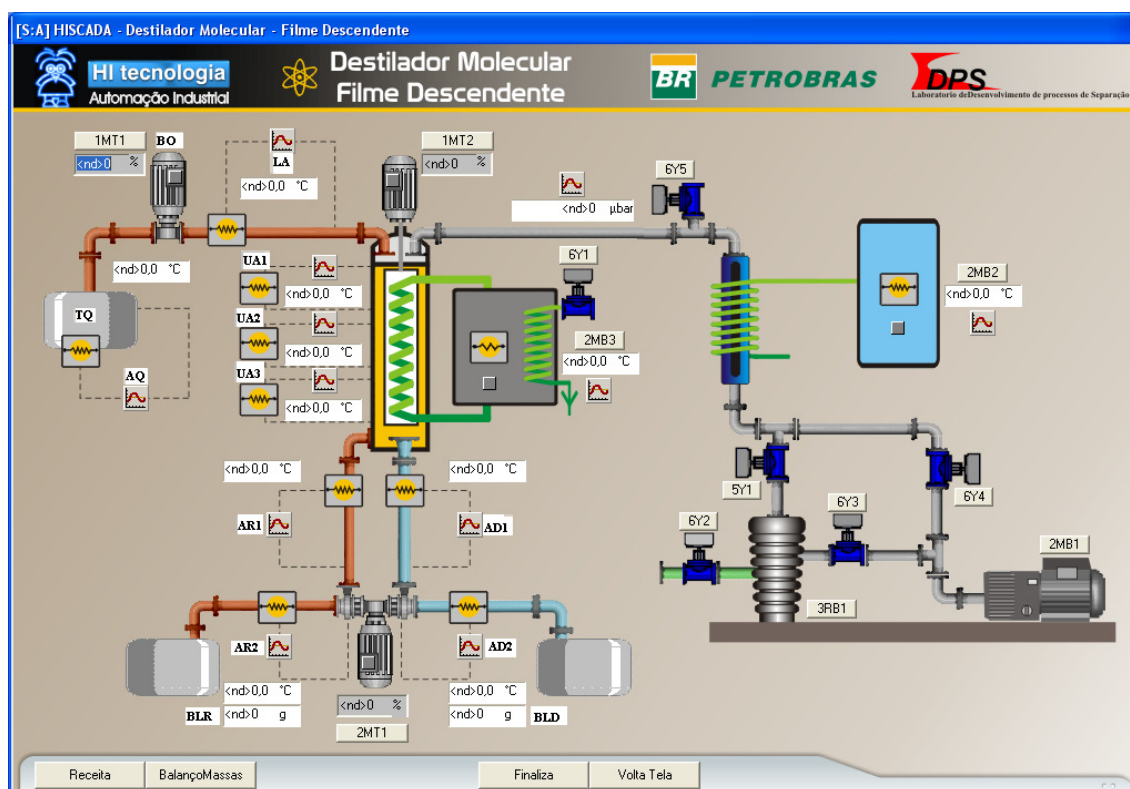


Figura V.2. Quadro de controle do software HISCADA que comanda as operações realizadas no módulo de destilação molecular.

O procedimento completo de destilação molecular, no módulo da figura V.2, exige o cumprimento das etapas a seguir.

Etapla preliminar. Nesta etapa, o equipamento é preparado para realizar o processo de destilação molecular seguindo o seguinte procedimento:

- Purgar: este procedimento é realizado através da limpeza do sistema de “trap” das bombas de vácuo. O sistema de “trap” captura as moléculas que não conseguiram condensar durante a destilação e que por sua volatilidade e pelo alto vácuo do processo, migram em direção às bombas. Para garantir um bom funcionamento das bombas é recomendado fazer uma purga, ao menos cada dois dias durante um processo de destilação contínua.
- Permitir entrada de fluidos de resfriamento: consiste em abrir as válvulas de entrada de água para o sistema de resfriamento dos motores das bombas, e abrir as válvulas de entrada de ar comprimido, que auxilia no sistema de alto vácuo.
- Fornecer energia elétrica ao sistema: este procedimento é conseguido através do acionamento da chave de energia que alimenta todo o sistema.
- Acionar o sistema de comando digital HISCADA: ligando o computador e introduzindo a senha no sistema de comando é conseguido o acesso ao sistema. A partir daqui, todas as operações serão dirigidas usando o software.
- Ativar o sistema de resfriamento da bombas: através deste sistema, são protegidas as bombas de vácuo de qualquer molécula formada durante o processo, e que não consegue condensar. Ativando o objeto **2MB2**, na tela do HISCADA (figura V.2), se consegue acessar o sistema de refrigeração das bombas de vácuo e ativar o resfriamento do fluido que circula pelo “trap” das bombas mecânica **2MB1** e difusora **3RB1**. Uma vez ativado, deve-se esperar no mínimo duas horas para o fluido de resfriamento atingir a temperatura de -8°C a -10°C. O fluido utilizado para o resfriamento é etilenglicol.

- Acionar o vácuo: esta etapa é realizada em duas seqüências. Na primeira, é acionada a bomba mecânica [2MB1] e aberta a válvula [6Y4], mantendo fechadas as válvulas [6Y2], [6Y3], e [5Y1], com isto, é garantido o início do vácuo no evaporador, até uma pressão de 300 – 400 μ bar (30-40 Pa). Depois de atingir a pressão de vácuo inicial (30 min aproximadamente), a bomba difusora está pronta para ser ligada, para isto, deve ser fechada a válvula [6Y4] e abrir as válvulas [6Y2], [6Y3], e [5Y1], para depois ativar o funcionamento da bomba ativando o objeto [3RB1], depois, deve-se aguardar mais uns 15 minutos, para conseguir a pressão de vácuo final de 3-6 μ bar (0,3 - 0,6 Pa).
- Permitir o aquecimento do tanque da alimentação: atingido o vácuo, o seguinte passo é aquecer a amostra a ser destilada. Esta operação é feita através do comando [AQ], que permite introduzir no sistema a temperatura de aquecimento do tanque de alimentação.
- Permitir aquecimento da linha da alimentação: através do comando [LA] pode-se aquecer a linha da alimentação e introduzir a temperatura desejada. O aquecimento da linha facilita o fluido de alimentação até o evaporador. A temperatura da linha deve ser igual á temperatura da alimentação.
- Ligar o banho do sistema de condensação: o sistema de condensação é ativado abrindo a válvula [6Y1], que permite a passagem do fluido do banho (água) ao condensador, e acionando o comando [2MB3], que permite estabelecer a temperatura do fluido de resfriamento do condensador. Para uma maior eficiência na condensação, é recomendado que a diferença entre a temperatura à qual é realizada a destilação e a temperatura do fluido de resfriamento seja de pelo menos 50 °C (SANTOS, 2005).

- Ativar a temperatura do evaporador: o evaporador tem três pontos de aquecimentos [UA1], [UA2] e [UA3] que são ativados nos comandos respectivos. Esta distribuição do sistema de aquecimento garante a uniformidade da temperatura do evaporador.
- Permitir aquecimento das linhas de saída dos produtos: através dos comandos [AR1] e [AR2], são ativados os sistemas de aquecimentos das linhas de saída dos resíduos da destilação molecular, e acionando os comandos [AD1] e [AD2] é conseguido o aquecimento das linhas de saída dos destilados.
- Ativar a bomba de sucção das linhas de saída: com o comando [2MT1], consegue-se ligar a bomba de sucção das linhas de saída. Esta bomba de sucção permite grande versatilidade ao equipamento, pois pode operar em regime contínuo. Também, permite coletar amostra separadamente, quando variando as condições de operação em uma mesma corrida de experimentos, sem interromper o vácuo do processo. Esta bomba apresenta vazões ligeiramente superiores à bomba dosadora, evitando o acúmulo de material dentro do sistema de destilação molecular.

Seguimento da destilação molecular. Consiste no monitoramento da destilação molecular usando o software HISCADA. Assim, seguindo a figura V.2, o material a ser destilado, proveniente do tanque de alimentação [TQ], é succionado pela bomba dosadora [BO] a uma vazão pré-estabelecida e controlada no comando [1MT1]. A alimentação chega ao evaporador, onde é espalhada sobre as paredes do mesmo, na forma de uma camada fina e homogênea através de um sistema de agitação por rotação [1MT2], cuja velocidade do rotor é medida e controlada a um valor pré-estabelecido.

O aquecimento do evaporador, pelo sistema de óleo térmico UA, é medido e controlado com elevada precisão, para garantir a homogeneidade da temperatura dentro do mesmo.

Esta temperatura é medida através de um indicador e o sistema de resfriamento do condensador, **2MB3**, proporciona um controle sobre o “fluido frio”, nos casos de processos que requerem temperaturas do condensador acima do valor da temperatura ambiente. Passado o tempo de residência (5-10 min, dependendo das condições da destilação) os produtos da destilação, destilado e resíduo começam a fluir pelas linhas de saída do módulo.

No caso específico da destilação de resíduos de petróleo para a obtenção da curva de rendimento, é ativado o sistema de balanças **BLD** e **BLR**, para fazer um monitoramento da massa produzida por produto.

Finalização da destilação molecular. Para interromper o processo de destilação devem ser considerados cuidadosamente os passos a seguir.

1. Desligar a bomba de alimentação de processo, **1MT1**;
2. Aguardar que cessem os fluxos de materiais pelas tubulações efluentes (destilado e resíduo da destilação);
3. Ajustar todos os sistemas de aquecimento ativados para o valor de 0°C, e desligar eles;
4. Desligar os motores do evaporador e do sistema de aquecimento do evaporador;
5. Fechar todas as válvulas da linha de vácuo que estão abertas, com exceção da válvula de circulação de água no sistema de vácuo (o resfriamento da bomba difusora deve ser mantido por um tempo adicional de 15 minutos depois de ter sido apagada).
6. Desligar as bombas de vácuo mecânica e difusora;

7. Desligar a unidade de refrigeração **2MB2** do “*trap*”;
8. Após 15 minutos decorridos do desligamento da bomba difusora, interromper a circulação de água pela bomba difusora e certificar de que não ficou nenhum sistema acionado.
9. Abrir a válvula quebra-vácuo, **6Y5** instalada anteriormente ao “*trap*” e esperar até o indicador mostrar que o sistema chegou à pressão atmosférica. A seguir, proceder com as tarefas de manutenção/limpeza/descarga, se necessária, no módulo, e fechar novamente a válvula quebra-vácuo;
10. Finalizar o monitoramento do sistema digital HISCADA e desligar o computador;
11. Por fim, desligar o módulo da rede de energia elétrica e desligar o módulo da rede de água.

Considerações importantes. A seguir, algumas observações devem ser levadas em consideração para o bom desempenho do módulo de destilação e garantir ótimos resultados (MACIEL FILHO et al., 2006b):

- As condições iniciais são dadas, ou por experiências anteriores, ou por literaturas ou por simulação. Caso não disponha de uma (ou mais) condição inicial, ajuste-a para uma condição segura e suave de processo e vá incrementando até atingir um resultado satisfatório;
- Deve ser avaliada a estabilidade térmica do material envolvido antes de definir as temperaturas de aquecimento em todos os sistemas térmicos do módulo;
- Preparar o material a ser destilado e colocá-lo no reservatório, com facilidade para agitação/aquecimento, anterior à bomba de alimentação;
- Preparar os recipientes que irão receber as correntes efluentes (concentrado e destilado).

- Ajustar, sem acionar a bomba, a vazão de alimentação pretendida no acionador instalado no painel de controle do módulo (HISCADA);
- Ajustar independentemente as temperaturas dos sistemas de aquecimento nos respectivos controladores para os valores requeridos pelo processo. Se não for necessário aquecimento em um determinado sistema, basta deixá-lo desligado. O sistema de aquecimento das linhas efluentes são úteis quando se trabalha com materiais efluentes, de resíduo ou destilado, que solidificam em temperaturas ambientes;
- Aguardar até que todos os indicadores ajustados atinjam seu valor de *set-point*;
- Verificar se todas as utilidades requeridas estão habilitadas e nas condições exigidas;
- Verificar se a pressão da câmara de destilação atingiu o valor desejado (0,1 Pa);
- Conduzir a destilação molecular atentamente, verificando o comportamento de todas as variáveis de processo, inclusive a disponibilidade das utilidades;
- Purgar periodicamente, acionando a válvula de purga do “trap” e fechando após a operação terminada.

V.3 ESTUDO ESTATÍSTICO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA SEPARAÇÃO DA MISTURA A DESTILAR

O estudo estatístico foi feito com o objetivo de avaliar a influência das variáveis operacionais mais importantes do processo de destilação molecular no rendimento do destilado obtido. Assim, foi realizada uma série de experimentos projetados num planejamento fatorial completo, com os que se conseguiram definir as variáveis de maior influência na variável resposta e, depois, com um planejamento mais particular, envolvendo só as variáveis significativas foi definido um modelo estatístico para o cálculo do rendimento do destilado. A seguir, se descreve a metodologia adotada.

V.3.1 Formulação da curva de calibração da vazão de alimentação

Através do comando **1MT1** do software HISCADA se pôde estabelecer a vazão da alimentação que a bomba dosadora **BO** devia enviar ao evaporador. Esta vazão está dada na faixa de porcentagem de zero a cem por cento, onde o zero por cento é a mínima vazão e o cem por cento é a vazão máxima. Para estabelecer a equivalência entre os valores da vazão em porcentagem para unidades de fluxo volumétrico foi realizado o seguinte procedimento no módulo de destilação:

- O óleo lubrificante com nome fantasia “Neutro médio” foi mantido no tanque de alimentação **TQ** e alimentado ao evaporador através da bomba dosadora **BO**;
- Às condições constantes de 30°C e pressão atmosférica no sistema, se fez circular o óleo, variando as porcentagens de alimentação como apresentado na tabela V.1;
- Depois de atingir o regime estacionário, para cada porcentagem de alimentação estabelecida, foi coletada uma massa de óleo na linha de saída num tempo constante de 15 minutos. Para algumas porcentagens escolhidas aleatoriamente, foram feitas medições em duplicata. Os valores são apresentados na tabela entre parêntesis;
- Com os resultados obtidos, foi calculada uma vazão mássica de saída em kg/s para cada porcentagem de vazão de alimentação, e com a densidade do óleo lubrificante, a vazão mássica foi convertida a vazão volumétrica em unidades de l/h. Na tabela V.1 são apresentadas as condições do teste, e os resultados coletados.

Tabela V.1. Condições dos ensaios para formular a curva de calibração e resultados obtidos.

Condições operacionais:	Temperatura do sistema 30°C	Pressão do sistema 101325 Pa	Agitação no evaporador 180 rpm	Tempo da coleta 15 min
Densidade do óleo lubrificante a 30°C:	0,8800 g/cm ³			
Vazão bomba dosadora BO (%)	Vazão mássica (kg/s) (duplicata)	Vazão volumétrica (l/h) (duplicata)		
0	0,000	0,000		
5	6,937x10 ⁻⁵ (7,099x10 ⁻⁵)	0,284 (0,290)		
10	1,309x10 ⁻⁴	0,536		
15	1,916x10 ⁻⁴	0,784		
20	2,520x10 ⁻⁴ (2,567x10 ⁻⁴)	1,031 (1,050)		
30	3,795x10 ⁻⁴	1,553		
40	4,987x10 ⁻⁴	2,040		
50	6,225x10 ⁻⁴ (6,256x10 ⁻⁴)	2,547 (2,559)		
60	7,476x10 ⁻⁴	3,058		
70	8,720x10 ⁻⁴	3,567		
80	9,989x10 ⁻⁴	4,086		
90	1,144x10 ⁻³	4,680		
100	1,214x10 ⁻³ (1,211x10 ⁻³)	4,966 (4,954)		

- Os dados de porcentagem de fluxo dado pela bomba dosadora versus a vazão volumétrica equivalente foram plotados obtendo-se um comportamento linear e, através de ajustes pelo método dos mínimos quadrados, foi estabelecida a curva de calibração da vazão de alimentação ao módulo de destilação molecular. A representação gráfica dos resultados é apresentada na figura V.3, a equação obtida do ajuste é representada pela equação V.1, a seguir.

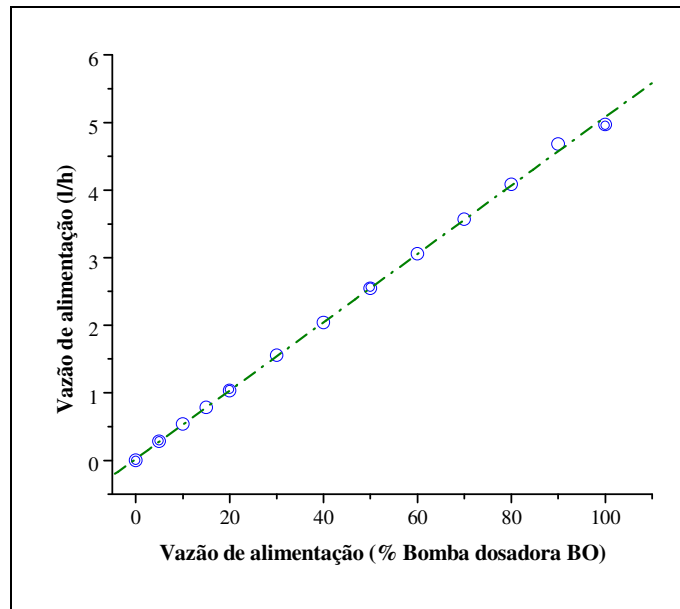


Figura V.3. Representação gráfica das vazões de alimentação equivalentes em porcentagem e fluxo volumétrico e ajuste linear por mínimos quadrados das mesmas.

$$Vazão(l/h) = 2,52 \times 10^{-2} + 5,05 \times 10^{-2} Vazão(\% \text{ bomba BO}) \quad (V.1)$$

Uma análise na Figura V.3 permite verificar que o ajuste linear faz uma excelente representação dos dados experimentais e o valor do coeficiente de determinação $R^2 = 0,99964$ confirma esta observação.

V.3.2 Análise de sensibilidade através do planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial completo com três pontos centrais foi realizado para avaliar a influência das variáveis: temperatura da alimentação, vazão da alimentação e temperatura da destilação (ou do evaporador), sobre o rendimento do destilado produzido e da taxa global de destilado.

A amostra destilada foi o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma. O número total de ensaios segundo o planejamento foi 11 ($2^3 + 3 = 11$), os quais são descritos com os resultados obtidos na tabela V.2.

Tabela V.2. Descrição dos ensaios realizados e os resultados obtidos segundo o planejamento fatorial completo.

Condições operacionais:	Pressão vácuo 0,3-0,6 Pa	Temperatura condensador 40°C – 80°C	Temperatura Linha destilado 40°C – 80°C	Temperatura linha resíduo 100°C – 160°C	Agitação evaporador 180 rpm	Tempo coleta 10 min.
Amostra:	Resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma					
Ensaio No.	Temperatura alimentação (°C)^a	Vazão alimentação (l/h)^a	Temperatura destilação (°C) ^a	Taxa global de destilado (kg/s)	Rendimento destilado (%)	
1	60 (-1)	0,536 (-1)	140 (-1)	1,383x10 ⁻⁶	1,062	
2	100 (+1)	0,536 (-1)	140 (-1)	4,533x10 ⁻⁶	3,277	
3	60 (-1)	1,040 (+1)	140 (-1)	3,045x10 ⁻⁵	10,562	
4	100 (+1)	1,040 (+1)	140 (-1)	3,147x10 ⁻⁵	10,752	
5	60 (-1)	0,536 (-1)	320 (+1)	8,645x10 ⁻⁵	64,116	
6	100 (+1)	0,536 (-1)	320 (+1)	8,667x10 ⁻⁵	64,150	
7	60 (-1)	1,040 (+1)	320 (+1)	1,560x10 ⁻⁴	55,809	
8	100 (+1)	1,040 (+1)	320 (+1)	1,641x10 ⁻⁴	57,908	
9	80 (0)	0,788 (0)	230 (0)	9,657x10 ⁻⁵	42,101	
10	80 (0)	0,788 (0)	230 (0)	8,847x10 ⁻⁵	41,058	
11	80 (0)	0,788 (0)	230 (0)	8,280x10 ⁻⁵	39,731	

^a Os números entre parênteses correspondem aos níveis da variável no planejamento experimental

Com o auxílio do STATISTICA 7.0 (2004), foi realizada a análise dos dados planejados e obtidos e foi possível definir as variáveis mais influentes no rendimento da destilação molecular e da taxa global de destilado.

As figuras V.4 e V.5 são os gráficos de Pareto gerados pelo software que permitem visualizar a influência das variáveis operacionais sobre as variáveis de interesse. Observa-se na figura V.4, que os efeitos da temperatura da destilação, vazão de alimentação e a interação entre estas duas variáveis são os que mais influenciam na taxa global de destilado. No caso do rendimento do destilado, a variável de maior incidência é a temperatura da destilação, mas existem alguns efeitos de interação que induzem a pensar que a vazão de alimentação pode estar influenciando também no rendimento, mesmo que o efeito individual desta variável não se mostre significativo.

Na figura V.5, se observa que o efeito de interação (2)-(3) é bastante significativo, o que induz a pensar que isto acontece pelo fato da interação incluir o efeito individual da variável (3), que corresponde à temperatura da destilação. Observa-se que a mesma situação, não acontece com o efeito de interação (1)-(3), cujo efeito individual da variável temperatura da alimentação não é significativo.

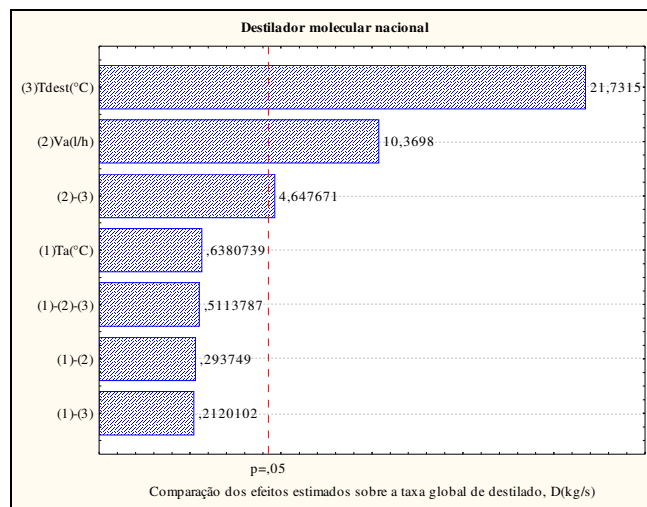


Figura V.4. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura da destilação sobre a taxa global de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

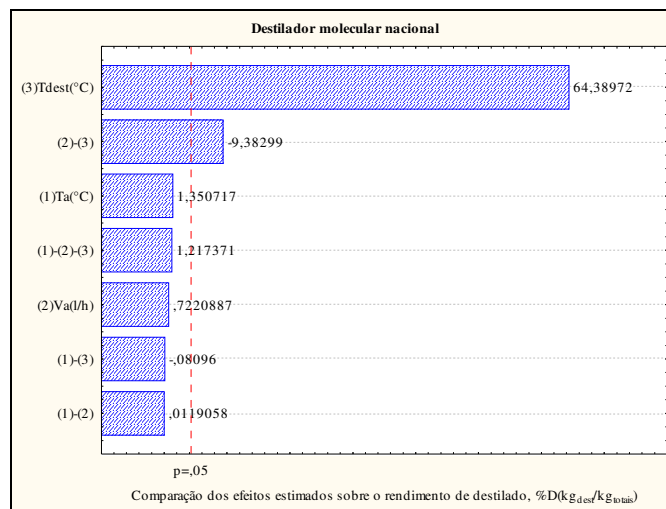


Figura V.5. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura da destilação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Com esta análise preliminar, foi considerado que os ensaios específicos de destilação molecular, estabelecidos para a formulação dos modelos estatísticos em ambas as variáveis, taxa global de destilado e rendimento de destilado, deveriam incluir condições de operação com variações na temperatura da destilação e a vazão de alimentação, enquanto a temperatura da alimentação poderia ser mantida em um valor fixo.

V.3.3 Análise de sensibilidade através do planejamento estrela

Uma vez definidas as variáveis mais influentes nas variáveis de interesse, o seguinte passo foi realizar um planejamento fatorial particular para definir com precisão os coeficientes do modelo estatístico. Neste planejamento, foi permitida a variação das variáveis com efeitos significativos somente, enquanto as restantes permaneceram num valor fixo. O planejamento foi projetado a partir de um planejamento fatorial completo com 3 pontos centrais ($2^2+3 = 7$ ensaios), onde foram acrescentados mais 4 ensaios segundo o planejamento estrela (BARROS et al., 2007). Na tabela V.3 são descritas as condições operacionais dos novos ensaios realizados e são mostrados os resultados obtidos.

Introduzindo e analisando os dados do planejamento estrela no STATISTICA 7.0, foi possível definir os coeficientes dos modelos que estabelecem a relação entre as variáveis de interesse com as variáveis operacionais mais influentes. Nas tabelas V.4 e V.5 geradas pelo planejamento são apresentados os valores dos efeitos e os coeficientes dos modelos tanto para a taxa global de destilado como para o rendimento de destilado.

Tabela V.3. Descrição dos ensaios realizados e os resultados obtidos segundo o planejamento estrela.

Condições operacionais:	Pressão vácuo 0,3-0,6 Pa	Temperatura alimentação 80°C	Temperatura condensador 40°C – 80°C	Temperatura Linha destilado 40°C – 80°C	Temperatura linha resíduo 100°C – 160°C	Agitação evaporador 180 rpm	Tempo coleta 10 min.
Amostra:	Resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma						
Ensaio No.	Temperatura destilação (°C)^a	Vazão alimentação (l/h)^a	Taxa global de destilado (kg/s)		Rendimento destilado (%)		
1	183,43 (-1)	0,587 (-1)	4,705x10 ⁻⁵		29,73		
2	296,57 (+1)	0,587 (-1)	8,780x10 ⁻⁵		56,49		
3	183,43 (-1)	0,989 (+1)	7,092x10 ⁻⁵		26,79		
4	296,57 (+1)	0,989 (+1)	1,546x10 ⁻⁴		53,13		
5	240 (0)	0,788 (0)	8,935x10 ⁻⁵		43,73		
6	240 (0)	0,788 (0)	9,753x10 ⁻⁵		46,35		
7	240 (0)	0,788 (0)	9,448x10 ⁻⁵		45,42		
8	160 (-1,4)	0,788 (0)	4,382x10 ⁻⁵		19,67		
9	240 (0)	1,040 (+1,4)	1,219x10 ⁻⁴		44,01		
10	320 (+1,4)	0,788 (0)	1,217x10 ⁻⁴		58,93		
11	240 (0)	0,536 (-1,4)	6,713x10 ⁻⁵		46,78		

^a Os números entre parênteses correspondem aos níveis da variável no planejamento experimental.

Tabela V.4. Valores dos efeitos das variáveis operacionais, temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre a taxa global de destilado e valores dos coeficientes do modelo estatístico.

Fator	Efeitos	Erro puro	p	-95%	+95%	Coeficientes
Valor médio	0,000094	0,000002	0,000647	0,000084	0,000104	0,000094
(1) Tdest (°C) (L [*])	0,000059	0,000003	0,002475	0,000046	0,000071	0,000029
Tdest (°C) (Q ⁺)	-0,000010	0,000003	0,097681	-0,000025	0,000005	-0,000005
(2) V(l/h) (L [*])	0,000042	0,000003	0,004802	0,000029	0,000055	0,000021
V(l/h) (Q ⁺)	0,000001	0,000003	0,716270	-0,000014	0,000016	0,000001
Interação (1)(L [*]) - (2)(L [*])	0,000021	0,000004	0,035145	0,000004	0,000039	0,000011

L^{*}: Coeficiente linear do modelo estatístico; Q⁺: Coeficiente quadrático do modelo estatístico.

Tabela V.5. Valores dos efeitos das variáveis operacionais temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado e valores dos coeficientes do modelo estatístico.

Fator	Efeitos	Erro puro	p	-95%	+95%	Coeficientes
Valor médio	45,16667	0,766862	0,000288	41,8671	48,46621	45,16667
(1) Tdest (°C) (L [*])	28,15554	0,939212	0,001111	24,1144	32,19664	14,07777
Tdest (°C) (Q ⁺)	-5,77294	1,117888	0,035512	-10,5828	-0,96305	-2,88647
(2) V(l/h) (L [*])	-1,55434	0,939212	0,239766	-5,5954	2,48676	-0,77717
V(l/h) (Q ⁺)	0,32209	1,117888	0,80365	-4,4878	5,13198	0,16105
Interação (1)(L [*]) - (2)(L [*])	1,79000	1,328244	0,310137	-3,9250	7,50497	0,89500

L^{*}: Coeficiente linear do modelo estatístico; Q⁺: Coeficiente quadrático do modelo estatístico.

Neste planejamento, foi usada a análise do “*p-valor*” para definir quais efeitos das variáveis operacionais eram significativos sobre as variáveis de interesse. A análise considera como significativos aqueles efeitos cujos valores de **p** sejam menores ou iguais a 0,05 e, além disso, o intervalo de confiança dos efeitos não deve incluir ou valor zero.

Desta forma, para este planejamento mais específico se observa que a temperatura da destilação se apresenta como a variável mais influente tanto para a taxa global de destilado como para o rendimento de destilado, pois, para cada uma delas, o efeito desta variável é bastante inferior a 0,05.

No caso da vazão de destilado, o valor do **p** sobre a taxa global de destilado é inferior a 0,05. No entanto, para o rendimento de destilado, o valor do **p** é superior a 0,05, indicando, desta forma, que a vazão de alimentação não influi no rendimento de destilado e sim na taxa global de destilado.

Este comportamento foi como se esperava, uma vez que a obtenção de uma alta taxa global de destilado dependerá de uma alta vazão de alimentação e vice-versa, para qualquer temperatura de destilação.

No que se refere ao rendimento de destilado, a taxa global de destilado tende a ser independente da vazão de alimentação, pelo fato de ser uma quantidade relativa dos produtos obtidos (propriedade intrínseca).

A utilização de um planejamento estrela, com dois fatores implica a formulação estatística de um modelo polinomial do tipo: $\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$, onde $\hat{y}$ é a variável dependente ou a variável resposta, $x_1, x_2, \dots, x_n$ são as variáveis independentes, b_0 é o coeficiente da média de todos os efeitos, b_1 e b_2 são os coeficientes dos fatores individuais e b_{11}, b_{22} e b_{12} são os coeficientes das interações entre os fatores.

De acordo com o modelo polinomial, foram estabelecidos os modelos estatísticos para a taxa global de destilado e o rendimento de destilado, apresentados nas equações a seguir:

$$D(kg / s) = 9,4 \times 10^{-5} + 2,9 \times 10^{-5} \left[\frac{T_{dest} (^{\circ}C) - 240}{56,57} \right] + 2,1 \times 10^{-5} \left[\frac{V(l / h) - 0,788}{0,201} \right] - 5,0 \times 10^{-6} \left[\frac{T_{dest} (^{\circ}C) - 240}{56,57} \right]^2 + 1,0 \times 10^{-6} \left[\frac{V(l / h) - 0,788}{0,201} \right]^2 + 1,1 \times 10^{-5} \left[\frac{T_{dest} (^{\circ}C) - 240}{56,57} \right] \left[\frac{V(l / h) - 0,788}{0,201} \right] \quad (V.2)$$

$$\%D(kg_{destilado} / kg_{totais}) = 45,318 + 14,078 \left[\frac{T_{dest} (^{\circ}C) - 240}{56,57} \right] - 2,934 \left[\frac{T_{dest} (^{\circ}C) - 240}{56,57} \right]^2 \quad (V.3)$$

O coeficiente de determinação do modelo representado pela equação (V.2) tem um valor de $R^2 = 0,9923$, que foi calculado considerando todos os efeitos das variáveis. O coeficiente de determinação do modelo representado pela equação (V.3) constitui $R^2 = 0,9925$, que foi obtido considerando só as variáveis com efeitos significativos.

Observa-se que a equação da taxa global de destilado foi formulada introduzindo todos os coeficientes do modelo polinomial, inclusive aqueles considerados como não significativos pela análise estatística. Isto foi feito porque se observou que o

coeficiente de determinação diminuiu (de $R^2 = 0,9923$ para $R^2 = 0,9658$) quando eram ignorados os coeficientes quadráticos do modelo.

No caso do modelo do rendimento de destilado, a não introdução dos parâmetros não significativos não afetou de forma significativa o valor do coeficiente de determinação.

Análise de variância dos modelos formulados. Com o auxílio do STATISTICA 7.0, foi realizado a análise de variância dos modelos gerados para a taxa global de destilado e o rendimento de destilado do destilador molecular nacional. Os resultados são registrados nas tabelas V.6 e V.7, a seguir.

Tabela V.6. Análise de variância do modelo estatístico de variação da taxa global de destilado com a temperatura da destilação e a vazão de alimentação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$1,105 \times 10^{-8}$	5	$2,21 \times 10^{-9}$
Resíduos	$8,58 \times 10^{-11}$	5	$1,716 \times 10^{-11}$
Falta de ajuste	$5,16 \times 10^{-11}$	3	$1,72 \times 10^{-11}$
Erro puro	$3,42 \times 10^{-11}$	2	$1,71 \times 10^{-11}$
Total	$1,114 \times 10^{-8}$	10	
% variação explicada	99,23%		
% variação explicável	99,7%		
Coefficiente de determinação do modelo	0,9923		

Tabela V.7. Análise de variância do modelo estatístico de variação do rendimento de destilado com a temperatura da destilação e a vazão de alimentação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1638,67	2	819,34
Resíduos	12,42	8	1,552
Falta de ajuste	8,891	6	1,482
Erro puro	3,528	2	1,764
Total	1651,09	10	
% variação explicada	99,25%		
% variação explicável	99,79%		
Coefficiente de determinação do modelo	0,9925		

Os resultados das tabelas ANOVA de ambos os modelos permitem avaliar estes como bem ajustados, por apresentarem coeficientes de determinação bem próximos de 1 e com uma mínima diferença entre a % de variação explicada e a % de variação explicável.

Significância estatística dos modelos formulados. A Análise do teste F do modelo da taxa global de destilado reportou os resultados a seguir:

$$F_{cal-taxa} = \frac{2,21 \times 10^{-9}}{1,716 \times 10^{-11}} = 128,79$$

$F_{tab-taxa} = F_{6-1,11-6} = F_{5,5} = 5,05$ Lido no nível de 95% de confiança, Tabela A.4, p.397 do Barros et al.(2007).

No caso do modelo de rendimento de destilado, foram obtidos os resultados do teste F a seguir:

$$F_{cal-rendimento} = \frac{819,34}{1,552} = 527,93$$

$F_{tab-rendimento} = F_{3-1,11-3} = F_{2,8} = 4,46$ Lido no nível de 95% de confiança, Tabela A.4, p.397 do Barros et al.(2007).

Observa-se que, para ambos os modelos, o valor do F calculado supera em mais de 10 vezes o valor do F tabelado, indicando, assim, que a relação entre as variáveis, estabelecida nos modelos formulados, é a adequada, e por isto, os modelos apresentam uma alta significância estatística.

V.4 DESTILAÇÃO MOLECULAR E OBTENÇÃO DA CURVA PEV ESTENDIDA DO PETRÓLEO GAMMA+SIGMA, USANDO O DESTILADOR MOLECULAR NACIONAL

V.4.1 Curvas de rendimento e da taxa global de destilado do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma

Baseados na análise estatística realizada no item anterior e com objetivo de construir as curvas de rendimento do resíduo 400°C+, e de dar continuidade à curva PEV do petróleo em estudo, foram definidas as seguintes condições de operação para a realização dos ensaios de destilação molecular, as quais são registradas na tabela V.8.

Tabela V.8. Condições de operação estabelecidas para a obtenção da curva de rendimento do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Amostra:	Resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma
Pressão de vácuo:	0,3-0,6 Pa
Temperatura da alimentação:	80°C
Temperatura condensador:	40°C – 80°C
Vazão da alimentação:	15% (0,784 l/h)
Temperatura da linha destilado:	40°C – 80°C
Temperatura linha resíduo:	100°C – 160°C
Agitação evaporador:	180 rpm
Tempo coleta:	10 min.
Temperatura da destilação:	160°C – 320°C

Os resultados de rendimento de destilado, de resíduo da destilação molecular e da taxa global de destilado, para cada temperatura da destilação no intervalo de 160°C a 320°C, são registrados na Tabela V.9 e nas figuras V.6 e a V.7.

Tabela V.9. Resultados de rendimento de destilado e de resíduo da destilação molecular e da taxa global de destilado para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Ensaio No.	Temperatura destilação (°C)	Rendimento destilado (%)	Resíduo (%)	Taxa global de destilado (kg/s)
1	160,00	19,67	80,33	$4,382 \times 10^{-5}$
2	183,43	28,62	71,38	$6,192 \times 10^{-5}$
3	210,00	35,65	64,35	$7,852 \times 10^{-5}$
4	240,00	43,73	56,27	$8,935 \times 10^{-5}$
5	240,00	46,35	53,65	$9,753 \times 10^{-5}$
6	240,00	45,42	54,58	$9,448 \times 10^{-5}$
7	260,00	48,99	51,01	$1,024 \times 10^{-4}$
8	290,00	54,90	45,10	$1,145 \times 10^{-4}$
9	300,00	56,77	43,23	$1,215 \times 10^{-4}$
10	320,00	58,93	41,07	$1,217 \times 10^{-4}$

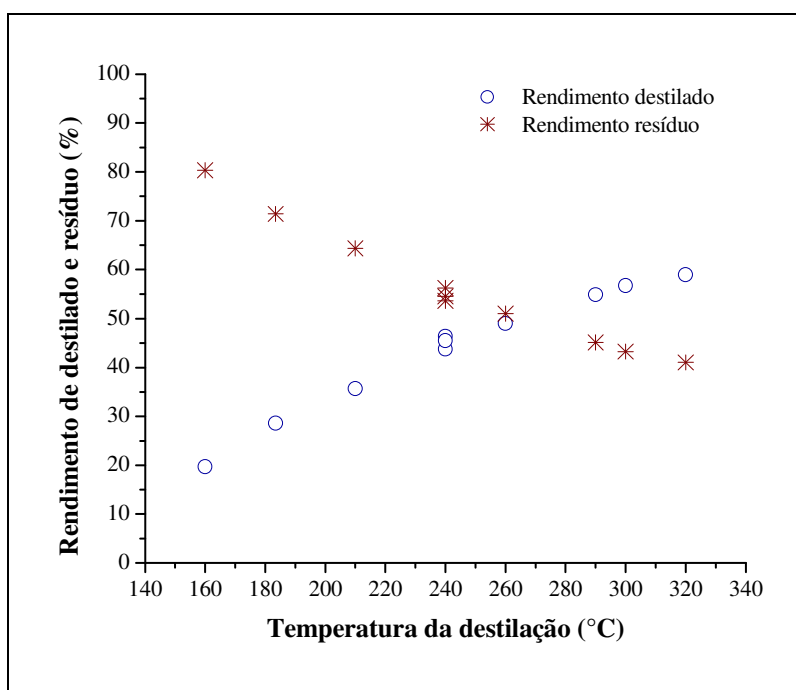


Figura V.6. Variação do rendimento de destilado e de resíduo da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+, com a temperatura da destilação molecular.

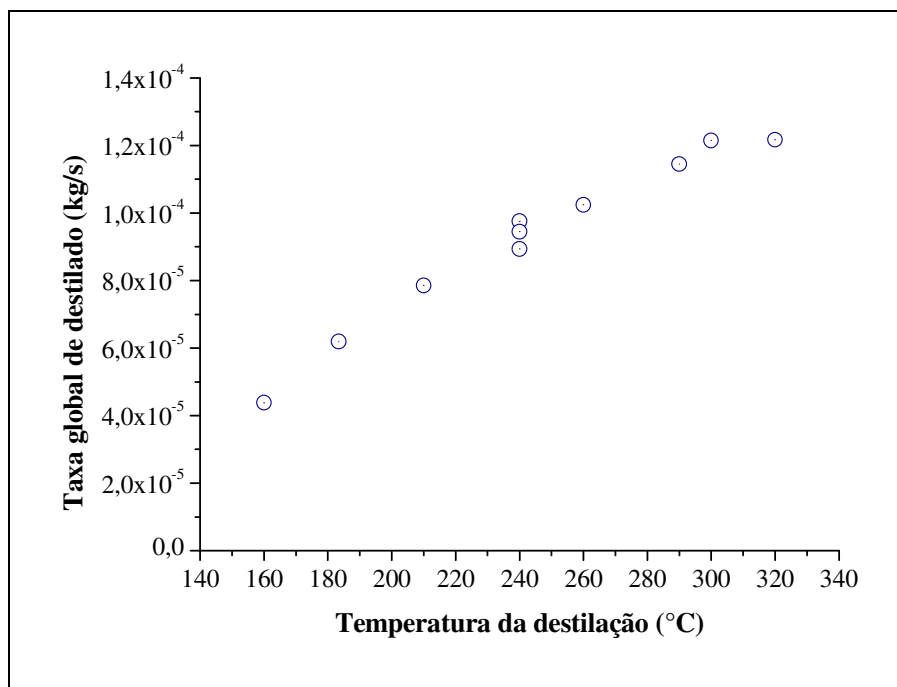


Figura V.7. Variação da taxa global de destilado com a temperatura da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Observa-se na figura V.6 que, para a vazão de alimentação fixa, o rendimento do destilado aumenta conforme aumenta a temperatura da destilação molecular.

O comportamento inverso se observa para o rendimento do resíduo, que diminui à medida que aumenta a temperatura da destilação.

Por outro lado, como se observa na figura V.7, o comportamento do perfil da taxa global de destilado é equivalente ao do rendimento de destilado, onde para a mesma vazão de alimentação, a taxa global de destilado aumenta com o aumento da temperatura da destilação molecular.

V.4.2 Extensão da curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) do petróleo Gamma+Sigma

A metodologia descrita no Capítulo III, para estender a curva PEV do petróleo Gamma+Sigma, com os pontos de extensão obtidos no destilador molecular importado, foi aplicada para estender a curva PEV do mesmo petróleo, com os pontos de extensão definidos pelo destilador molecular nacional.

Na Tabela V.10 são expostos os valores dos pontos de ebulição verdadeiros das TDM obtidos com ambas as equações, a ASTM 1160 (2002) e a correlação DESTMOL (SANTOS, 2005).

Tabela V.10. Pontos de ebulição verdadeiros (PEV) das temperaturas da destilação molecular (TDM) usadas no destilador molecular nacional.

TDM(°C)	PEV (°C) ASTM 1160	PEV(°C) DESTMOL
160,00	481,51	504,35
183,43	513,24	518,17
210,00	548,36	537,10
240,00	586,94	563,19
260,00	612,06	583,68
290,00	648,87	619,55
300,00	660,91	632,98
320,00	684,66	662,19

Obtenção dos rendimentos do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma com respeito ao rendimento geral do petróleo. Da mesma forma como foram realizados os cálculos de rendimento do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma no destilador molecular importado (seção III.5.2), foram feitas as estimativas de rendimento para o mesmo resíduo no destilador molecular nacional, considerando os rendimentos de destilado obtidos neste equipamento.

Na tabela V.11 são listados os valores de rendimentos acumulados para cada temperatura da destilação molecular.

Tabela V.11 Rendimentos em porcentagem em massa parciais e acumulados calculados para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+ para cada temperatura da destilação molecular.

TDM(°C)	PEV (°C) ASTM 1160	PEV(°C) DESTMOL	Corte de destilado PEV (°C)c	Rendimento % massa parcial	Rendimento % massa acumulada
160,00	481,51	504,35	400 - 504	13,91	43,21
183,43	513,24	518,17	400 - 518	20,23	49,53
210,00	548,36	537,10	400 - 537	25,20	54,50
240,00	586,94	563,19		30,92	60,22
240,00	586,94	563,19	400 - 563	32,77	62,07
240,00	586,94	563,19		32,11	61,41
260,00	612,06	583,68	400 - 584	34,64	63,94
290,00	648,87	619,55	400 - 619	38,81	68,11
300,00	660,91	632,98	400 - 633	40,14	69,44
320,00	684,66	662,19	400 - 662	41,66	70,96

Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida com os dados de rendimento do resíduo 400°C+. Os dados de rendimento do petróleo Gamma+Sigma obtidos da destilação convencional até o PEV de 569°C, junto aos dados de rendimento acumulado obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+ foram usados para a construção da curva PEV estendida até a temperatura de 662,19°C.

Na figura V.8 são plotados os valores de rendimento em massa acumulados, considerando os valores dos PEV calculados com ambas as equações, ASTM 1160 e a correlação DESTMOL.

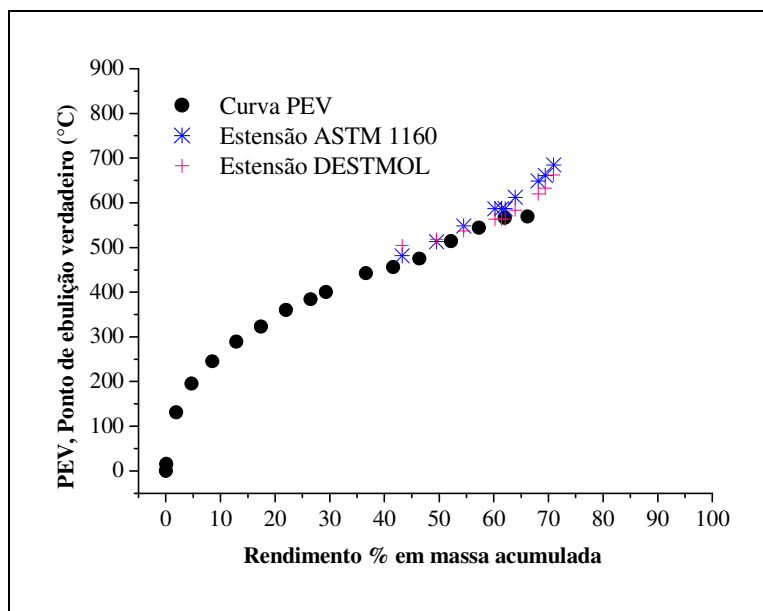


Figura V.8. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida com os valores de rendimento de destilado da destilação molecular do resíduo 400°C+.

Na Figura V.8, pode-se observar que ambas as curvas estendidas com a correlação DESTMOL e com a equação ASTM 1160 seguem a tendência da curva PEV, e se visualizam com alto potencial para dar continuidade à mesma.

No entanto, a curva estendida com a equação ASTM 1160 superestima os valores já definidos pela curva PEV em todo o intervalo da extensão.

Por outro lado, os valores dos PEV definidos pela correlação DESTMOL se apresentam mais próximos da curva PEV, inclusive desde os pontos iniciais da superposição das curvas, até o final da extensão.

Ao quantificar o ganho em porcentagem em massa de destilado recuperado através da destilação molecular do resíduo 400°C+, obtém-se um valor de 41,66% no intervalo de temperatura da destilação de 400°C a 662,19°C e um rendimento máximo acumulado de 70,96%.

Com a destilação convencional, o rendimento de destilado para este petróleo no intervalo de temperatura de 400°C a 569°C é de 36,9%, e se atinge um rendimento máximo de 66,20% a 569°C.

Como foi concluído no Capítulo III, observa-se que a destilação molecular, para resíduos de petróleos, além de ser um método alternativo de caracterização, com o que se pode dar continuidade às curvas PEVs, promove também um maior aproveitamento dos resíduos.

Na Figura V.9 foram comparadas as curvas PEVs do petróleo obtidas pelo método convencional, os pontos de extensão da curva PEV definidos através da destilação simulada (fornecidos pelo CENPES-PETROBRAS) e os pontos de extensão definidos através da destilação molecular. O que se pretende com esta comparação é verificar se para os PEVs definidos com a correlação DESTMOL, os rendimentos de destilado são comparáveis ou próximos aos definidos pelos processos de destilação convencionais.

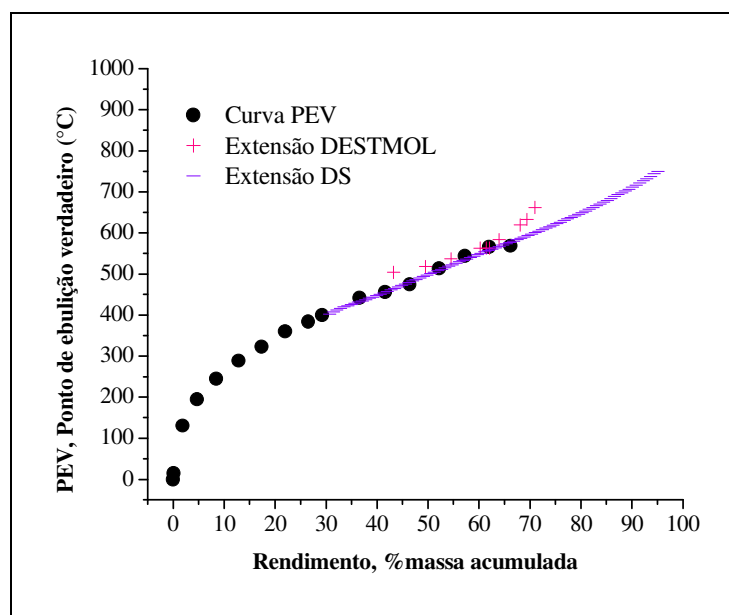


Figura V.9 Comparação entre as curva PEV convencional, a curva PEV definida pela destilação simulada, e os pontos de extensão gerados pela destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Pode-se observar que os rendimentos definidos pela destilação simulada fazem uma ótima representação da curva de rendimento do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.

Por outro lado, observa-se que os valores de rendimento definidos pela destilação molecular são bem próximos aos definidos pela DS e os pontos de extensão acompanham a curva definida pela DS, em todo o intervalo de temperatura da extensão (504,35°C - 662,19 °C).

Por fim, para verificar a continuidade e a coerência dos dados de rendimento obtidos pela correlação DESTMOL e, por conseguinte, o desempenho da correlação para prever a temperatura à qual o petróleo atingiria o rendimento de 100% em massa acumulada, foram tomados todos os dados de rendimento, definidos pela destilação convencional e os obtidos pela destilação molecular, junto com as temperaturas atmosféricas equivalentes, calculadas com a correlação DESTMOL. Isto para fazer um ajuste dos dados e uma posterior hiper-extensão da curva PEV.

A equação resultante do ajuste foi um polinômio de grau três, como representado na equação V.4. A figura V.10 mostra o comportamento da curva PEV hiper-estendida para o petróleo Gamma + Sigma.

$$TAE(^{\circ}C)_{Gamma+Sigma} = 48,76 + 23,18(\%massa\ acum.) - 0,46(\%massa\ acum.)^2 + 0.0036(\%massa\ acum.)^3 \quad (V.4)$$

Onde o coeficiente de determinação é de $R^2 = 0,985$

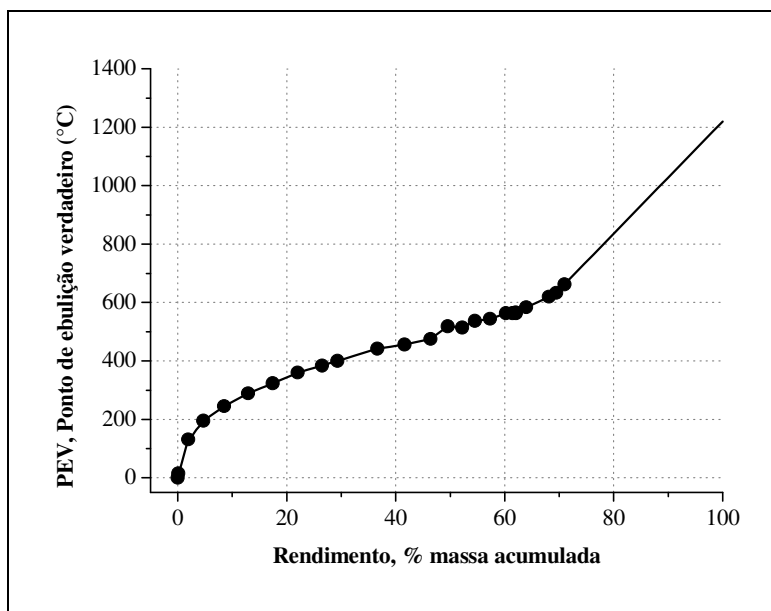


Figura V.10. Curva PEV hiper-estendida com dados de rendimento da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Observa-se que, quando se faz a extensão dos rendimentos até o 100% em massa acumulada, a curva PEV hiper-estendida prediz que o petróleo ainda possui componentes pesados que evaporam na faixa de temperatura de 700°C até um pouco mais de 1200°C. Através do ajuste e da extrapolação se pôde definir uma temperatura máxima de destilação de 1354°C para poder atingir o 100% de rendimento em massa acumulada.

V.5 ANÁLISE DO DESEMPENHO DO DESTILADOR MOLECULAR NACIONAL

Com o objetivo de avaliar o desempenho do destilador molecular nacional (DMN), construído no âmbito do projeto FRAMOL II, foi realizada uma comparação qualitativa e quantitativa, tomando como referência o destilador molecular importado (DMI). Os dois destiladores foram usados durante o desenvolvimento desta tese, para caracterizar resíduos do petróleo.

No caso do DMI, foram realizadas as destilações dos resíduos 400°C+ de ambos os petróleos Gamma+Sigma e Zeta; já no DMN, foi realizada a destilação do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.

A avaliação qualitativa do DMN foi realizada considerando os critérios gerais de operação e desempenho dos destiladores.

Para a avaliação qualitativa, foram consideradas propriedades específicas como: a influência das variáveis de entrada do processo no rendimento de destilado, a reprodutibilidade dos resultados obtidos, a temperatura inicial de ebulição do resíduo, a temperatura máxima de operação atingida, a curva de rendimento obtida em ambos os destiladores, e a extensão da curva PEV para o petróleo Gamma+Sigma.

V.5.1 Avaliação qualitativa do destilador molecular nacional

Na tabela V.12 são colocados os critérios e a análise da avaliação qualitativa do destilador molecular nacional com respeito ao destilador molecular importado.

Tabela V.12. Avaliação qualitativa do destilador molecular nacional

Critérios	Característica		Avaliação
	DMN	DMI	
• Capacidade.	10 l/h	2 l/h	Por sua maior capacidade de volume de amostra manipulada, o DMN se apresenta com maior vantagem, já que aumenta o tempo de permanência da mesma às condições da alimentação, facilitando sua homogeneização e sua distribuição pelas linhas da alimentação.
• Sistema de aquecimento principal	Elétrico multi-partido.	Banho térmico	O sistema elétrico de aquecimento do DMN resultou ser mais eficiente para manter homogeneizada a temperatura no evaporador.
• Sistema de aquecimento das linhas	Elétrico	Banho térmico	O DMN é mais vantajoso, já que o aquecimento multi-partido das linhas impede a obstrução das mesmas pelos produtos da destilação obtidos.
• Vácuo atingido	0,3-0,6 Pa	0,1 Pa	Neste caso o DMI apresenta uma pressão de vácuo menor e estável, a todas as temperaturas da destilação.
• Sistema de “trap”	Banho térmico de etilenglicol	Trap de nitrogênio líquido	Mesmo sendo mais eficiente O <i>trap</i> de nitrogênio do DMI, deve ser administrado ao equipamento por lotes pequenos.
• Remoção dos produtos da destilação.	Manual - contínua	Manual - por lotes	O sistema de remoção dos produtos obtidos com o DMN é muito mais pratico já que estes podem ser retirados continuamente sem precisar interromper o vácuo e deter o processo de destilação.
• Manipulação e monitoramento.	Automático	Manual	A manipulação e monitoramento automático através do software HISCADA no DMN permite fazer medições e controlar o processo de forma contínua e eficiente.
• Manutenção.	Rápida	dispendiosa	Neste critério, o DMN apresenta uma grande vantagem, pelo fato de dispor no país, os acessórios necessários para realizar uma rápida manutenção.

O destilador molecular importado é eficiente no processo de destilação, atinge rapidamente a temperatura da destilação e mantém a pressão de vácuo estável durante o processo. Os produtos são separados de forma rápida, necessitando de pouco tempo para atingir a condição de estabilidade (formação do filme e homogeneização da temperatura no mesmo). O uso de nitrogênio no sistema de *trap* oferece estabilidade no sistema de vácuo e uma alta eficiência na captura dos componentes voláteis, não condensados durante o

processo. Por apresentar uma capacidade baixa de processamento de amostra, este destilador é vantajoso para verificar os rendimentos de cortes já obtidos.

O destilador molecular nacional, por ser projetado e construído pensando em melhorar as deficiências que eram evidentes no DMI para o processo de destilação de resíduos pesados, apresenta grande desempenho para a execução deste processo.

O fato de possuir uma maior capacidade de processamento, de ter um sistema de aquecimento elétrico fragmentado, um banho de resfriamento para o sistema do *trap*, permitir a remoção dos produtos continuamente sem deter o processo de destilação, possuir controle automático e ser construído no país, faz da destilação destes resíduos um processo altamente pratico e rápido.

Entretanto, mesmo sendo projetado para operações a temperaturas de 400°C, algumas deficiências, no sistema de vácuo foram apresentadas durante a destilação do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, às temperaturas superiores a 320°C. O problema consistiu no aumento e oscilação da pressão de vácuo, que pode ser consequência dos inúmeros de componentes voláteis formados rapidamente a altas temperaturas, que pressionam o sistema, e a bomba não consegue evacuar. Estes aspectos estão sendo pesquisados.

V.5.2 Avaliação quantitativa do destilador molecular nacional

Temperatura inicial de ebulição atingida com o DMN para o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma. O ponto inicial de ebulição do resíduo foi definido por tentativa no destilador.

Durante o processo de busca, foram fixados os valores das variáveis que não influenciavam significativamente na destilação.

A vazão de alimentação foi mantida no valor mais baixo possível, já que por experiência de pesquisas relacionadas já realizadas no laboratório e através deste projeto de tese pôde-se verificar que uma vazão de fluxo mais baixa permite um maior tempo de permanência da alimentação do evaporador, favorecendo a separação.

Assim, foi incrementada a temperatura da destilação até conseguir um rendimento de destilado entre 5% e 10% em massa.

As condições da destilação que permitiram definir a temperatura inicial de ebulição são registradas na tabela V.13 a seguir.

Tabela V.13. Condições da destilação molecular para definir a temperatura inicial de ebulição, do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no destilador DMN.

Variáveis	DMN
Pressão de vácuo	0,3-0,6 Pa.
Temperatura da alimentação	60°C
Temperatura do condensador	40°C
Vazão da alimentação	0,536 l/h
Temperatura da linha destilado	40°C
Temperatura linha resíduo	100°C
Agitação evaporador	180 rpm.
Tempo coleta	10 min.
<i>Temperatura inicial de ebulição</i>	<i>140°C</i>
<i>Rendimento de destilado</i>	<i>1,062 %</i>
	<i>(massa destilado/massa total destilada)</i>

Temperatura de operação máxima atingida durante a destilação molecular do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, usando o DMN.

No destilador molecular DMN, a temperatura máxima de operação estável foi de 320°C, e acima deste valor, a pressão no sistema aumentava. Na tabela V.14, são registradas as condições da destilação para a temperatura máxima de operação, e o rendimento de destilado obtido no destilador.

Tabela V.14. Condições da destilação molecular, para a temperatura máxima de operação atingida durante a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no DMN.

Variáveis	DMN
Pressão de vazio	0,3-0,6 Pa.
Temperatura da alimentação	80°C
Temperatura do condensador	80°C
Vazão da alimentação	0,784l/h
Temperatura da linha destilado	80°C
Temperatura linha resíduo	150°C
Agitação evaporador	180 rpm.
Tempo coleta	10 min.
<i>Temperatura inicial de ebulição</i>	<i>320°C</i>
<i>Rendimento de destilado</i>	<i>58,93 %</i>
	<i>(massa destilado/massa total destilada)</i>

Análise de sensibilidade das variáveis de entrada, temperatura da destilação e vazão de alimentação, no rendimento de destilado. A análise da influência das variáveis de entrada ao processo, vazão de alimentação e a temperatura da destilação, sobre o rendimento de destilado foi baseada nos resultados obtidos da destilação molecular do resíduo de petróleo Gamma+Sigma 400°C + em ambos os destiladores DMI e DMN.

As condições da destilação foram estabelecidas através dos planejamentos fatoriais completo com ponto central. O número de ensaios realizados, em ambos os destiladores foi de 7. A influência das variáveis de operação sobre o rendimento de destilado foi definida através da análise do gráfico de Pareto e a tabela dos efeitos (“*p-valor*”), os quais foram gerados usando o software STATISTICA 7.0.

No destilador molecular DMI, foi usado um intervalo de temperatura de destilação de 130°C a 320°C, e um intervalo de vazão de alimentação de 0,50 l/h a 1,0 l/h a condições constantes de temperatura de alimentação, temperatura do condensador, pressão de vácuo, agitação e temperaturas das linhas de destilado e de resíduo.

No destilador molecular DMN, foi utilizado um intervalo de temperatura de 183,00°C a 297,00°C e um intervalo de vazão de alimentação entre 0,581 l/h e 0,985 l/h,

mantendo também constantes a pressão, as temperaturas das linhas de destilado e de resíduo e a temperatura do condensador e da alimentação.

Nas tabelas V.15 e V.16, são apresentados os valores dos efeitos de cada variável estudada sobre o rendimento de destilado. Os gráficos de pareto, obtidos do planejamento são apresentados nas figuras V.11 e V.12.

Tabela V.15. Valores dos efeitos das variáveis, temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo

Gamma+Sigma 400°C+ no DMI.

Fator	Efeito	Desvio padrão	p	-95%	+95%
Valor médio	31,53714	0,283689	0,000002	30,63432	32,43997
(1) Vazão (l/h)	-3,15500	0,750570	0,024578	-5,54365	-0,76635
(2) Temperatura (°C)	53,31500	0,750570	0,000006	50,92635	55,70365
Interação (1)-(2)	0,46500	0,750570	0,579437	-1,92365	2,85365

Tabela V.16. Valores dos efeitos das variáveis temperatura da destilação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo

Gamma+Sigma 400°C+ no DMN.

Fator	Efeito	Desvio padrão	p	-95%	+95%
Valor médio	43,66286	0,856378	0,000017	40,93748	46,38823
(1) Vazão (l/h)	-1,15000	2,265763	0,646727	-8,36067	6,06067
(2) Temperatura (°C)	28,55000	2,265763	0,001078	21,33933	35,76067
Interação (1)-(2)	1,79000	2,265763	0,487204	-5,42067	9,00067

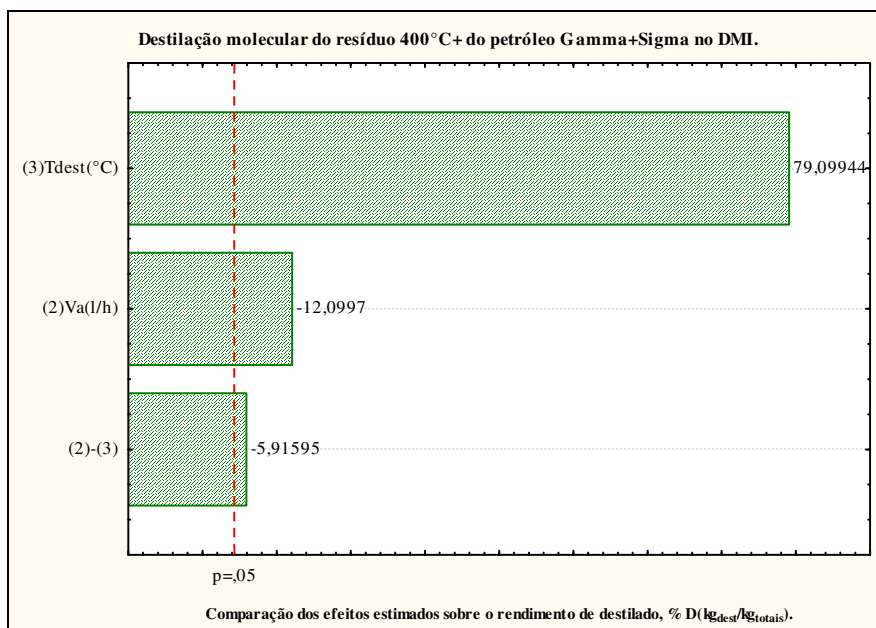


Figura V.11. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ no DMI.

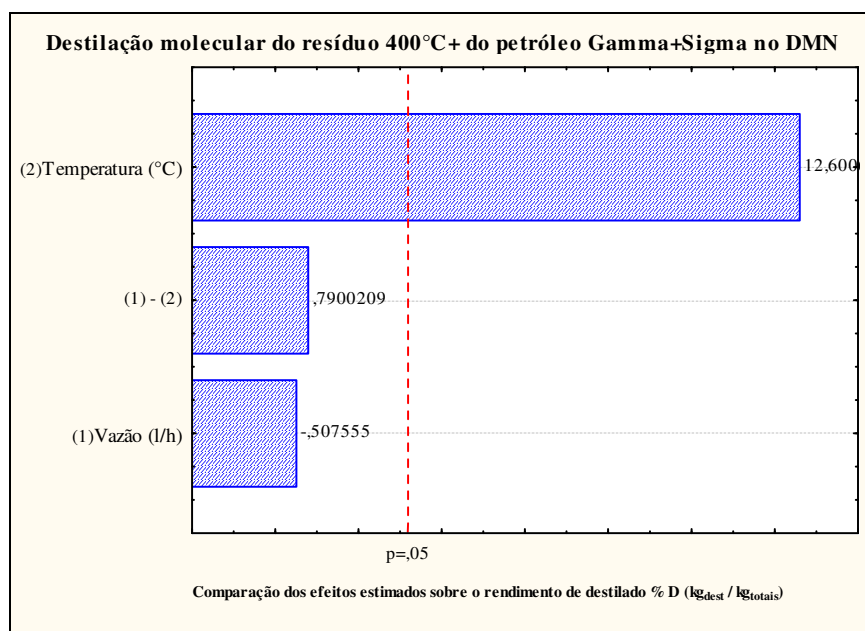


Figura V.12. Gráfico de pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação e vazão de alimentação sobre o rendimento de destilado, para a destilação molecular do Gamma+Sigma 400°C+ no DMN.

Nos gráficos e tabelas apresentadas, se reafirma mais uma vez que, a temperatura da destilação constitui a variável operacional mais influente no rendimento de destilado. Nos gráficos de Pareto, a influência desta variável se apresenta com uma barra horizontal grande e pronunciada, que ultrapassa significativamente, o valor mínimo de *p-valor*.

Por outro lado, o efeito desta variável sobre o rendimento de destilado é o mais alto, como se observa em todas as tabelas dos efeitos.

No que se refere à vazão de destilado, a influência desta variável é bem pouca ou nula em alguns casos, por exemplo, no destilador DMN para o resíduo de petróleo. A pouca influência da vazão de alimentação apresentada nos destiladores DMI e DMN, para o resíduo de petróleo pode indicar que os efeitos desta variável operacional sobre a variável resposta puderam ser introduzidos por erros experimentais involuntários, com altas probabilidades de que a relação entre estas variáveis seja devida ao acaso.

Vendo que, a vazão de alimentação não apresenta uma influência significativa no rendimento do destilado para o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, em ambos os destiladores moleculares DMI e DMN. E, além disso, sabendo que a correlação DESTMOL foi formulada desconsiderando o efeito desta variável no rendimento de destilado do processo, pôde-se concluir que, a correlação DESTMOL é adequada para ser utilizada no cálculo dos pontos de ebulição verdadeiros utilizados na destilação molecular de resíduos de petróleo, e que servem para estender as curvas PEV dos petróleos, no DMN.

Análise de reprodutibilidade dos resultados obtidos nos destiladores moleculares DMI e DMN. A reprodutibilidade dos resultados obtidos em ambos os destiladores moleculares, DMI e DMN foi quantificada através do cálculo do desvio padrão dos rendimentos de destilado, gerados nos pontos centrais dos planejamentos fatoriais completos, definidos para o resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.

O desvio padrão, que constitui uma medida do espalhamento das observações em torno da média foi calculado através das equações (V.5) e (V.6) a seguir (BARROS et al., 2007):

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{V.5})$$

Onde N é número total de medições; x_i constitui o i-ésimo valor medido, e $\bar{x}$ é a média amostral, a qual é dada como segue:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{V.6})$$

Com o cálculo do desvio padrão, pode-se definir intervalos em torno da média. Na tabela V.17 são apresentados os resultados dos cálculos dos desvios padrões obtidos dos resultados dos rendimentos, nos pontos centrais dos planejamentos completos descritos anteriormente.

Tabela V.17. Desvio padrão dos valores de rendimento de destilado obtidos no ponto central com os destiladores moleculares DMI e DMN.

Destilador molecular	Amostra	Média amostral $\bar{x}$ (kg _{dest} /kg _{totais})	Desvio padrão S (kg _{dest} /kg _{totais})	Limites do intervalo
DMI	Resíduo 400°C+-Gamma+Sigma	31,30	0,83	31,30±0,83
DMN	Resíduo 400°C+-Gamma+Sigma	45,17	1,33	45,17±1,33

Na tabela V.17, se observa em geral pouca dispersão dos resultados obtidos com respeito à média das observações, tanto para o DMI como para o DMN. Isto indica, uma boa reprodutibilidade dos resultados.

Rendimento do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma definido através da destilação molecular, com os destiladores moleculares DMI e DMN. Os rendimentos de destilado e de resíduo da destilação molecular usados para estender a curva PEV do petróleo, foram obtidos no intervalo de temperatura de 160°C a 325°C, e a uma vazão de fluxo de alimentação intermediária em ambos os destiladores moleculares.

Na tabela V.18 são registradas as condições da destilação e os valores de rendimento. Na figura V.13 são plotados os perfis de rendimento de destilado, versus a temperatura da destilação molecular para ambos os destiladores moleculares. Observa-se uma boa reprodutibilidade entre os rendimentos definidos por ambos os destiladores.

Tabela V.18. Condições de operação para obter os rendimentos de destilado da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+, nos destiladores DMI e DMN.

Variáveis		DMI	DMN
Pressão de vácuo		0,1 Pa.	0,3-0,6 Pa.
Temperatura da alimentação		80°C	80°C
Temperatura do condensador		80°C - 90°C	40°C - 80°C
Vazão da alimentação		0,747 l/h	0,784l/h
Temperatura da linha destilado		80°C - 90°C	40°C - 80°C
Temperatura linha resíduo		100°C - 150°C	100°C - 160°C
Agitação evaporador		350 rpm.	180 rpm.
Tempo coleta		O necessário para completar 5 litros de cada produto	10 min.

TDM (°C)	Corte destilado PEV (°C)	Rendimento de destilado (% massa)	
160	400 - 504	-	19,67
183	400 - 518	-	28,62
210	400 - 537	32,70	35,65
230	400 - 554	38,10	-
240	400 - 563		45,17
260	400 - 584	46,14	48,99
290	400 - 620	52,47	54,90
300	400 - 633	-	56,77
320	400 - 662	-	58,93
325	400 - 670	58,89	-

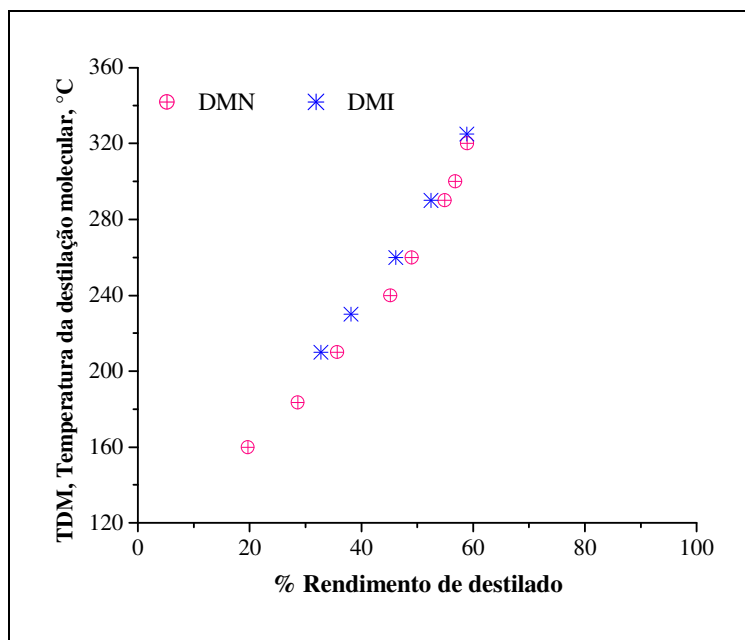


Figura V.13. Perfis de rendimento de destilado versus a temperatura da destilação molecular para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+, usando os destiladores DMI e DMN.

Comparação entre os pontos de extensão da curva PEV do petróleo Gamma+Sigma obtidos da destilação molecular do resíduo 400°C+. Por fim, os pontos de extensão da curva PEV do petróleo Gamma+Sigma, definidos em ambos os destiladores DMN e DMI, foram plotados junto com a curva PEV do petróleo, obtida pelos métodos convencionais.

Os pontos de ebulição verdadeiros dos pontos de extensão foram calculados usando a correlação DESTMOL. A figura V.14 apresenta os perfis de rendimento em porcentagem em massa acumulada, versus o ponto de ebulição verdadeiro, tanto da curva PEV como dos pontos estendidos.

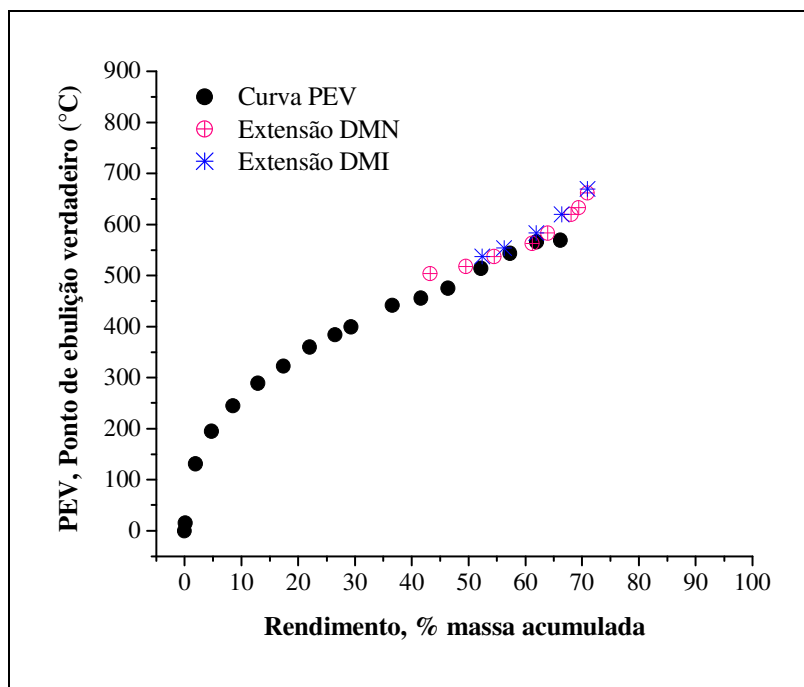


Figura V.14. Curva PEV do petróleo Gamma+Sigma estendida com os valores de rendimento definidos através da destilação molecular do resíduo 400°C+ do petróleo, usando os destiladores DMN e DMI.

Através da análise da figura V.14 pode-se perceber que ambas as curvas de rendimento obtidas dos destiladores DMI e DMN, apresentam a mesma tendência, e valores de rendimentos parecidos na faixa de temperatura estudada.

No intervalo de temperatura da destilação entre 210°C e 325°C, os rendimentos atingidos pelo DMN são maiores do que aqueles definidos pelo DMI. No entanto, estes rendimentos diminuem na medida em que a temperatura da destilação aumenta em ambos os destiladores. Por exemplo, a 210°C a diferença entre os rendimentos é de quase 3%, e a 290°C, a diferença entre os rendimentos cai para 1,4%.

Estas diferenças permitem concluir que, em geral, com o DMN se conseguem maiores rendimentos a menores temperaturas de destilação, o que é de grande importância, se consideramos que a exposição do material às condições severas de destilação diminui.

No que se refere à extensão da curva PEV do petróleo, com ambos os destiladores se obtiveram pontos de extensão contínuos e representativos, destacando-se um melhor acompanhamento da curva PEV pelos pontos de extensão obtidos com o DMN, como se observa na Figura V.14.

V.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Neste capítulo foi apresentada uma descrição detalhada sobre as características físicas e operacionais do destilador molecular de filme descendente, construído sob a supervisão do grupo de pesquisa do LDPS/LOPCA, no âmbito do projeto FRAMOL II.

Também, com o objetivo de avaliar o desempenho do equipamento nacional, com os equipamentos padronizados, foram feitas análises estatísticas comparativas, tomando como referência, o destilador importado da UIC- GmbH Company.

As análises qualitativas, e quantitativas, apresentaram o destilador nacional, como um dispositivo de fácil manipulação, superando as limitações operacionais do destilador de referência, e ainda com um desempenho ótimo com relação ao importado. Tanto na separação de frações e resíduos de petróleo, como na extensão da curva PEV.

CAPÍTULO VI

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

DE DESTILAÇÃO MOLECULAR: Destilação

molecular de resíduos de petróleo

VI.1 INTRODUÇÃO

A modelagem e a simulação do processo de destilação molecular constituem ferramentas fundamentais de auxílio à indústria, uma vez que informações sobre o perfil de temperatura e concentração na superfície do filme permitem determinar o rendimento e a pureza do produto destilado, assim como definir o projeto do evaporador.

No entanto, a medição direta da temperatura na superfície do filme não é uma tarefa fácil, dependendo da construção de um modelo adequado, que possa descrever o processo de separação em função dos perfis do filme e, assim, ser útil para a análise da operação e desenho do processo.

Por outro lado, a modelagem matemática da destilação molecular está formulada em função de propriedades físico-químicas do material a destilar. Propriedades que dependem na sua maioria das temperaturas do filme no processo e da concentração dos componentes presentes, estes últimos não bem definidos quando se refere aos resíduos de petróleo.

Desta forma, para conseguir o modelo adequado, deve-se dispor de uma base de dados físico-químicos que permita definir as propriedades destes materiais e descrever a variação das mesmas com a temperatura do processo. Foi com este objetivo, que no Capítulo IV, foram desenvolvidas correlações e obtidos parâmetros experimentais que serviram de suporte na modelagem específica da destilação molecular de resíduos de petróleo.

Ainda, no decorrer deste capítulo, se entenderá como as variáveis de entrada do processo, como a concentração e a temperatura da destilação, a pressão do sistema, entre outras, influenciam nas variáveis da saída, como a espessura do filme, os perfis de temperatura e concentração no filme, a taxa de evaporação e a taxa de destilado produzido.

Para a modelagem e a simulação do processo, foi considerado como caso de estudo a separação do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma no destilador molecular de filme descendente aquecido, onde o condensador é circundado pelo evaporador. A modelagem desenvolvida por Kawala e Stephan (1989) junto com as modificações introduzidas por Batistella (1996) foram tomadas como ponto de partida para realizar a formulação específica para resíduos de petróleo. Por fim, as equações de balanço de massa e de energia no filme descendente foram resolvidas numericamente através do método de diferenças finitas central, especificamente o método de Crank Nicolson.

VI.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

VI.2.1 Considerações para a formulação da modelagem

As seguintes suposições foram estabelecidas para o desenvolvimento da modelagem matemática do processo de destilação molecular:

- O processo de destilação molecular está em estado estacionário;
- O evaporador é cilíndrico e possui um sistema de aquecimento que permite manter a temperatura da parede constante (evaporador tipo *heated cylinder*);
- Apresenta-se o fluxo de um fluido escoando na superfície interna do evaporador na forma de um filme;
- O fluxo do fluido na direção vertical é laminar, ou seja, nenhuma onda é formada na superfície do filme;
- As espessuras dos filmes líquidos tanto na superfície do evaporador como na superfície do condensador são muito menores do que os diâmetros do evaporador e do condensador;
- Os balanços de momento, massa e energia são feitos em coordenadas cilíndricas;
- Os líquidos são considerados newtonianos. Esta reologia foi verificada com

os ensaios no reômetro para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+;

- O líquido evaporado é altamente viscoso, portanto, o número de Reynolds é pequeno;
- São desprezados os fenômenos de re-evaporação e os espirros;
- Não existe difusão na direção axial e é desprezado o fluxo na direção radial.

Baseado nas considerações acima e aplicando-as nos balanços de momento, massa e energia para o filme líquido foram obtidas as equações da modelagem que se descrevem a seguir.

VI.2.2 Perfil de velocidade do filme líquido

A equação (VI.1) é a representação matemática do perfil de velocidade. Esta é obtida do balanço de momento no sistema, considerando a configuração do destilador molecular em estudo, com condensador interno e evaporador externo. A equação de velocidade é usada nas equações de balanços de massa e energia para obter respectivamente, os perfis de concentração e de temperatura.

$$W_z = \frac{g\rho_{mis}}{\eta_{mis}} S^2 \left[\frac{R-r}{S} - \frac{1}{2} \left(\frac{R-r}{S} \right)^2 \right] \quad (VI.1)$$

Onde:

- W_z é a velocidade do filme líquido na direção axial (m/s);
- g é a aceleração da gravidade (m/s^2);
- ρ_{mis} é a densidade da mistura a destilar numa posição radial e axial específica (kg/m^3);
- η_{mis} é a viscosidade dinâmica da mistura a destilar numa posição radial e axial específica (Pa.s);

- S é a espessura do filme descendente numa posição radial e axial específica (m);
- r varia na faixa de $R < r < (R+S)$, onde $r = R$ corresponde à posição na superfície interna do evaporador e $r = (R+S)$ constitui a posição na superfície do filme descendente.

A figura VI.1, apresenta a distribuição da velocidade no filme líquido, que escoia descendente na superfície interna do evaporador do destilador molecular.

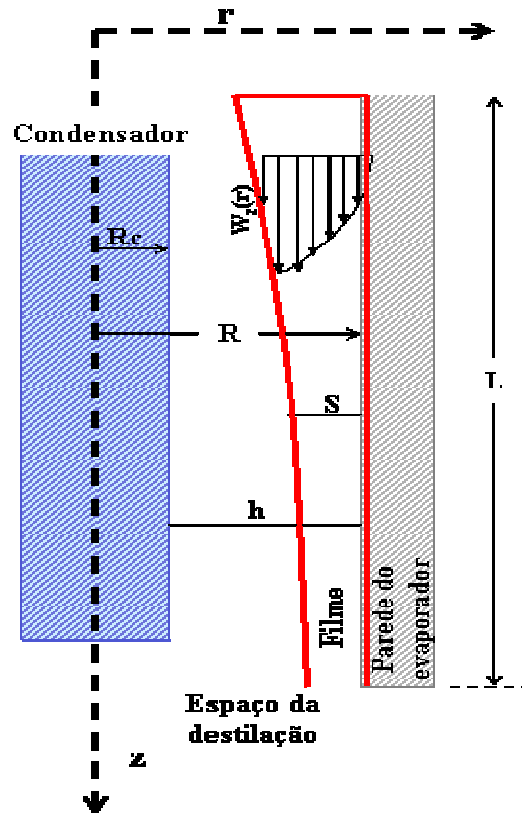


Figura VI.1. Perfil de velocidade do filme líquido escoando na parede interna do evaporador do destilador molecular de filme descendente.

h : distância entre a superfície interna do evaporador e a superfície externa do condensador (m), L : comprimento do evaporador (m), R : raio interno do evaporador (m), R_c : raio externo do condensador (m), r : coordenada radial (m), S : espessura do filme descendente (m), $W_z(r)$: velocidade axial (m/s), z : coordenada axial (m).

VI.2.3 Espessura do filme liquido

A obtenção da espessura do filme é fundamental para o cálculo do perfil de velocidade. Esta varia com o comprimento do evaporador, devido aos gradientes axiais e radiais de temperatura no filme, que originam, a sua vez, variações na velocidade de evaporação das moléculas na superfície do mesmo. O fluxo de massa do liquido é função da espessura do filme de acordo com a equação (VI.2):

$$\dot{m} = \frac{2\pi g R \rho_{mis}^2}{3\eta_{mis}} S^3 \quad (VI.2)$$

$\dot{m}$ é o fluxo de massa do líquido descendente no evaporador em kg/s. Para o cálculo da espessura do filme numa determinada posição axial do evaporador, a velocidade de evaporação deve ser considerada.

A equação da espessura do filme é obtida a partir da equação de continuidade no filme que se esta evaporando, onde:

$$\frac{d\dot{m}}{dz} + 2\pi R \dot{G}_g = 0 \quad (VI.3)$$

Ou

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - 2\pi R \int_{z_0}^z \dot{G}_g dz \quad (VI.4)$$

Substituindo a equação (VI.4) na equação (VI.2), se obtém a expressão de cálculo da espessura do filme descendente para cada posição axial z :

$$S = \left[3\eta_{mis} \left(\frac{\dot{m}_0}{2\pi g R \rho_{mis}^2} - \frac{1}{g \rho_{mis}^2} \int_{z_0}^z \dot{G}_g dz \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (VI.5)$$

Onde:

- $\dot{m}_0$ é a vazão da alimentação na entrada do evaporador (kg/s).
- $\dot{G}_g$ é a taxa de evaporação global em cada posição axial (kg/m²s).

VI.2.4 Taxa de evaporação na superfície do filme dos pseudo-componentes e global

A taxa de evaporação é obtida também a partir da equação de continuidade em termos do fluxo de massa do líquido descendente para cada pseudo-componente q (SALES-CRUZ e GANI, 2006)

$$\frac{d\dot{m}_q(z)}{dz} = -2\pi R \dot{G}_q \quad q = 1, 2, \dots, N \quad (VI.6)$$

Onde $\dot{m}_q(0) = \dot{m}_{q0}$

$\dot{m}_q$ é o fluxo particular do pseudo-componente q ao longo do evaporador e $\dot{m}_{q0}$ é o fluxo particular do pseudo-componente q na entrada do evaporador. A taxa de evaporação para cada pseudo-componente q é calculada através da equação modificada de Langmuir-Knudsen, considerando as propriedades anisotrópicas da fase vapor. A modificação feita na equação de Langmuir-Knudsen se baseia na suposição de que as propriedades anisotrópicas das moléculas evaporadas são eliminadas se o número de colisões for maior do que dois (KAWALA e STEPHAN, 1989). Com estas considerações, a equação da taxa de evaporação para cada pseudo-componente é:

$$\dot{G}_q = x_{qS} P_q^{vap} \left(\frac{M_q}{2\pi R_g T_s} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \left[1 - (1 - F) \left(1 - e^{-\frac{h}{k_a \beta}} \right)^n \right] \quad (VI.7)$$

Onde P_q^{vap} é a pressão de vapor do pseudo-componente q na superfície do filme, x_{qS} é a fração molar do pseudo-componente q na superfície do filme e M_q é a massa molar do pseudo-componente q. Observa-se que a equação (VI.7), a diferença do modelo original de Kawala e Stephan (1989), contém o fator (P/P_{ref}) , introduzido por Sales-Cruz e Gani (2006) para corrigir a pressão de vácuo. Nesta pesquisa, foi concluído através de testes com o software construído que o P se refere á pressão de vácuo aplicado no sistema e P_{ref} é a pressão residual gerada no evaporador, pelo ar atmosférico que se infiltra no sistema devido ao alto vácuo e algum outro gás que possa estar dissolvido na mistura original. Durante o período de desenvolvimento desta pesquisa, não se encontrou uma expressão matemática que relacionasse a pressão residual com as variáveis do processo. Desta forma, para o cálculo desta variável foi necessário estabelecer uma metodologia de cálculo e usar dados experimentais das variáveis de saída do processo de destilação, para predizer um valor aproximado da pressão residual às condições de operação. Detalhes destes cálculos são descritos no item VI.3.2.8 deste capítulo.

A equação (VI.7), também possui outras parâmetros como F , h , k_a , β e n que corrigem a expressão tomando em consideração as propriedades anisotrópicas do vapor, onde:

- $\dot{G}_q$ é a taxa de evaporação do pseudo-componente q na superfície do filme, numa posição axial específica ($\text{kg/m}^2\text{s}$);
- R_g é a constante universal dos gases ideais (J/kmol K);
- F é uma relação entre as superfícies de condensação e evaporação (adimensional);
- h é a distância entre o evaporador e o condensador (m);

- k_a é o grau de anisotropia do vapor no espaço entre o evaporador e o condensador (adimensional);
- β é o livre percurso médio das moléculas (m);
- n é o número de colisões intermoleculares. Kawala e Stephan (1989) reportaram que o valor de n , com o qual se obtém a melhor concordância entre os resultados experimentais e o modelo é 5;
- N é o número total de componentes.

F e k_a são calculadas através das equações de Kawala e Stephan (1989):

$$F = \frac{A_k}{(A_k + A_v)} \quad (\text{VI.8})$$

$$\log k_a = 0.2F + 1.38(F + 0.1)^4 \quad (\text{VI.9})$$

Onde

- A_k é a área da superfície de condensação (m^2).
- A_v é a área da superfície de evaporação (m^2).

Observa-se que a taxa de evaporação depende de propriedades físico-químicas próprias de cada pseudo-componente, como a pressão de vapor, a massa molar, assim como de parâmetros do projeto do evaporador, como o raio interno e a temperatura da superfície do filme T_s (K), que é função da posição axial (z).

A taxa de evaporação global para uma mistura multicomponente é definida através da equação a seguir:

$$\dot{G}_g = \sum_{q=1}^N x_q \dot{G}_q \quad (\text{VI.10})$$

Onde x_q é a fração molar do pseudo-componente q no líquido.

A taxa de evaporação é fundamental para o cálculo da espessura do filme. Durante o processo, esta produz um gradiente de concentração de todos os componentes e um gradiente de temperatura na superfície de evaporação do filme.

A partir da equação da taxa de evaporação, pode-se determinar também a quantidade de destilado e a quantidade de resíduo resultantes na destilação, bem como a composição local de destilado.

VI.2.5 Perfil de temperatura no filme líquido

Kawala e Stephan (1989) afirmaram que a entalpia de vaporização de um líquido escoando sobre a superfície do evaporador sem aquecimento e evaporando sob o vácuo é suprida pela energia contida internamente nas camadas de líquido.

No caso do evaporador com aquecimento, existe uma troca de calor entre a superfície interna do evaporador (que é aquecido pelo fluido térmico que mantém as paredes internas do evaporador a uma temperatura constante) e o fluido líquido que escoa, o que favorece a entalpia de vaporização do líquido. No interior do filme líquido, o calor é transferido de uma camada a outra por convecção, o que produz um gradiente radial e axial de temperatura no líquido gerando, assim, uma variação na taxa de evaporação. A evaporação ocorre na superfície livre do líquido e o fluxo de calor devido à convecção natural é pequeno e pode ser desprezado.

A temperatura do líquido obedece à equação de Fourier – Kirchhoff, que apresenta a seguinte forma em coordenadas cilíndricas, com fluxo de calor estacionário, com somente fluxo vertical do líquido e transferência de calor axial desprezível:

$$W_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha_{mis} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (VI.11)$$

Onde,

- T é a temperatura do filme numa posição axial e radial particular (K);
- α_{mis} é a difusividade térmica da mistura a destilar (m^2/s). Onde $\alpha_{mis} = (\lambda_{mis} / \rho_{mis} Cp_{mis})$, sendo λ_{mis} a condutividade térmica da mistura a destilar (W/mK) e Cp_{mis} o calor específico da mistura a destilar (J/kg K).

A condição inicial e as condições de contorno são:

$$a) T = T_0; \text{ para } z = 0 \text{ e } (R-S) \leq r \leq R \quad (VI.12)$$

Esta condição representa a temperatura do filme na entrada do evaporador. Para a simulação, a temperatura T_0 equivale à temperatura da alimentação.

$$b) T = T_w, \text{ para } r = R \text{ e } 0 \leq z \leq L \text{ (evaporador aquecido)} \quad (VI.13)$$

Esta condição representa a temperatura do filme em contato com a parede do evaporador. Para a simulação foi considerado o valor de T_w equivalente à temperatura do fluído de aquecimento ao evaporador.

$$c) \frac{\partial T}{\partial r} = - \frac{\sum_{q=1}^N (\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}}; \text{ para } r = (R-S) \text{ e } 0 \leq z \leq L \quad (VI.14)$$

Onde: ΔH_q^{vap} é a entalpia de evaporação do pseudo-componente q na superfície do filme (J/kg). Esta condição de contorno representa a variação da temperatura

do filme na superfície, a qual depende do fenômeno de evaporação na superfície.

A equação (VI.11) representa o balanço de energia para um sistema multicomponente e fornece os perfis de temperatura no filme líquido. Com este perfil é possível avaliar a máxima temperatura que o produto foi exposto e calcular a taxa de evaporação, a concentração dos pseudo-componentes no filme e a composição local do destilado.

VI.2.6 Perfil de concentração no filme líquido

Assim como a temperatura, a concentração dos pseudo-componentes no filme não é constante. Esta varia na direção axial e radial. Isto ocorre porque a taxa de evaporação na superfície do filme é rápida comparada com a taxa de difusão dos pseudocomponentes no filme líquido. A concentração em fração molar na camada líquida para uma mistura multicomponente é dada pela equação (VI.15), que é válida para difusão axial e fluxos radial e azimutal desprezíveis:

$$W_z \frac{\partial C_q}{\partial z} = D_q \left[\frac{1}{r} \frac{\partial C_q}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_q}{\partial r^2} \right] \quad q = 1, 2, \dots, N \quad (\text{VI.15})$$

Com a condição inicial e as condições de contorno:

$$C_q = C_{q0}; \text{ para } (z = 0) \text{ e } R-S \leq r \leq R \quad (\text{VI.16})$$

A condição inicial estabelece a concentração dos pseudo-componentes na entrada do evaporador. Para a simulação, o valor de C_{q0} é equivalente à composição inicial da alimentação ao evaporador.

$$\frac{\partial C_q}{\partial r} = 0 ; \text{ para } r = R \text{ e } (0 \leq z \leq L) \quad (\text{VI.17})$$

Esta condição estabelece a variação da concentração dos pseudo-componentes do filme em contato com a parede do evaporador. Esta composição é variável com a posição axial, pois a temperatura muda ao longo do comprimento do evaporador.

$$\frac{\partial C_q}{\partial r} = - \frac{\dot{G}_q - C_q M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q} ; \text{ para } r = R-S \text{ e } 0 \leq z \leq L \text{ Batistella (1996)} \quad (\text{VI.18})$$

Onde: C_q é a composição em fração molar do pseudo-componente q (de referência) numa posição axial e radial no filme líquido em particular; D_q é coeficiente de difusão do pseudo-componente q com respeito aos demais pseudo-componentes da mistura numa posição axial e radial no filme líquido em particular (m^2/s); $\dot{G}_v$ é a taxa de evaporação do pseudo-componente v na mistura (diferente do pseudo-componente q), na superfície do filme numa posição axial específica ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$); M_v é o massa molar do pseudo-componente v na mistura (kg/kmol). Esta condição de contorno permite definir a composição dos pseudo-componentes na superfície do filme ao longo do comprimento do evaporador, a qual depende dos fenômeno de evaporação nesta região do filme.

A equação (VI.15) representa o balanço de massa para um sistema multicomponente, onde a transferência de massa é representada pela difusividade mássica D_q e fornece os perfis de concentração no filme líquido, assim como a concentração final do resíduo. A partir destes perfis, é possível avaliar a taxa de evaporação e o fator de separação local (BATISTELLA, 1996).

VI.2.7 Taxa global de destilado

A taxa global de destilado D_z (kg/s) é definida como a soma das taxas locais de destilado produzidas ao longo do comprimento do evaporador, portanto, apresenta variações na direção axial. A equação para o cálculo é definida por Kawala e Stephan (1989), assim:

$$D_z = \sum_{z=0}^L \dot{G}_{gz} A_z \quad (\text{VI.19})$$

Onde, A_z representa a área superficial do filme líquido a uma distância z , lida desde a entrada do evaporador e é calculado com a equação, a seguir:

$$A_z = 2\pi(R - S) \Delta z \quad (\text{VI.20})$$

VI.2.8 Composição local da corrente de destilado

A composição da corrente de destilado Y (adimensional) em cada posição ao longo do comprimento do evaporador é definida através da seguinte equação:

$$Y = \frac{\dot{G}_q / M_q}{\sum_{v=1}^N \dot{G}_v / M_v} \quad v = 1, 2, 3, \dots, q, \dots, N \quad (\text{VI.21})$$

A partir da composição local da corrente de destilado, pode-se determinar o fator de separação local e a composição média da corrente efluente do destilador molecular. Desta forma, é possível avaliar o grau máximo de separação e analisar se esta foi a desejada (BATISTELLA, 1996).

VI.2.9 Fator de separação local

Esta variável permite definir a capacidade do destilador para separar os pseudo-componentes da mistura. O fator de separação depende da composição local de destilado, portanto apresenta variações na posição axial. A equação para o cálculo desta variável se define a seguir:

$$\ell = \frac{Y}{1 - Y} = \frac{1 - C_{qS}}{C_{qS}} \quad (\text{VI.22})$$

Onde,

- ℓ é o fator de separação local (adimensional);
- C_{qS} é a concentração em fração molar do pseudo-componente q na superfície do filme.

VI.3 EQUAÇÕES DE CÁLCULO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO

A seguir, são descritas a metodologia e as equações utilizadas para calcular os valores das propriedades físico-químicas do resíduo de petróleo, que foi fracionado através da destilação molecular e que serviu de base para a simulação do processo.

A definição destas propriedades é fundamental para a resolução das equações da modelagem matemática do processo, mas não é uma tarefa fácil; deve se enfrentar com uma série de dificuldades, como a natureza complexa da amostra constituída por grandes moléculas de hidrocarbonetos, agrupados na forma de compostos aromáticos, parafinas, asfaltenos e ainda, com alto teor de enxofre e metais.

Por outro lado, a falta de dados experimentais unido à disponibilidade de poucas técnicas e equipamentos especializados para analisar este tipo de amostras limitam o conhecimento preciso sobre os inúmeros componentes presentes nela.

Estes inconvenientes têm levado à utilização de procedimentos alternativos, que com a ajuda de técnicas de simulação permitem predizer as propriedades requeridas. Nesta pesquisa, foi definido um procedimento de caracterização dos resíduos de petróleo a serem destilados, utilizando dados de propriedades obtidas pelo simulador de processos de refino e petroquímica PETROX 2.70 e o método preditivo de Pedersen et al. (1984), baseado na subdivisão do resíduo pesado em um número menor de frações com diferentes temperaturas médias de ebulição (ou seja, uma metodologia adaptada da técnica pseudo-componente).

VI.3.1 Procedimento de caracterização dos resíduos de petróleo

Na tabela VI.1, a seguir, são descritas as características gerais do petróleo cru Gamma+Sigma, geradas pelo simulador de processos PETROX 2.70. A tabela lista o tipo de componente presente, a temperatura de ebulição em °C (TAE), a massa molar, a densidade, a densidade API e a porcentagem volumétrica acumulada com respeito ao volume total da amostra.

Observa-se, também, na primeira coluna de componentes que somente os primeiros 13 componentes estão completamente identificados (água, nitrogênio, C1, C2, C3, IC4, NC5, NC6, CO2, NC9 e ar) e a partir do componente 14, não é conhecida a identidade química dos componentes do petróleo, estes são identificados com o acrônimo NBP_2 e são diferenciados pelas propriedades básicas antes descritas.

Tabela VI.1. Características gerais dos componentes constitutivos do petróleo cru

Gamma+Sigma, gerado pelo simulador de processo de refino PETROX 2.70.

Pseudo-componente	TAE (°C)	Massa molar	Densidade 60°F/60°F	API	%v/v _{acum.}
1 WATER		18,0153	1,0000	10,0000	0,0000
2 NITROGEN		28,0135	0,8080	43,6238	0,0000
3 C1		16,0428	0,2999	340,3837	0,0017
4 C2		30,0696	0,3562	265,7621	0,0311
5 C3		44,0965	0,5076	147,2579	0,1512
6 IC4		58,1234	0,5632	119,7500	0,3521
7 NC4		58,1234	0,5844	110,6341	0,5974
8 IC5		72,1503	0,6244	95,1266	0,8277
9 NC5		72,1503	0,6310	92,7376	0,9857
10 NC6		86,1772	0,6640	81,6130	1,0500
11 CO2		44,0098	0,8182	41,4406	1,0500
12 NC9		128,2578	0,7218	64,5325	1,0500
13 AIR		28,8504	0,8769	29,8639	1,0500
14 NBP_2	65	84,0946	0,7318	61,8552	1,6684
15 NBP_2	121	110,2698	0,7764	50,7448	3,0245
16 NBP_2	161	132,6952	0,7989	45,6185	4,6907
17 NBP_2	186	146,5803	0,8268	39,6418	6,5952
18 NBP_2	206	158,0670	0,8425	36,4454	8,0635
19 NBP_2	218	166,2440	0,8501	34,9535	9,1187
20 NBP_2	231	174,9498	0,8560	33,7952	10,2187
21 NBP_2	243	184,0304	0,8618	32,6949	11,3686
22 NBP_2	256	193,4626	0,8674	31,6268	12,5708
23 NBP_2	268	203,2868	0,8729	30,5961	13,8329
24 NBP_2	281	213,4243	0,8787	29,5340	15,1576
25 NBP_2	293	223,7171	0,8855	28,2888	16,5543
26 NBP_2	304	232,6879	0,8917	27,1922	17,7703
27 NBP_2	312	239,9345	0,8964	26,3624	18,7598
28 NBP_2	320	247,3228	0,9011	25,5252	19,8473
29 NBP_2	329	254,9307	0,9057	24,7312	20,9487
30 NBP_2	337	262,7788	0,9101	23,9789	22,0644
31 NBP_2	345	270,8532	0,9143	23,2577	23,2874
32 NBP_2	353	278,2343	0,9180	22,6455	24,3831
33 NBP_2	359	284,5842	0,9210	22,1305	25,3446
34 NBP_2	365	291,0241	0,9242	21,6058	26,3655
35 NBP_2	372	297,5980	0,9273	21,0935	27,4073
36 NBP_2	378	304,2895	0,9304	20,5833	28,4693
37 NBP_2	384	311,0782	0,9336	20,0668	29,5510
38 NBP_2	390	318,0520	0,9366	19,5804	30,6516
39 NBP_2	397	325,1857	0,9395	19,1097	31,8110
40 NBP_2	402	331,8751	0,9420	18,7164	32,8705
41 NBP_2	407	337,8847	0,9440	18,3911	33,8271
42 NBP_2	412	344,0093	0,9460	18,0780	34,8364
43 NBP_2	417	350,3548	0,9477	17,8160	35,8569
44 NBP_2	422	356,8209	0,9492	17,5656	36,9243
45 NBP_2	427	363,4405	0,9507	17,3363	37,9874

Tabela VI.1. Características gerais dos componentes constitutivos do petróleo cru

Gamma+Sigma, gerado pelo simulador de processo de refino PETROX 2.70.

Pseudo-componente	TAE (°C)	Massa molar	Densidade 60°F/60°F	API	%v/v _{acum.}
46 NBP_2	432	370,2233	0,9520	17,1276	39,0460
47 NBP_2	437	377,1386	0,9533	16,9308	40,1501
48 NBP_2	442	384,4047	0,9540	16,8218	41,2628
49 NBP_2	447	391,7901	0,9547	16,7152	42,4081
50 NBP_2	452	399,4382	0,9553	16,6140	43,4819
51 NBP_2	457	406,3804	0,9560	16,5187	44,4827
52 NBP_2	461	413,4159	0,9566	16,4196	45,5129
53 NBP_2	466	420,5527	0,9573	16,3190	46,5468
54 NBP_2	470	427,7922	0,9579	16,2170	47,5839
55 NBP_2	475	435,1361	0,9586	16,1138	48,6235
56 NBP_2	480	442,8105	0,9588	16,0857	49,6647
57 NBP_2	484	450,5537	0,9591	16,0416	50,7064
58 NBP_2	489	458,3594	0,9595	15,9794	51,7472
59 NBP_2	493	466,2282	0,9600	15,8993	52,7860
60 NBP_2	498	474,1659	0,9606	15,8033	53,8052
61 NBP_2	503	483,0788	0,9614	15,6819	54,8920
62 NBP_2	508	493,0006	0,9624	15,5319	56,0451
63 NBP_2	514	503,0436	0,9635	15,3636	57,1756
64 NBP_2	519	513,2032	0,9647	15,1757	58,2995
65 NBP_2	525	523,4704	0,9661	14,9656	59,4159
66 NBP_2	530	533,1000	0,9677	14,7175	60,5240
67 NBP_2	536	543,5523	0,9695	14,4590	61,6230
68 NBP_2	541	554,1524	0,9712	14,1908	62,7122
69 NBP_2	547	564,9383	0,9730	13,9234	63,7524
70 NBP_2	553	576,5091	0,9749	13,6389	64,8157
71 NBP_2	559	589,0903	0,9770	13,3370	65,9015
72 NBP_2	565	601,9332	0,9790	13,0386	66,9364
73 NBP_2	571	614,9938	0,9810	12,7339	67,9582
74 NBP_2	578	628,1635	0,9834	12,3909	68,9661
75 NBP_2	584	641,5437	0,9858	12,0376	69,9596
76 NBP_2	590	655,1971	0,9882	11,6908	70,9382
77 NBP_2	596	669,2188	0,9904	11,3650	71,8607
78 NBP_2	604	686,3702	0,9931	10,9782	72,9601
79 NBP_2	613	707,8584	0,9962	10,5334	74,2296
80 NBP_2	622	730,0917	0,9992	10,1153	75,4283
81 NBP_2	631	753,0208	1,0021	9,7097	76,5962
82 NBP_2	640	776,6786	1,0049	9,3167	77,7323
83 NBP_2	649	801,1311	1,0075	8,9440	78,8360
84 NBP_2	659	826,3890	1,0101	8,5879	79,9068
85 NBP_2	668	852,4260	1,0126	8,2404	80,9443
86 NBP_2	677	879,2806	1,0151	7,9018	81,9480
87 NBP_2	686	906,9826	1,0175	7,5726	82,9177
88 NBP_2	695	935,6182	1,0197	7,2619	83,8275
89 NBP_2	705	969,7929	1,0225	6,8824	84,9317
90 NBP_2	718	1011,8568	1,0258	6,4396	86,2107

Tabela VI.1. Características gerais dos componentes constitutivos do petróleo cru
Gamma+Sigma, gerado pelo simulador de processo de refino PETROX 2.70.

Pseudo-componente	TAE (°C)	Massa molar	Densidade 60°F/60°F	API	%v/v _{acum.}
91 NBP_2	730	1055,8236	1,0289	6,0283	87,3906
92 NBP_2	743	1101,8104	1,0318	5,6453	88,4819
93 NBP_2	761	1170,5552	1,0357	5,1164	89,9784
94 NBP_2	786	1274,9516	1,0407	4,4723	91,7851
95 NBP_2	811	1388,9106	1,0449	3,9195	93,3229
96 NBP_2	836	1395,0865	1,1375	-7,1045	94,6279
97 NBP_2	861	1524,9491	1,1409	-7,4716	95,7223
98 NBP_2	886	1667,3076	1,1437	-7,7772	96,6290
99 NBP_2	911	1823,2278	1,1460	-8,0283	97,3714
100 NBP_2	936	1993,8908	1,1479	-8,2319	97,9720
101 NBP_2	960	2180,4443	1,1494	-8,3951	98,4520
102 NBP_2	1000	2509,2339	1,1522	-8,6951	99,3322
Valor médio		367,0230	0,9541	16,8000	

O resíduo de petróleo Gamma+Sigma 400°C+ submetido à destilação molecular está constituído por aqueles pseudo-componentes que evaporam a temperaturas próximas e superiores aos 400°C TAE.

Os resultados da destilação atmosférica, segundo a norma, ASTM D-2892 (2005) do petróleo cru, e os resultados da destilação simulada HT-750 do resíduo, e dos cortes de destilado gerados da destilação molecular do resíduo 400°C+, ambos elaborados no CENPES/Petrobrás, permitiram definir a faixa de pseudo-componentes presentes no resíduo em estudo.

Esta faixa está compreendida a partir do pseudo-componente 35 da lista, que evapora a 372°C TAE até o pseudo-componente 95, que evapora a uma temperatura predita pelo simulador de 811°C TAE. Na tabela VI.1 a faixa é identificada com um sombreado.

É importante destacar que embora o simulador prediz a presença de pseudo-componentes que evaporam às temperaturas superiores aos 811°C TAE (pseudo-componentes 96 a 102), estes não foram considerados como constitutivos da faixa de

trabalho por apresentarem valores de densidades API negativos que, por não ter consistência física, poderia introduzir erros na predição das propriedades físico-químicas.

Assim, de acordo com esta seleção, a faixa de trabalho do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma está constituída por 61 pseudo-componentes que, muito provavelmente, estão presentes na corrente de alimentação ao destilador molecular.

A seguir, e de acordo com o método preditivo de Pedersen et al. (1984), foi feita uma subdivisão da faixa total do resíduo em grupos menores de pseudo-componentes com propriedades semelhantes, desta forma foram gerados 6 grupos de pseudo-componentes ou frações, onde a densidade API foi a propriedade de referência escolhida para fazer o agrupamento. Estes 6 grupos de pseudo-componentes foram nomeados como “a”, “b”, “c”, “d”, “e” e “f” e estão constituídos por um número desigual dos componentes originais, sendo o menor o pseudo-componente “a” com 5 pseudo-componentes originais e o maior o pseudo-componente “f” com 19 pseudo-componentes originais. Pode-se dizer também que, de acordo com a temperatura atmosférica equivalente dos pseudo-componentes constitutivos do grupo, o pseudo-componente “a” é o mais leve ou volátil e o pseudo-componente “f” é o mais pesado da mistura. Na tabela VI.2 é identificada a faixa com os 6 grupos de pseudo-componentes.

A partir desta subdivisão, os novos grupos de pseudo-componentes serão considerados como os 6 pseudo-componentes constitutivos da mistura a destilar e a estes, serão definidas todas as propriedades físico-químicas necessárias para a caracterização da mistura.

Em alguns casos (como na densidade), o valor de uma propriedade determinada para um pseudo-componente será definido como a média dos valores da propriedade de todos os pseudo-componentes constitutivos do grupo.

Tabela VI.2. Faixa dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma

400°C+.

Grupo/ Fração	Pseudo-componente	TAE (°C)	Massa molar	Densidade 60°F/60°F	API	% v/v _{acum.}
“a”	34 NBP_2	365	291,0241	0,9242	21,6058	26,3655
	35 NBP_2	372	297,5980	0,9273	21,0935	27,4073
	36 NBP_2	378	304,2895	0,9304	20,5833	28,4693
	37 NBP_2	384	311,0782	0,9336	20,0668	29,5510
	38 NBP_2	390	318,0520	0,9366	19,5804	30,6516
	39 NBP_2	397	325,1857	0,9395	19,1097	31,8110
“b”	40 NBP_2	402	331,8751	0,9420	18,7164	32,8705
	41 NBP_2	407	337,8847	0,9440	18,3911	33,8271
	42 NBP_2	412	344,0093	0,9460	18,0780	34,8364
	43 NBP_2	417	350,3548	0,9477	17,8160	35,8569
	44 NBP_2	422	356,8209	0,9492	17,5656	36,9243
	45 NBP_2	427	363,4405	0,9507	17,3363	37,9874
“c”	46 NBP_2	432	370,2233	0,9520	17,1276	39,0460
	47 NBP_2	437	377,1386	0,9533	16,9308	40,1501
	48 NBP_2	442	384,4047	0,9540	16,8218	41,2628
	49 NBP_2	447	391,7901	0,9547	16,7152	42,4081
	50 NBP_2	452	399,4382	0,9553	16,6140	43,4819
	51 NBP_2	457	406,3804	0,9560	16,5187	44,4827
	52 NBP_2	461	413,4159	0,9566	16,4196	45,5129
	53 NBP_2	466	420,5527	0,9573	16,3190	46,5468
	54 NBP_2	470	427,7922	0,9579	16,2170	47,5839
	55 NBP_2	475	435,1361	0,9586	16,1138	48,6235
	56 NBP_2	480	442,8105	0,9588	16,0857	49,6647
“d”	57 NBP_2	484	450,5537	0,9591	16,0416	50,7064
	58 NBP_2	489	458,3594	0,9595	15,9794	51,7472
	59 NBP_2	493	466,2282	0,9600	15,8993	52,7860
	60 NBP_2	498	474,1659	0,9606	15,8033	53,8052
	61 NBP_2	503	483,0788	0,9614	15,6819	54,8920
	62 NBP_2	508	493,0006	0,9624	15,5319	56,0451
	63 NBP_2	514	503,0436	0,9635	15,3636	57,1756
	64 NBP_2	519	513,2032	0,9647	15,1757	58,2995
	65 NBP_2	525	523,4704	0,9661	14,9656	59,4159
	66 NBP_2	530	533,1000	0,9677	14,7175	60,5240
	67 NBP_2	536	543,5523	0,9695	14,4590	61,6230
	68 NBP_2	541	554,1524	0,9712	14,1908	62,7122
	69 NBP_2	547	564,9383	0,9730	13,9234	63,7524

Tabela VI.2. Faixa dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma

400°C+.

Grupo/ Fração	Pseudo-componente	TAE (°C)	Massa molar	Densidade 60°F/60°F	API	% v/v _{acum.}
“e”	70 NBP_2	553	576,5091	0,9749	13,6389	64,8157
	71 NBP_2	559	589,0903	0,9770	13,3370	65,9015
	72 NBP_2	565	601,9332	0,9790	13,0386	66,9364
	73 NBP_2	571	614,9938	0,9810	12,7339	67,9582
	74 NBP_2	578	628,1635	0,9834	12,3909	68,9661
	75 NBP_2	584	641,5437	0,9858	12,0376	69,9596
	76 NBP_2	590	655,1971	0,9882	11,6908	70,9382
“f”	77 NBP_2	596	669,2188	0,9904	11,3650	71,8607
	78 NBP_2	604	686,3702	0,9931	10,9782	72,9601
	79 NBP_2	613	707,8584	0,9962	10,5334	74,2296
	80 NBP_2	622	730,0917	0,9992	10,1153	75,4283
	81 NBP_2	631	753,0208	1,0021	9,7097	76,5962
	82 NBP_2	640	776,6786	1,0049	9,3167	77,7323
	83 NBP_2	649	801,1311	1,0075	8,9440	78,8360
	84 NBP_2	659	826,3890	1,0101	8,5879	79,9068
	85 NBP_2	668	852,4260	1,0126	8,2404	80,9443
	86 NBP_2	677	879,2806	1,0151	7,9018	81,9480
	87 NBP_2	686	906,9826	1,0175	7,5726	82,9177
	88 NBP_2	695	935,6182	1,0197	7,2619	83,8275
	89 NBP_2	705	969,7929	1,0225	6,8824	84,9317
	90 NBP_2	718	1011,8568	1,0258	6,4396	86,2107
	91 NBP_2	730	1055,8236	1,0289	6,0283	87,3906
	92 NBP_2	743	1101,8104	1,0318	5,6453	88,4819
	93 NBP_2	761	1170,5552	1,0357	5,1164	89,9784
	94 NBP_2	786	1274,9516	1,0407	4,4723	91,7851
	95 NBP_2	811	1388,9106	1,0449	3,9195	93,3229
	96 NBP_2	836	1395,0865	1,1375	-7,1045	94,6279
	97 NBP_2	861	1524,9491	1,1409	-7,4716	95,7223
	98 NBP_2	886	1667,3076	1,1437	-7,7772	96,6290
	99 NBP_2	911	1823,2278	1,1460	-8,0283	97,3714
	100 NBP_2	936	1993,8908	1,1479	-8,2319	97,9720
	101 NBP_2	960	2180,4443	1,1494	-8,3951	98,4520
	102 NBP_2	1000	2509,2339	1,1522	-8,6951	99,3322

VI.3.2 Obtenção das propriedades físico-químicas dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma 400°C+

VI.3.2.1 Propriedades básicas de caracterização

Dentre as propriedades básicas, foram consideradas a temperatura média de ebulição, a densidade e a massa molar.

- Temperatura média de ebulição. Em geral, as temperaturas médias de ebulição de uma fração podem ser obtidas a partir das curvas de destilação PEV, no entanto, para a predição de propriedades físico-químicas, é freqüente o uso de equações de cálculo por que permitem a definição deste parâmetro para a fração específica (RIAZI, 2004). Existem três equações diferentes para o cálculo da temperatura média de ebulição. A diferença entre uma e outra depende das unidades em que é definida a composição dos componentes da mistura. Desta forma, é definida a temperatura média de ebulição em volume (VABP), na qual é usada a fração volumétrica do pseudo-componente para o cálculo; a temperatura média de ebulição molar (MABP), onde é usada a fração em concentração molar (moles de soluto / kilogramas do solvente) do pseudocomponente e a temperatura média de ebulição em massa (WABP), onde é usada a fração mássica do pseudo-componente para o cálculo (RIAZI, 2004). Nesta pesquisa, foi usada a temperatura média de ebulição em base volumétrica por se dispor da composição dos pseudo-componentes nestas unidades. A equação para o cálculo é definida, a seguir:

$$T_{VABPq} = \sum_{i=1}^N x_i T_{bi} \quad (VI.23)$$

Onde x_i é a fração volumétrica do pseudo-componente i (um dos pseudo-

componentes que faz parte do grupo) na fração e T_{bi} é a temperatura de ebulição do pseudo-componente i em K. Na tabela VI.3 são apresentados os valores da temperatura média de ebulição para cada pseudo-componente constitutivo da mistura e também para a mistura total a destilar.

- A densidade. Para os 6 pseudo-componentes definidos neste estudo, as densidades foram calculadas a partir da média das densidades dos componentes que comportam cada pseudo-componente, segundo a relação $Dr_q = (1/N) * \sum Dr_i$. Onde N é o número total de componentes e Dr_i são a densidade dos componentes constitutivos de cada pseudo-componente respectivamente. Na tabela VI.3, são apresentados os valores desta propriedade para cada pseudo-componente da mistura e também para a mistura total a destilar.
- A massa molar. No caso dos 6 pseudo-componentes, a massa molar foi calculada como a média das massas molares dos pseudo-componentes constitutivos de cada fração. Na tabela VI.3 são apresentados estes valores, assim como, a massa molar da mistura total a destilar. Como descrito no Capítulo VI, foi formulada também uma equação generalizada para o cálculo das massas molares de frações pesadas de petróleo, usando como parâmetro de entrada a temperatura média de ebulição da fração, (ZUÑIGA et al., 2008).

Tabela VI.3. Valores de propriedades básicas de caracterização dos pseudo-componentes constitutivos da mistura a destilar.

Pseudo-componente	$T_{AVBPq}(K)$ (Temperatura média de ebulição volumétrica)	$Dr_q(60^\circ F/60^\circ F)$ Densidade.	M_q (kg/kmol) Massa molar
“a”	657,7	0,9335	311,24
“b”	690,2	0,9474	350,66
“c”	733,7	0,9565	413,58
“d”	777,2	0,9617	484,44
“e”	830,7	0,9764	585,55
“f”	976,7	1,0157	920,99
Resíduo total	864,7	0,9765	597,98

VI.3.2.2 Massa específica do resíduo Gamma+Sigma 400°C+

Para prever a massa específica do filme descendente, em função da temperatura no evaporador, foi usada a equação formulada em O'Donnell (1980). Esta, foi corrigida no parâmetro do coeficiente de expansão térmica e no coeficiente volumétrico térmico, como foi descrito no Capítulo VI.

VI.3.2.3 Composição inicial do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ a ser destilado

A composição em fração molar do resíduo a ser destilado foi definida a partir dos valores da porcentagem em volume acumulada, reportada nas tabela de caracterização gerada pelo simulador PETROX 2.70.

Como nesta tabela a porcentagem acumulada inclui os volumes dos componentes totais do petróleo cru, ou seja, aqueles que já foram evaporados pela destilação atmosférica ASTM D 2892 e, que por isto não fazem parte do resíduo 400°C+ a ser destilado, foi necessário realizar um procedimento de cálculo para obter a composição inicial do resíduo alimentado ao destilador molecular:

- Cálculo da porcentagem em volume (%v/v)_i dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma. Estes valores

foram obtidos subtraindo a porcentagem acumulada de um pseudo-componente seguinte, de um pseudo-componente anterior. Assim, por exemplo, na tabela VI.2, para obter a %v/v do pseudo-componente 35 NBP_2 que é o primeiro pseudo-componente da faixa do resíduo 400°C+ em estudo, foi feita a subtração (27,4073 – 26,3655) resultando em 1,0418. Este procedimento foi feito sucessivamente até obter a %v/v de todos os pseudo-componentes constitutivos do resíduo, os resultados são apresentados na tabela VI.4.

- Cálculo da fração volumétrica de cada pseudo-componente do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma. A fração volumétrica dos pseudo-componentes foi calculada dividindo a porcentagem em volume de cada pseudo-componente pela soma total da porcentagem de todos os pseudo-componentes constitutivos do resíduo. Assim, para um pseudo-componente qualquer da faixa, a fração volumétrica foi calculada segundo a equação:

$$x_i(\text{vol}) = \frac{(\%v / v)_i}{\sum_{i=1}^N (\%v / v)_i}; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{VI.24})$$

- Cálculo do volume de cada pseudo-componente no resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, $V_i(\text{m}^3)$. Para este cálculo foi assumida uma base de cálculo de $2,075 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, que constitui a vazão volumétrica de alimentação no evaporador. Esta vazão é considerada de referência já que com ela foram definidos os resultados da simulação do processo. Assim, foi feita a multiplicação da fração volumétrica de cada pseudo-componente do resíduo, pela vazão volumétrica de referência.
- Cálculo da massa específica de cada pseudo-componente do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma à temperatura padrão 60°F (15,5°C), $\rho_i (\text{kg}/\text{m}^3)$.

Foi definida a massa específica de cada pseudo-componente à temperatura padrão, a partir das densidades reportadas para cada um deles e utilizando a correlação formulada em O'Donnell (1980), que foi corrigida nos seus parâmetros, para o resíduo em estudo.

- Cálculo da massa de cada pseudo-componente presentes no resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, $massa_i$ (kg). Com o volume e a massa específica de cada pseudo-componente, foram calculadas as massas dos mesmos.
- Cálculo dos moles de cada pseudo-componente presentes no resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, $moles_i$ (kmol). Os moles de cada pseudo-componente foram obtidas dividindo a massa de cada um deles entre sua massa molar.
- Cálculo dos moles de cada grupo de pseudo-componentes do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, $moles_q$ (kmol). Este cálculo foi feito somando os moles de cada pseudo-componente pertencente a cada um dos 6 grupos definidos.
- Cálculo da composição do resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma em função dos 6 grupos de pseudo-componentes, x_q . Por fim, a composição inicial da mistura a ser destilada foi obtida dividindo os moles de cada grupo, pelos moles totais presentes na mistura.

As seguir, na tabela VI.4 são apresentados os valores obtidos nas etapas de cálculo descritas:

Tabela VI.4. Cálculo da composição inicial do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Pseudo-componente	(% v/v) _i	x _i (vol)	V _i (m ³)	ρ _i (kg/m ³)	Massa _i (kg)	Moles _i (Kmol)	Moles _q (kmol)	x _q (fração molar)
a	1,0418	0,0156	3,23E-09	926,395	2,99E-06	1,01E-08	5,06E-08	0,1312
	1,0620	0,0159	3,29E-09	929,492	3,06E-06	1,01E-08		
	1,0817	0,0162	3,35E-09	932,689	3,13E-06	1,01E-08		
	1,1006	0,0164	3,41E-09	935,686	3,19E-06	1,00E-08		
	1,1594	0,0173	3,59E-09	938,583	3,37E-06	1,04E-08		
b	1,0595	0,0158	3,28E-09	941,081	3,09E-06	9,31E-09	6,06E-08	0,1572
	0,9566	0,0143	2,96E-09	943,079	2,80E-06	8,27E-09		
	1,0093	0,0151	3,13E-09	945,077	2,96E-06	8,59E-09		
	1,0205	0,0152	3,16E-09	946,775	2,99E-06	8,55E-09		
	1,0674	0,0159	3,31E-09	948,274	3,14E-06	8,79E-09		
	1,0631	0,0159	3,29E-09	949,772	3,13E-06	8,61E-09		
	1,0586	0,0158	3,28E-09	951,071	3,12E-06	8,43E-09		
c	1,1041	0,0165	3,42E-09	952,370	3,26E-06	8,64E-09	8,39E-08	0,2177
	1,1127	0,0166	3,45E-09	953,069	3,29E-06	8,55E-09		
	1,1453	0,0171	3,55E-09	953,768	3,39E-06	8,64E-09		
	1,0738	0,0160	3,33E-09	954,368	3,18E-06	7,95E-09		
	1,0008	0,0149	3,10E-09	955,067	2,96E-06	7,29E-09		
	1,0302	0,0154	3,19E-09	955,666	3,05E-06	7,38E-09		
	1,0339	0,0154	3,20E-09	956,366	3,06E-06	7,29E-09		
	1,0371	0,0155	3,21E-09	956,965	3,08E-06	7,19E-09		
	1,0396	0,0155	3,22E-09	957,664	3,09E-06	7,09E-09		
	1,0412	0,0156	3,23E-09	957,864	3,09E-06	6,98E-09		
d	1,0417	0,0156	3,23E-09	958,164	3,09E-06	6,87E-09	4,67E-08	0,1211
	1,0408	0,0155	3,23E-09	958,564	3,09E-06	6,75E-09		
	1,0388	0,0155	3,22E-09	959,063	3,09E-06	6,62E-09		
	1,0192	0,0152	3,16E-09	959,662	3,03E-06	6,39E-09		
	1,0868	0,0162	3,37E-09	960,462	3,23E-06	6,70E-09		
	1,1531	0,0172	3,57E-09	961,461	3,44E-06	6,97E-09		
	1,1305	0,0169	3,50E-09	962,560	3,37E-06	6,70E-09		
e	1,1239	0,0168	3,48E-09	963,758	3,36E-06	6,54E-09	6,57E-08	0,1706
	1,1164	0,0167	3,46E-09	965,157	3,34E-06	6,38E-09		
	1,1081	0,0165	3,43E-09	966,756	3,32E-06	6,23E-09		
	1,099	0,0164	3,41E-09	968,554	3,30E-06	6,07E-09		
	1,0892	0,0163	3,38E-09	970,252	3,28E-06	5,91E-09		
	1,0402	0,0155	3,22E-09	972,050	3,13E-06	5,55E-09		
	1,0633	0,0159	3,30E-09	973,948	3,21E-06	5,57E-09		
	1,0858	0,0162	3,36E-09	976,046	3,28E-06	5,58E-09		
	1,0349	0,0155	3,21E-09	978,044	3,14E-06	5,21E-09		
	1,0218	0,0153	3,17E-09	980,043	3,10E-06	5,05E-09		
	1,0079	0,0151	3,12E-09	982,440	3,07E-06	4,89E-09		
	0,9935	0,0148	3,08E-09	984,838	3,03E-06	4,73E-09		
	0,9786	0,0146	3,03E-09	987,236	2,99E-06	4,57E-09		

Tabela VI.4. Cálculo da composição inicial do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

Pseudo-componente	(% v/v) _i	x _i (vol)	V _i (m ³)	ρ _i (kg/m ³)	Massa _i (kg)	Moles _i (Kmol)	Moles _q (kmol)	X _q (fração molar)
	0,9225	0,0138	2,86E-09	989,433	2,83E-06	4,23E-09		
	1,0994	0,0164	3,41E-09	992,131	3,38E-06	4,92E-09		
	1,2695	0,0190	3,93E-09	995,228	3,92E-06	5,53E-09		
	1,1987	0,0179	3,71E-09	998,225	3,71E-06	5,08E-09		
	1,1679	0,0174	3,62E-09	1001,122	3,62E-06	4,81E-09		
	1,1361	0,0170	3,52E-09	1003,919	3,53E-06	4,55E-09		
	1,1037	0,0165	3,42E-09	1006,517	3,44E-06	4,30E-09		
	1,0708	0,0160	3,32E-09	1009,114	3,35E-06	4,05E-09		
	1,0375	0,0155	3,22E-09	1011,612	3,25E-06	3,82E-09		
f	1,0037	0,0150	3,11E-09	1014,109	3,15E-06	3,59E-09	7,79E-08	0,2022
	0,9697	0,0145	3,01E-09	1016,507	3,05E-06	3,37E-09		
	0,9098	0,0136	2,82E-09	1018,705	2,87E-06	3,07E-09		
	1,1042	0,0165	3,42E-09	1021,502	3,50E-06	3,60E-09		
	1,2790	0,0191	3,96E-09	1024,799	4,06E-06	4,01E-09		
	1,1799	0,0176	3,66E-09	1027,896	3,76E-06	3,56E-09		
	1,0913	0,0163	3,38E-09	1030,793	3,49E-06	3,16E-09		
	1,4965	0,0224	4,64E-09	1034,689	4,80E-06	4,10E-09		
	1,8067	0,0270	5,60E-09	1039,684	5,82E-06	4,57E-09		
	1,5378	0,0230	4,77E-09	1043,880	4,97E-06	3,58E-09		
Total	66,9574						3,85E-07	0,99999

VI.3.2.4 Propriedades críticas dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+

As propriedades críticas, especialmente a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico são propriedades fundamentais para definir as propriedades termodinâmicas dos fluidos. Em geral, na literatura são encontrados métodos de obtenção baseados nas propriedades críticas de hidrocarbonetos puros e somente se dispõe de dados experimentais validos para hidrocarbonetos com tamanho de cadeia até C₁₈.

Para prever as propriedades críticas do resíduo de petróleo Gamma+Sigma 400°C+, foram usadas equações de cálculo de frações de petróleos, formuladas em função da temperatura média de ebulição e da densidade principalmente. Desta forma, a complexidade do cálculo das propriedades críticas foi diminuída, já que a temperatura

média de ebulição e a densidade são propriedades de fácil predição para este tipo de misturas. Por outro lado, as equações de cálculo podem ser estendidas para serem usadas com cadeias de carbono até C₅₀.

- Temperatura crítica. Para o cálculo desta propriedade foi usado o método de Lee-Kesler (PEDERSEN et al., 1984), cuja equação para o cálculo é definida a seguir:

$$T_{c_q} = 341,7 + 811Dr_q + (0,4244 + 0,1174Dr)T_{VABPq} + (0,4669 - 3,2623Dr_q) \times 10^5 / T_{VABPq} \quad (\text{VI.25})$$

Onde, T_{c_q} é a temperatura crítica em R, T_{VABPq} é a temperatura de ebulição em R e Dr_q é a densidade a 60°F/60°F.

- Pressão crítica. Também é calculada pelo método de Lee-Kesler, cuja equação é:

$$\ln P_{c_q} = 8,3634 - 0,0566 / Dr_q - (0,24244 + 2,2898 / Dr_q + 0,11857 / Dr_q^2) \times 10^{-3} T_{VABPq} + (1,4685 + 3,648 / Dr_q + 0,47227 / Dr_q^2) \times 10^{-7} T_{VABPq}^2 - (0,42019 + 1,6977 / Dr_q^2) \times 10^{-10} T_{VABPq}^3 \quad (\text{VI.26})$$

Onde, P_c é a pressão crítica em psia. Os autores recomendam usar ambas as correlações de temperatura crítica e pressão crítica para o intervalo de (~C5-C50).

- Fator acêntrico. O método escolhido para o cálculo desta propriedade, por apresentar menos erro é o método de Lee-Kesler (PEDERSEN et al., 1984) que define a seguinte equação para a predição:

Para $T_{VABPrq} < 0,8$ ($\leq C_{20}$, $M_q \leq 280$)

$$\omega_q = \frac{(\ln P_{VABPrq} - 5,92714 + 6,09648 / T_{VABPrq} + 1,28862 \ln T_{VABPrq} - 0,169347 T_{VABPrq}^6)}{(15,2518 - 15,6875 / T_{VABPrq} - 13,4721 \ln T_{VABPrq} + 0,43577 T_{VABPrq}^6)} \quad (\text{VI.27})$$

Para $T_{VABPrq} > 0,8$ ($> C_{20}$, $M_q > 280$)

$$\omega_q = -7,904 + 0,1352 K_w - 0,007465 K_w^2 + 8,359 T_{VABPrq} + (1,408 - 0,01063 K_w) / T_{VABPrq} \quad (\text{VI.28})$$

Onde T_{VABPrq} é a temperatura média de ebulição reduzida, que é definida como:

$$T_{VABPrq} = \frac{T_{VABPq}}{T_{c_q}} \quad (\text{VI.29})$$

P_{VABPrq} é a pressão de ebulição reduzida, definida a seguir:

$$P_{VABPrq} = \frac{P_{VABPq}}{P_{c_q}} \quad (\text{VI.30})$$

Onde P_{VABPq} é o valor da pressão aonde T_{VABPq} foi medida.

K_w é o fator de caracterização de Watson definido como:

$$K_w = \frac{T_{VABPq}^{1/3}}{Dr_q} \quad (\text{VI.31})$$

VI.3.2.5 Volume molar dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+

Na ausência de dados experimentais para este tipo de componentes e de equações específicas para o cálculo desta propriedade para frações pesadas de petróleo, foi necessário adaptar as equações de cálculo disponíveis.

Assim, a equação modificada de Yamada e Gunn (POLING et al., 2004), definida para o cálculo do volume molar de líquidos à temperatura normal de ebulição (líquidos saturados), foi adaptada, onde, a temperatura de ebulição do líquido foi substituída pela temperatura média de ebulição da fração. A equação adaptada com esta variável é representada a seguir:

$$V_{mq} = \frac{R_G T_{c_q} (0,29056 - 0,08775 \omega_q)^{[1 + (1 - T_{VABPq} / T_{c_q})^{2/7}]}}{P_{c_q}} \quad (\text{VI.32})$$

Onde, V_{mq} é o volume molar em (cm³/mol), R_G é a constante dos gases ideais em (bar cm³/mol K), a temperatura crítica, T_{c_q} e a temperatura média de ebulição, T_{VABPq} são em K e a pressão crítica é em bar.

VI.3.2.6 Pressão de vapor dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+

A equação de Gómez-Thodos (POLING et al., 2004) foi escolhida para realizar os cálculos da pressão de vapor dos grupos de pseudo-componentes, por estar definida para o cálculo da pressão de vapor de hidrocarbonetos. Nesta equação, também foi usada a temperatura média de ebulição dos pseudo-componentes. A representação matemática da equação é descrita a seguir:

$$\ln P_{vapor\ q} = \beta_v \left[\frac{1}{T_{VAB\ Pr\ q}^{m_v}} - 1 \right] + \gamma_v \left[T_{VAB\ Pr\ q}^7 - 1 \right] \quad (VI.33)$$

Onde $P_{vapor\ q}$ é a pressão de vapor em bar.

$$\gamma_v = ah_v + b\beta_v \quad (VI.34)$$

$$a = \frac{1 - 1/T_{VAB\ Pr\ q}}{T_{VAB\ Pr\ q}^7 - 1} \quad (VI.35)$$

$$h_v = T_{VAB\ Pr\ q} \frac{\ln(P_{c\ q} / 1,01325)}{1 - T_{VAB\ Pr\ q}} \quad (VI.36)$$

$$b = \frac{1 - 1/T_{VAB\ Pr\ q}^{m_v}}{T_{VAB\ Pr\ q}^7 - 1} \quad (VI.37)$$

Os parâmetros β_v , e m_v dependem do tipo de componente para o cálculo. Para componentes não polares tanto orgânicos como inorgânicos os parâmetros são definidos assim:

$$\beta_v = -4,267 - \frac{221,79}{h_v^{2,5} \exp 0,038h_v^{2,5}} + \frac{3,8126}{\exp(2272,44 / h_v^3)} \quad (VI.38)$$

$$m_v = 0,78425 \exp(0,089315h_v) - \frac{8,5217}{\exp(0,74826h_v)} \quad (VI.39)$$

VI.3.2.7 Entalpia de vaporização dos pseudo-componentes presentes no resíduo Gamma+Sigma 400°C+

Foi usada a equação de Vetere (POLING et al., 2004) para calcular a entalpia de vaporização dos pseudo-componentes presentes no resíduo a destilar. Na equação, a temperatura normal de ebulição do componente puro, foi substituída pela temperatura média de ebulição do pseudo-componente. A equação é apresentada a seguir:

$$\Delta H_{vapq} = RT_{VABPrq} \frac{(1 - T_{VABPrq})^{0,38} (\ln Pc_q - 0,513 + 0,5066 / (Pc_q T_{VABPrq}^2))}{1 - T_{VABPrq} + (1 - (1 - T_{VABPrq})^{0,38}) \ln T_{VABPrq}} \quad (VI.40)$$

Onde: ΔH_{vapq} é entalpia de vaporização em Jmol⁻¹ e a Pc_q é em bar.

Foi considerado também o efeito de variação da entalpia de vaporização pela temperatura do pseudo-componente no filme. Assim, a equação (VI.40) foi corrigida depois através da relação de Watson (POLING et al., 2004), a seguir :

$$\Delta H_{vapq2} = \Delta H_{vapq1} \left(\frac{1 - T_{VABPrq2}}{1 - T_{VABPrq1}} \right)^{0,38} \quad (VI.41)$$

ΔH_{vapq1} e $T_{VABPrq1}$ é a entalpia de vaporização e a temperatura reduzida à condição de temperatura atual, respectivamente. ΔH_{vapq2} e $T_{VABPrq2}$ são a entalpia de vaporização e a temperatura reduzida à nova condição de temperatura, respectivamente.

VI.3.2.8 Condutividade térmica do resíduo Gamma+Sigma 400°C+. Definição dos parâmetros da equação de condutividade e do valor da pressão residual, P_{ref} .

Para o cálculo da condutividade térmica, tanto do resíduo 400°C+ às condições iniciais da destilação molecular, como da mistura líquida que forma parte do filme descendente, às condições geradas durante o processo, foi utilizado o método de Power Law (POLING et al., 2004), definido para misturas não aquosas. A expressão é definida a seguir:

$$\lambda_{mis} = \left(\sum_{q=1}^N w_q \lambda_q^{-2} \right)^{-1/2} \quad (VI.42)$$

Onde λ_{mis} é a condutividade da mistura a destilar em W/(mK), w_q é a fração mássica do pseudo-componente q e λ_q é a condutividade do pseudo-componente puro W/(mK).

Para obter as condutividades térmicas dos pseudo-componentes que constituem a mistura líquida, foi usada a equação de Latini et al. (POLING et al., 2004), definida para prever a condutividade de compostos orgânicos em estado líquido. A equação é apresentada a seguir:

$$\lambda_q = \frac{A_{cond} (1 - T_{VABPrq})^{0,38}}{T_{VABPrq}^{1/6}} \quad (VI.43)$$

Onde λ_q é a condutividade térmica do pseudo-componente em W/(mK), A_{cond} é um parâmetro que depende do tipo componente segundo a equação:

$$A_{cond} = \frac{A_{cond}^* T_{VABPrq}^{ALFA_{cond}}}{M^{BETA_{cond}} T_{Cq}^{GAMMA_{cond}}} \quad (VI.44)$$

T_{VABPq} e T_{Cq} estão em unidades de Kelvin e os parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$, $BETA_{cond}$ e $GAMMA_{cond}$ foram definidos a partir de dados de composição do resíduo 400°C+ em estudo e considerando, também, os resultados experimentais do processo.

A descrição da metodologia estabelecida para a obtenção dos parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$, $BETA_{cond}$ e $GAMMA_{cond}$, para o resíduo de petróleo, unido ao valor da pressão residual (P_{ref}), às condições da destilação molecular é apresentada nas etapas a seguir:

- Estudo estatístico geral: Com este estudo, se pretendia definir a influencia dos parâmetros de condutividade e da variável de pressão residual, P_{ref} , introduzida na equação (VI.7), no valor da taxa global de destilado. Se a influencia fosse alta, seria formulado um modelo estatístico em função das variáveis do processo, caso contrário, o estudo mostrasse uma baixa influencia, seriam fixados os valores dos parâmetros de acordo com a composição do resíduo e de dados da literatura.

O estudo foi iniciado com a formulação de uma equação da taxa de destilado em função das variáveis de entrada do processo: temperatura da destilação e vazão da alimentação. Esta equação foi gerada, a partir de dados experimentais do processo, usando um planejamento fatorial completo com três pontos centrais e da análise estatística. Detalhes dos ensaios experimentais realizados e da análise estatística são registrados no Anexo A. A equação teve um coeficiente de determinação $R^2 = 0,99791$ e é apresentada a seguir:

$$\begin{aligned} \dot{D}(\text{kg/s}) = & 1,02 \times 10^{-4} + 9,3 \times 10^{-5} \left[\frac{T_{\text{destK}} - 500,65}{102,5} \right] + 5 \times 10^{-5} \left[\frac{mo_{sv} - 575}{325} \right] + \\ & 5,02 \times 10^{-5} \left[\frac{T_{\text{destK}} - 500,65}{102,5} \right] \left[\frac{mo_{sv} - 575}{325} \right] + 1,95 \times 10^{-13} \end{aligned} \quad (\text{VI.45})$$

Onde, T_{destK} é a temperatura da destilação em K, m_{0SV} é a vazão da alimentação, m_0 dado na forma de “Set Value” (parâmetro da bomba de alimentação do equipamento), cuja equivalência em unidades de L/h é:

$$\dot{m}_0(l/h) = -8,41 \times 10^{-4} + 1,87 \times 10^{-3} \dot{m}_{0SV} \quad (VI.46)$$

Foi realizado depois, um planejamento fatorial fracionário de resolução V (BARROS et al., 2007) com $2^{5-1}_V = 2^4 = 16$ ensaios, mais um no ponto central, usando também, o software DESTMOL-P, desenvolvido nesta pesquisa.

Através da manipulação dos valores dos parâmetros da condutividade e da variável de pressão residual, segundo o planejamento, obteve-se como resposta, os valores da taxa de destilado, a uma condição de temperatura da destilação e vazão de alimentação fixa ($T_{dest} = 260^\circ\text{C}$ e $\dot{m}_0 = 0.75$ l/h).

Com a análise estatística, foi encontrado que os parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$ e a pressão residual P_{ref} apresentaram uma influencia significativa no valor da taxa de destilado.

Desta forma, os valores dos parâmetros restantes, $BETA_{cond}$ e $GAMMA_{cond}$, cuja influencia na variável de saída do processo não foi significativa, foram assumidos constantes. Para definir os valores de $BETA_{cond}$ e $GAMMA_{cond}$ foram considerados os valores reportados na literatura para estes parâmetros (tabela VI.5) e os resultados da análise SARA, do resíduo $400^\circ\text{C}+$ do petróleo Gamma + Sigma.

A análise SARA do resíduo reportou a presença de uma proporção significativa de componentes aromáticos totais (41%), resinas (29%), saturados (17%) e asfaltenos (13%).

Da tabela VI.5, foi calculado um valor médio dos parâmetros $BETA_{cond}$ e $GAMMA_{cond}$, considerando a concentração dos componentes constitutivos do

resíduo segundo a análise SARA. Desta forma, os valores resultantes foram $BETA_{cond} = 0,75$ e $GAMMA_{cond} = 0.1336$.

Tabela VI.5. Valores dos parâmetros da equação de Latini para o cálculo da condutividade térmica.

Família	A_{cond}^*	$ALFA_{cond}$	$BETA_{cond}$	$GAMMA_{cond}$
Hidrocarbonetos saturados	0,00350	1,2	0,5	0,167
Olefinas	0,0361	1,2	1,0	0,167
Cicloparafinas	0,0310	1,2	1,0	0,167
Aromáticos	0,0346	1,2	1,0	0,167
Álcoois	0,00339	1,2	0,5	0,167
Ácidos orgânicos	0,00319	1,2	0,5	0,167
Cetonas	0,00383	1,2	0,5	0,167
Ésteres	0,0415	1,2	1,0	0,167
Éteres	0,0385	1,2	1,0	0,167
Refrigerantes: R20, R21, R22, R23.	0,562	0,0	0,5	-0,167
Outros.	0,494	0,0	0,5	-0,167

Fonte: POLING et al., 2004, p 10.45

- Estudo estatístico específico. Com o planejamento fatorial fracionário de resolução V da etapa anterior, foi realizada uma análise estatística específica, com os parâmetros de condutividade significativos e a variável de pressão residual. Desta análise, gerou-se a equação de cálculo da taxa de destilado, em função dos parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$ e a variável P_{ref} , com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9839$, que é descrita, a seguir :

$$\begin{aligned}
 \dot{D} = & 6,52 \times 10^{-4} + 5,17 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] + 6,47 \times 10^{-4} \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] - 6,49 \times 10^{-4} \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right] + \\
 & 5,14 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] - 5,13 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right] \\
 & - 6,44 \times 10^{-4} \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right] - 5,10 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right]
 \end{aligned}
 \tag{VI.47}$$

Os detalhes da formulação da equação de (VI.47) são descritos no Anexo B

- Etapas de otimização. Através da minimização da equação (VI.47), foram definidos os valores dos parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$ e da variável P_{ref} para várias condições do processo de destilação. A minimização foi realizada usando a sub-rotina LCONF do IMSL na linguagem Fortran 90, que minimiza uma função objetivo sujeita a restrições de igualdade e desigualdade. De acordo com os requerimentos da sub-rotina, foram definidos a função objetivo, as restrições de igualdade e os limites mínimos e máximos dos parâmetros.

As restrições e limites dos parâmetros A_{cond}^* e $ALFA_{cond}$ foram estabelecidos a partir dos dados de literatura apresentados na tabela VI.5. Já os limites da variável P_{ref} , foram definidos a partir das condições de pressão utilizadas no processo de destilação.

O objetivo da otimização foi definir a combinação de valores dos parâmetros de condutividade e da pressão residual que permitissem obter a menor diferença entre a taxa de destilado experimental e a taxa de destilado predita usando os parâmetros de condutividade definidos. Os valores dos parâmetros de condutividade e da pressão residual que cumprissem com esta condição seriam os representativos do processo de destilação molecular do resíduo de petróleo estudado.

Na tabela VI.6, a seguir são apresentadas as condições do problema de otimização.

Tabela VI.6. Restrições e limites dos parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$ e P_{ref} da função objetivo a ser minimizada.

Função objetivo		$\dot{D} = 6,52 \times 10^{-4} + 5,17 \times 10^{-4} A_{cond}^* + 6,47 \times 10^{-4} ALFA_{cond} - 6,49 \times 10^{-4} P_{ref} + 5,14 \times 10^{-4} A_{cond}^* ALFA_{cond}$ $- 5,13 \times 10^{-4} A_{cond}^* P_{ref} - 6,44 \times 10^{-4} ALFA_{cond} P_{ref} - 5,10 \times 10^{-4} A_{cond}^* ALFA_{cond} P_{ref}$	
Parâmetro/Variável	Restrição	Limites	
		Inferior	Superior
A_{cond}^*	$\leq 0,562$	0,00319	0,562
$ALFA_{cond}$	$\leq 1,20$	0,0	1,20
P_{ref}	$\leq 1000,90$ Pa (valor máximo considerado para esta variável)	0,1 Pa (valor mínimo de pressão no processo)	1000,90 Pa

No problema de otimização observou-se que os valores de $ALFA_{cond}$ e P_{ref} permaneciam constantes para diferentes taxas de destilado, assim, seus valores foram definidos em 1,080 e 0,5588 Pa, respectivamente.

Por outro lado, observou-se que o valor do parâmetro A_{cond}^* variava com o destilado obtido, foi necessário definir portanto, uma relação entre este parâmetro com as condições da destilação. Isto foi realizado através de um planejamento estrela. Os intervalos de variação das variáveis foram: $(460 \text{ K} \leq T_{dest} \leq 622 \text{ K})$ para a temperatura do evaporador e $(250 \leq \dot{m}_{0SV} \leq 900)$ para a vazão de alimentação. A equação formulada apresentou um ótimo coeficiente de determinação, $R^2 = 0,9998$ e é definida a seguir:

$$A_{cond}^* = 0,2091 + 0,0288 \left[\frac{T_{destK} - 540,65}{57,5} \right] + 0,2288 \left[\frac{mo_{SV} - 575}{325} \right] + 0,0630 \left[\frac{mo_{SV} - 575}{325} \right]^2 + 0,0264 \left[\frac{T_{destK} - 540,65}{57,5} \right] \left[\frac{mo_{SV} - 575}{325} \right] + 9,8 \times 10^{-5} \quad (VI.48)$$

Desta forma, com os parâmetros de condutividade e a pressão residual definidas, pôde ser calculada a condutividade dos 6 pseudo-componentes, no filme líquido.

VI.3.2.9 Viscosidade do resíduo Gamma+Sigma 400°C+

Foi escolhida a equação generalizada, em função da temperatura, de Amin e Beg (1993), para calcular a viscosidade do resíduo 400°C+ alimentado ao evaporador e o perfil de viscosidade do filme líquido, às diferentes temperaturas que este atinge durante a destilação molecular.

Os parâmetros da equação foram re-definidos de forma experimental no intervalo de temperatura de 80°C a 210°C, considerando para isto, quatro resíduos de petróleos, com temperaturas iniciais de ebulição entre 380°C e 460°C (Capítulo IV).

VI.3.2.10 Calor específico do resíduo Gamma+Sigma 400°C+

A equação para o cálculo do calor específico tanto do resíduo alimentado como da mistura constitutiva do filme descendente, foi definida a partir da equação convencional para o cálculo do calor específico de óleos minerais, em função da temperatura da mistura (PERRY, 1980). Os parâmetros originais da equação convencional foram adaptados ao resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma, a partir de dados experimentais de calor específico gerados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), na faixa de temperatura de 50°C-300°C (BALLESTEROS et al., 2008). A equação é apresentada, a seguir:

$$C_{p_{mis}} = A_{cp} \sqrt{\rho_{mis}^{15,5}} + B_{cp} (t - 15,5) \quad (VI.49)$$

Onde $C_{p_{mis}}$ é o calor específico da fração ou a mistura em Cal/g°C, $\rho_{mis}^{15,5}$ é a densidade da fração ou a mistura a 15,5°C em g/cm³, t é a temperatura da fração ou da mistura em °C, A_{cp} e B_{cp} são os parâmetros experimentais definidos com os valores para o resíduo em estudo: 0,32389 e 0,00091, respectivamente.

VI.3.2.11 Difusividade dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo Gamma+Sigma 400°C+

Foi definida a difusividade dos pseudo-componentes constitutivos do resíduo 400°C+ em estudo tanto em condições de entrada do evaporador como em condições geradas durante o processo de destilação molecular. Para isto, foi utilizada a equação modificada de Wilke-Chang (POLING et al., 2004), que representa a difusão de um soluto “q” através de uma solução homogênea multicomponente de solventes misturados, onde não existem gradientes de concentração para as espécies solventes.

A relação de Wilke-Chang é uma relação empírica que prediz de forma rápida e com uma precisão razoável (3,7%) o valor da variável. A seguir, é dada a equação de predição:

$$D_{qmis} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(f_{asc} M)^{1/2} T}{\eta_{mis} V_{mq}^{0,6}} \quad (VI.50)$$

$$f_{asc} M = \sum_{\substack{h=1 \\ h \neq q}}^N x_h f_{asc h} M_h \quad (VI.51)$$

Onde, D_{qmis} é o coeficiente de difusão efetiva do pseudo-componente q na mistura em cm^2/s , f_{asc} é o fator de associação da mistura, com um valor de 1,0 para a mistura de hidrocarbonetos, η_{mis} é a viscosidade dinâmica da mistura em cP, x_h é a fração molar do pseudo-componente h (diferente do pseudo-componente q) na mistura, V_{mq} é o volume molar do pseudo-componente q e M_h é a massa molar do pseudo-componente h .

VI.3.2.12 Cálculo do Livre Percurso Médio

Como foi descrito no Capítulo II, o Livre Percurso Médio (LPM), das moléculas evaporadas é definido como a média das distâncias percorridas por uma

molécula entre duas colisões sucessivas com moléculas do mesmo tipo ou com moléculas de outro componente.

Normalmente, na destilação molecular, o valor do livre percurso médio é da ordem de 2 a 5 cm para pressões de processo de 10^{-3} mmHg (BATISTELLA 1996). Estes valores são próximos à média da distância entre o evaporador e o condensador.

A predição dos parâmetros constitutivos da equação do LPM, como diâmetro de partículas e velocidade do gás, é uma tarefa árdua, quando se refere a misturas multicomponentes e, mais ainda, para resíduos de petróleos, onde o número de componentes totais não é conhecido.

Para o desenvolvimento desta tese foi estabelecido um critério de seleção do valor LPM, baseado na análise a seguir:

- Considerando que, o valor de LPM seria usado para calcular a taxa de evaporação, encolheu-se um intervalo de valores de LPM, para fazer o cálculo desta variável, tomando em conta a teoria de Burch (1928). Burch disse que, o valor do LPM deve ser maior do que a distância entre o evaporador e o condensador. Isto garante, que a molécula de vapor, após formada, atingia o condensador na primeira tentativa e se diminua o risco da destilação molecular, ser do tipo dos processos de separação convencionais, onde predomina o equilíbrio líquido-vapor.
- Após calcular a distância entre o evaporador e o condensador e de analisar os valores de LPM para a molécula de Dibutifalato (LUTIŠAN e CVENGROŠ 1995), o intervalo de valores do LPM escolhido foi de 0,0 a 0,1 m.
- Assim, mantendo num valor constante, todas as variáveis da equação VI.7, foi calculada a taxa de evaporação em função do LPM. O objetivo deste cálculo aproximado foi de definir a sensibilidade da taxa de evaporação com

respeito do LPM. Desta análise poder-se-ia estabelecer um valor único do LPM, na simulação do processo de destilação molecular.

Na figura VI.2 a seguir, são apresentados os perfis **a.** e **b.**, de variação da taxa de evaporação com o livre percurso médio das moléculas de vapor, para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+ à cinco valores de temperaturas de destilação molecular. Pode-se observar que, a taxa de evaporação é sensível à temperatura do evaporador, pois, conforme aumenta a temperatura do evaporador, a taxa de evaporação também aumenta.

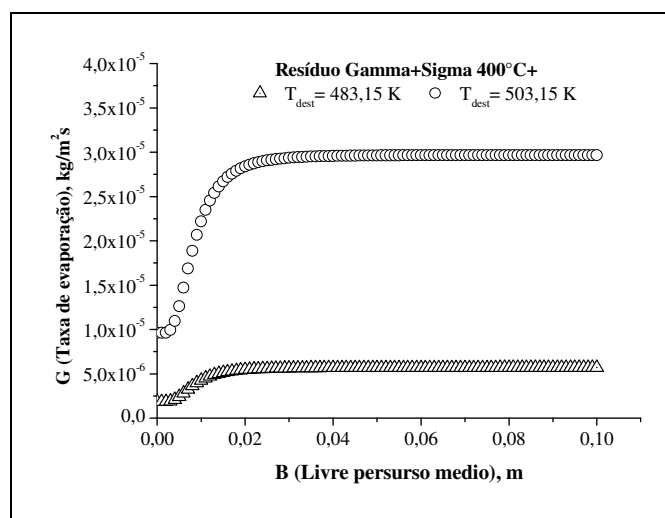
Para as cinco temperaturas de destilação, se observa que a taxa de evaporação é fortemente influenciada pelo LPM quando o valor deste último é menor que 0,02 m. No intervalo de $0,0 \text{ m} \leq \text{LPM} \leq 0,02 \text{ m}$, a taxa de evaporação aumenta conforme aumenta o valor do LPM.

Quando o valor do LPM é maior que 0,02 m, a taxa de evaporação permanece constante e seu valor, a partir daqui, depende só da temperatura do evaporador.

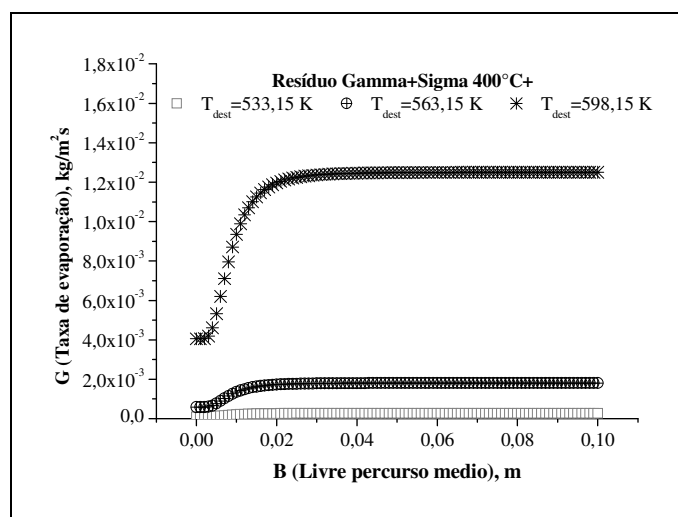
Este comportamento também se apresentou para as moléculas de Dibutilftalato (DBP) (LUTIŠAN e CVENGROŠ, 1995), às temperaturas de destilação entre 353 K e 373 K. Onde, a taxa de evaporação aumentou com a temperatura do evaporador e o livre percurso médio permaneceu constante, para qualquer posição entre o evaporador e o condensador.

Na figura VI.2, observa-se que a partir de 0,02 m a taxa de evaporação é independente do valor do LPM. Considerando-se estes resultados e o valor da distância entre a superfície do evaporador e a superfície de condensação, do destilador molecular de filme descendente importado (DMI), que é 0,02117 m, foi escolhido um valor único de LPM de 0,03 m, para realizar a simulação do processo de destilação molecular do resíduo em estudo.

Este valor se encontra dentro do intervalo de valores estabelecidos em Batistella (1996) (0,02 – 0,05) m para destilações a pressões de 1×10^{-3} mbar. Outros valores de LPM são 0,001 m para sistemas ideais e (0,001 – 0,002) m no caso da destilação da substância DBP estudada por Lutišan e Cvengroš (1995).



a.



b.

Figura VI.2. Variação da taxa de evaporação com o LPM e a temperatura do evaporador, para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

VI.4 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DA MODELAGEM MATEMÁTICA

VI.4.1 Metodologia das diferenças finitas

Uma análise nas equações da modelagem matemática do processo de destilação molecular, descrito no item VI.2, mostra claramente que tanto a temperatura do filme descendente como a concentração dos pseudo-componentes são as variáveis fundamentais tanto para resolver o modelo, como para obter os valores das variáveis restantes participantes do mesmo. É por isto, que um primeiro passo no caminho de solução das equações constituiu definir a forma de solução das equações do perfil de temperatura e concentração no filme.

Como a temperatura e a concentração dos pseudo-componentes do filme não são constantes na posição axial e radial do sistema, uma solução analítica das equações (VI.11) e (VI.15) não é viável. É necessário, portanto recorrer à solução numérica das equações diferenciais.

As equações do perfil de temperatura e de concentração são equações diferenciais parciais de ordem 2, de grau zero, do tipo parabólicas, com coeficientes lineares, as quais requerem uma condição inicial e condições de contorno para serem solucionadas.

Assim, como em Kawala e Stephan (1989) e em Batistella (1996), para resolver o sistema de equações foi escolhida a técnica de diferenças finitas, que se baseia em estabelecer uma malha ou rede de pontos nodais na região de interesse, que é ocupada pelas variáveis independentes. Com esta estrutura, se faz uma aproximação discreta à solução contínua das equações diferenciais.

No caso da destilação molecular, a região de interesse é o filme liquido formado e que descende através do evaporador. Se for estabelecida a rede de nós no filme, obtém-se uma estrutura como definida na figura VI.3.

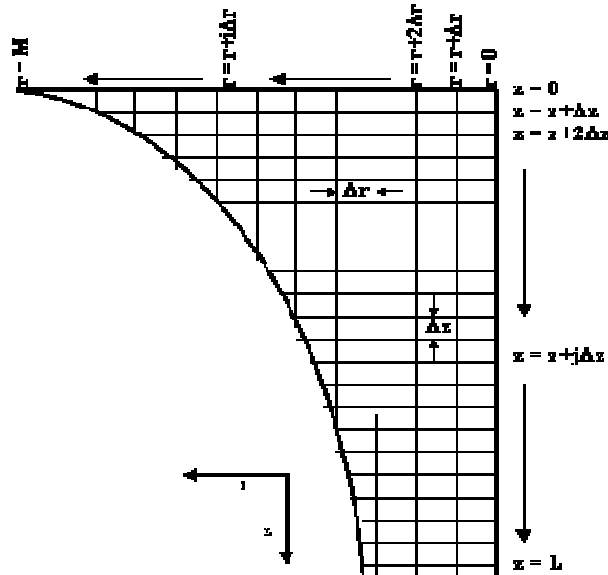
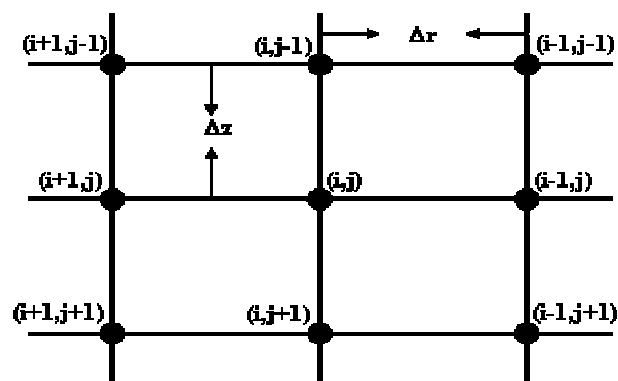


Figura VI.3. Configuração do filme descendente construído na forma de malha de nós por diferenças finitas.

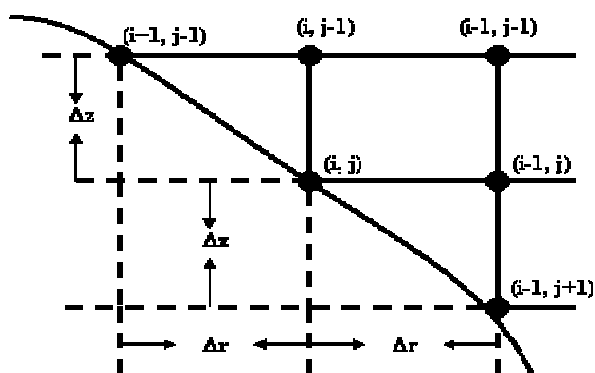
Onde as coordenadas r e z são as variáveis independentes e Δr e Δz são as distâncias entre os pontos nodais na direção r e z , respectivamente.

Coordenadas equivalentes em diferenças finitas são definidas como i e j , onde i representa a variação na direção radial e j representa a variação na direção axial. Assim, uma solução analítica da equação de temperatura com a forma $T = T(r, z)$ teria uma representação discreta em diferenças finitas da forma $T = T(i, j)$, onde $T(i, j)$ representa a temperatura do filme na posição (i, j) .

Uma porção ampliada da figura VI.3 permite visualizar as coordenadas em diferenças finitas do nó de interesse (i, j) e de seus nós vizinhos.



a.



b.

Figura VI.4. Coordenadas dos pontos nodais na região de análise definida por diferenças finitas. a. nó interno; b. nó na superfície do filme.

Assim, por diferenças finitas, foram calculados os valores das variáveis dependentes, a temperatura do filme e a composição dos pseudo-componentes em cada nó. A precisão do cálculo dependerá do tamanho dos espaços entre os nós escolhidos. Se estes forem suficientemente pequenos, o valor calculado por diferenças finitas será bem próximo ao valor obtido através da solução analítica.

Dos métodos das diferenças finitas explícito e implícito disponíveis, foi escolhido o método implícito de Crank Nicolson, por ser um dos métodos que apresenta boa convergência dos resultados e estabilidade no cálculo, para um amplo leque de combinação de valores de Δr e Δz escolhidos, por outro lado, possui um dos erros de

discretização mais baixos. O método de Crank Nicolson estabelece que a primeira e segunda derivadas parciais de uma variável $u(r,z)$ qualquer, podem ser representadas pelas equações, a seguir (CARNAHAN et al., 1969):

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_{r,z+1} - u_{r,z}}{\Delta z} \quad (\text{VI.52})$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{u_{r+1,z} - u_{r-1,z}}{2\Delta r} \quad (\text{Diferença central}) \quad (\text{VI.53})$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} = \theta \delta^2_r u_{r,z+1} + (1 - \theta) \delta^2_r u_{r,z} \quad (\text{VI.54})$$

$$\delta^2_r u_{r,z} = \frac{u_{r-1,z} - 2u_{r,z} + u_{r+1,z}}{(\Delta r)^2} \quad (\text{VI.55})$$

Onde, $\theta = 1/2$

VI.4.2 Equação de temperatura representada por diferenças finitas

Para representar de forma discreta a equação de temperatura, são substituídos os termos de cada derivada da equação (VI.11) por sua representação em diferenças finitas, segundo as equações (VI.52) a (VI.55). A transformação é feita em várias etapas:

- Etapa 1. A equação (VI.11) é ordenada da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} - \frac{W_z}{\alpha_{mis}} \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (\text{VI.56})$$

- Etapa 2. São formuladas em diferenças finitas, segundo o método de Crank Nicolson cada derivada da equação (VI.56).

Onde:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{2} \delta_r^2 T_{i,j+1} + \frac{1}{2} \delta_r^2 T_{i,j} \quad (\text{VI.57})$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} \quad (\text{VI.58})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z} \quad (\text{VI.59})$$

De acordo com a formulação em diferenças finitas:

$$\delta_r^2 T_{i,j+1} = \frac{T_{i-1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1}}{(\Delta r)^2} \quad (\text{VI.60})$$

$$\delta_r^2 T_{i,j} = \frac{T_{i-1,j} - 2T_{i,j} + T_{i+1,j}}{(\Delta r)^2} \quad (\text{VI.61})$$

- Etapa 3. São substituídas as equações (VI.57) a (VI.61) na equação (VI.56) e a expressão resultante é multiplicada por $2(\Delta r)^2$. Depois de fazer as fatorizações, se chega à seguinte equação:

$$\begin{aligned} T_{i-1,j+1} - 2\left(\frac{\alpha\Delta z + W_z(\Delta r)^2}{\alpha_{mis}\Delta z}\right)T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1} = & -\left(\frac{r - \Delta r}{r}\right)T_{i-1,j} \\ & - 2\left(\frac{W_z(\Delta r)^2 - \alpha\Delta z}{\alpha_{mis}\Delta z}\right)T_{i,j} - \left(\frac{r + \Delta r}{r}\right)T_{i+1,j} \end{aligned} \quad (\text{VI.62})$$

Designando:

$$A_{i,j} = \left(\frac{\alpha \Delta z + W_z (\Delta r)^2}{\alpha_{mis} \Delta z} \right); \quad B_{i,j} = \left(\frac{r - \Delta r}{r} \right)$$

$$C_{i,j} = \left(\frac{W_z (\Delta r)^2 - \alpha \Delta z}{\alpha_{mis} \Delta z} \right); \quad \Phi_{i,j} = \left(\frac{r + \Delta r}{r} \right)$$

Por fim, a equação de temperatura representada em diferenças finitas se expressa:

$$\boxed{T_{i-1,j+1} - 2A_{i,j}T_{i,j+1} + T_{i+1,j+1} = -B_{i,j}T_{i-1,j} - 2C_{i,j}T_{i,j} - \Phi_{i,j}T_{i+1,j}}$$

(VI.63)

- Etapa 4. São representadas em diferenças finitas a condição inicial e as condições de contorno:

Condição inicial:

$$T_{i,0} = T_0 \text{ (temperatura na entrada do evaporador) em } j = 0 \text{ e } (0 < i \leq M) \quad (\text{VI.64})$$

Onde M é a distância em direção radial lida desde o origem do eixo de coordenadas, r até a superfície do filme descendente. Como o filme não apresenta uma espessura constante, M varia também com a posição axial.

Condição de contorno 1:

$$T_{0,j} = T_W \text{ (temperatura na parede do evaporador); em } (i = 0) \text{ e } (0 \leq j \leq L) \quad (\text{VI.65})$$

Onde L é a distância em direção axial lida tomando como ponto de partida a entrada do evaporador e como ponto final, a saída do mesmo, isto é, L é o comprimento do evaporador.

Condição de contorno 2:

Para transformar esta condição de contorno, se substitui a derivada por sua representação em diferenças finitas, assim:

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} = - \frac{\sum_{q=1}^N (\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}} \quad (VI.66)$$

Isolando $T_{i+1,j}$ de (VI.66) se chega à expressão:

$$T_{i+1,j} = - \frac{2\Delta r \sum_{q=1}^N (\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}} + T_{i-1,j} \quad (VI.67)$$

De forma análoga, se obtém uma expressão para $T_{i+1,j+1}$

$$T_{i+1,j+1} = - \frac{2\Delta r \sum_{q=1}^N (\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}} + T_{i-1,j+1} \quad (VI.68)$$

Substituindo-se as equações (VI.67) e (VI.68) na equação (VI.63), a condição de contorno 2, é dada pela equação a seguir:

$$2T_{i-1,j+1} - 2A_{i,j}T_{i,j+1} = -(B_{i,j} + \Phi_{i,j})T_{i-1,j} - 2C_{i,j}T_{i,j} + (1 + \Phi_{i,j}) \frac{2\Delta r \sum_{q=1}^N (\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}}$$

Para $(i = M)$ e $(0 \leq j \leq L)$

(VI.69)

VI.4.3 Equação de concentração representada por diferenças finitas

Um procedimento similar ao descrito anteriormente foi realizado para obter a representação em diferenças finitas da equação de concentração de cada um dos seis pseudo-componentes da mistura a destilar. Como as concentrações no filme liquido destes pseudo-componentes variam radial e axialmente, deve-se formular uma equação em diferenças finitas para cada um deles.

Com fins ilustrativos, são descritas as etapas para a formulação em diferenças finitas da equação (VI.15) para o pseudo-componente “q”, onde, q representa qualquer um dos seis pseudo-componentes: “a”, “b”, “c”, “d”, “e” ou “f”.

- Etapa 1. A Equação (VI.15) foi estruturada da forma, a seguir:

$$\frac{\partial^2 C_q}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_q}{\partial r} - \frac{W_z}{D_q} \frac{\partial C_q}{\partial z} = 0 \quad (VI.70)$$

- Etapa 2. Formulação em diferenças finitas, de cada derivada da equação (VI.70), segundo o método de Crank Nicolson.

Onde:

$$\frac{\partial^2 C_q}{\partial r^2} = \frac{1}{2} \delta_r^2 C_{q_{i,j+1}} + \frac{1}{2} \delta_r^2 C_{q_{i,j}} \quad (\text{VI.71})$$

De acordo com a formulação em diferenças finitas:

$$\delta_r^2 C_{q_{i,j+1}} = \frac{C_{q_{i-1,j+1}} - 2C_{q_{i,j+1}} + C_{q_{i+1,j+1}}}{(\Delta r)^2} \quad (\text{VI.72})$$

$$\delta_r^2 C_{q_{i,j}} = \frac{C_{q_{i-1,j}} - 2C_{q_{i,j}} + C_{q_{i+1,j}}}{(\Delta r)^2} \quad (\text{VI.73})$$

$$\frac{\partial C_q}{\partial r} = \frac{C_{q_{i+1,j}} - C_{q_{i-1,j}}}{2\Delta r} \quad (\text{VI.74})$$

$$\frac{\partial C_q}{\partial z} = \frac{C_{q_{i,j+1}} - C_{q_{i,j}}}{\Delta z} \quad (\text{VI.75})$$

- Etapa 3. São substituídas as equações (VI.71) a (VI.75) na equação (VI.70) e a expressão resultante é multiplicada por $2(\Delta r)^2$. Depois de fazer as fatorizações se chega à seguinte equação:

$$\begin{aligned} C_{q_{i-1,j+1}} - 2 \left(\frac{D_q \mathcal{A} + W_z (\Delta r)^2}{D_q \mathcal{A}} \right) C_{q_{i,j+1}} + C_{q_{i+1,j+1}} = & - \left(\frac{r - \Delta r}{r} \right) C_{q_{i-1,j}} \\ & - 2 \left(\frac{W_z (\Delta r)^2 - D_q \mathcal{A}}{D_q \mathcal{A}} \right) C_{q_{i,j}} - \left(\frac{r + \Delta r}{r} \right) C_{q_{i+1,j}} \end{aligned} \quad (\text{VI.76})$$

Designando:

$$E_{qi,j} = \left(\frac{D_q \Delta z + W_z (\Delta r)^2}{D_q \Delta z} \right); \quad \Theta_{i,j} = \left(\frac{r - \Delta r}{r} \right);$$

$$I_{qi,j} = \left(\frac{W_z (\Delta r)^2 - D_q \Delta z}{D_q \Delta z} \right); \quad P_{i,j} = \left(\frac{r + \Delta r}{r} \right)$$

Por fim, a equação do perfil de concentração representada em diferenças finitas fica:

$$\boxed{C_{qi-1,j+1} - 2E_{qi,j} C_{qi,j+1} + C_{qi+1,j+1} = -\Theta_{i,j} C_{qi-1,j} - 2I_{qi,j} C_{qi,j} - P_{i,j} C_{qi+1,j}}$$

(VI.77)

- Etapa 4. São representadas em diferenças finitas a condição inicial e as condições de contorno:

Condição inicial:

$$C_{qi,0} = C_{q0} \text{ (concentração na entrada do evaporador) em } j = 0 \text{ e } (0 < i \leq M)$$

(VI.78)

Condição de contorno 1:

Representando a derivada da equação (VI.17) em diferenças finitas para o pseudo-componente “q” se consegue:

$$\frac{\partial C_q}{\partial r} = \frac{C_{qi+1,j} - C_{qi-1,j}}{2\Delta r} = 0 \quad (\text{VI.79})$$

Onde,

$$C_{qi-1,j} = C_{qi+1,j} \quad (\text{VI.80})$$

Analogamente,

$$C_{qi-1,j+1} = C_{qi+1,j+1} \quad (\text{VI.81})$$

Substituindo as equações (VI.80) e (VI.81) na equação (VI.79), se chega à condição de contorno 1

$$-2E_{qi,j}C_{qi,j+1} + 2C_{qi+1,j+1} = -2I_{qi,j}C_{qi,j} - (\Theta_{i,j} + P_{i,j})C_{qi+1,j} \quad (\text{VI.82})$$

Para, $(i = 0)$ e $(0 \leq j \leq L)$

Condição de contorno 2:

Para transformar esta condição de contorno, se substitui a derivada da equação (VI.18) por sua representação em diferenças finitas para o pseudo-componente “q”

$$\frac{C_{qi+1,j} - C_{qi-1,j}}{2\Delta r} = - \frac{\dot{G}_q - C_q M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q} \quad (\text{VI.83})$$

Isolando $C_{qi+1,j}$ a equação (VI.83) se reescreve assim:

$$C_{qi+1,j} = \frac{-2\Delta r \left[\dot{G}_q - C_{qi,j} M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right) \right]}{\rho_{mis} D_q} + C_{qi-1,j} \quad (\text{VI.84})$$

Analogamente,

$$C_{qi+1,j+1} = \frac{-2\Delta r \left[\dot{G}_q - C_{qi,j+1} M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right) \right]}{\rho_{mis} D_q} + C_{qi-1,j+1} \quad (\text{VI.85})$$

Substituindo as equações (VI.84) e (VI.85) na equação (VI.77) a condição de contorno 2, é dada pela equação, a seguir:

$$2C_{qi-1,j+1} - 2 \left(E_{qi,j} - \frac{\Delta r M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q} \right) C_{q,j+1} = -(\Theta_{i,j} + P_{i,j}) C_{qi-1,j} - 2 \left(I_{qi,j} + \frac{P_{i,j} \Delta r M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q} \right) C_{q,j} + \frac{2\Delta r \dot{G}_q}{\rho_{mis} D_q} (P_{i,j} + 1)$$

Para $(i = M)$ e $(0 \leq j \leq L)$

(VI.86)

VI.4.4 Equações algébricas resultantes da discretização das equações de temperatura e concentração

Uma vez discretizadas as equações diferenciais, de temperatura e de concentração em diferenças finitas, a seguinte etapa foi definir o número de pontos discretos considerados na região de análise, ou seja, os Δr e Δz da malha resultante da aplicação do método de diferenças finitas.

O passo de uma integração numérica é o incremento positivo na direção da integração. A magnitude do passo é calculada pela divisão da dimensão do sistema a ser integrado, entre o número de pontos discretos escolhidos pelo usuário, para realizar a integração.

É importante fazer a escolha adequada do tamanho do passo, já que a exatidão da integração depende do mesmo. Em geral, sempre se recomenda escolher uma magnitude do passo razoavelmente pequena, porém, um valor de passo excessivamente pequeno pode levar também a um gasto desnecessário de tempo de integração.

O tamanho de passo recomendado é aquele que seja o suficientemente grande para abranger o espaço físico do sistema, sem perder estabilidade na integração (ZILL, 1997).

No trabalho de Sales-Cruz e Gani, (2006) sobre destilação molecular de um produto farmacêutico constituído por seis componentes, foi demonstrado que é possível atingir um bom desempenho do método numérico, com uma alta convergência entre a solução numérica e a solução analítica e com uma boa compensação entre o número de equações geradas pela discretização e a precisão dos resultados, se o valor mínimo do passo de integração na direção radial é de 10.

Os autores mostraram que os valores de temperatura e concentração dos componentes obtidos da solução numérica permaneciam inalterados quando o passo de integração era igual ou superior a 10. De acordo com estes resultados, o passo de integração na direção radial escolhido foi 10, o que resulta num número total de pontos discretos de 11 para cada posição axial.

Para definir o passo de integração na direção axial foi feita uma análise de sensibilidade, onde foram calculadas, a temperatura na superfície do filme descendente, T_s , e a fração molar do pseudo-componente “a” na superfície do filme descendente, C_a , usando diferentes tamanhos do passo de integração.

A magnitude do passo foi calculada pela divisão da longitude axial (comprimento do evaporador), entre o número de pontos discretos indicados a seguir: 100, 200, 300, 400 e 500. A magnitude do passo de integração na direção radial foi mantida constante. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras VI.5 e VI.6.

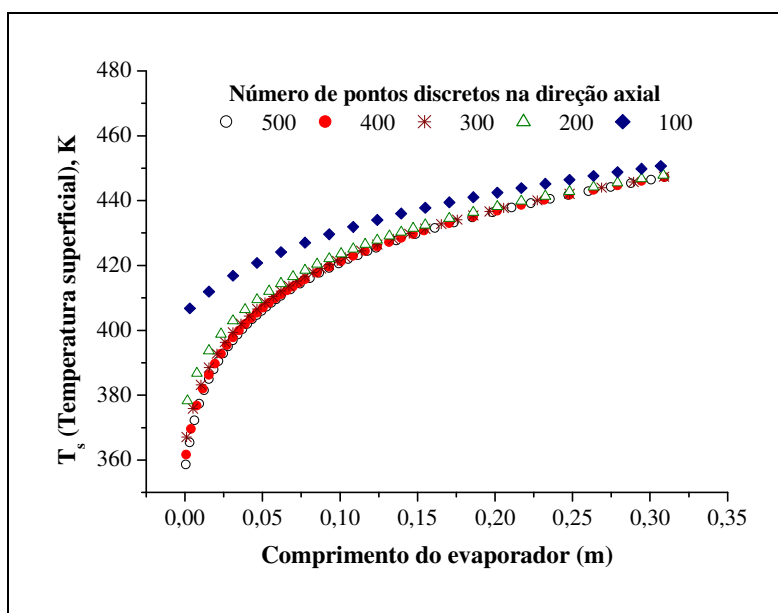


Figura VI.5. Variação da temperatura superficial do filme descendente com o comprimento do evaporador para diferentes tamanhos do passo de integração na direção axial.

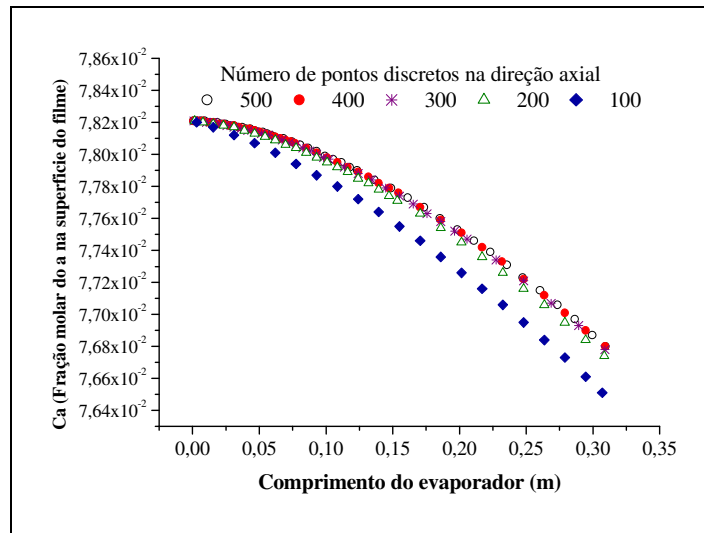


Figura VI.6. Variação da concentração do pseudo-componente “a” na superfície do filme descendente com o comprimento do evaporador para diferentes tamanhos do passo de integração na direção axial.

Através das figuras pode-se observar que a tendência dos perfis não se vê influenciada pela magnitude do passo, porém, observa-se uma variação nos valores de ambas as variáveis com o número de pontos discretos estudados. Em ambos os perfis de temperatura superficial e de fração molar, os valores das variáveis para um número de pontos discretos de 100 são apreciavelmente diferentes dos valores calculados para as mesmas variáveis com pontos discretos de 200, 300, 400 e 500. Observa-se, também, que para pontos discretos de 300, 400 e 500, praticamente as variáveis convergem nos mesmos valores, conservando-se também a estabilidade no cálculo do sistema de equações algébricas.

Assim, vendo que não existe uma diferença importante nos valores das variáveis quando, estas são estimadas usando na integração numérica 300 pontos nodais para o cálculo do passo de integração, conclui-se que este número de pontos é o adequado para realizar o cálculo integral.

O sistema de equações algébricas a serem resolvidas para cada posição axial totalizam: 10 equações de temperatura, uma para cada ponto discreto, na direção radial e 66

equações de concentração, 11 para cada um dos 6 pseudo-componentes considerados. Assim, para definir as temperaturas no filme e a composição dos pseudo-componentes em cada um dos pontos discretos, da malha de análise é necessário resolver um numero total de equações algébricas de (76x300).

As equações algébricas são resolvidas pelo método iterativo de eliminação Gaussiana, onde o conjunto de equações algébricas é representado agora na forma:

$$[A][x]=[b] \quad (VI.87)$$

Onde:

- $[A]$ é a matriz de coeficientes. Constitui uma matriz quadrada ($N \times N$) onde seus elementos são designados por um sub-índice duplo, por exemplo a_{11} , a_{12} , a_{13} , onde o primeiro sub-índice se refere à fila e o segundo sub-índice à coluna;
- $[x]$ é um vetor coluna que contém as variáveis em estudo;
- $[b]$ é um vetor coluna que contém os elementos do lado direito do sistema de equações.

Para a solução numérica do sistema de equações algébricas resultantes a sub-rotina em Fortran 90 Dgefa foi usada, a que tem como dados de entrada:

- $N_DIM-MAX$: dimensão máxima da matriz quadrada $[A]$;
- nEq : o número total de equações do sistema linear;
- $a(1,1)$, $a(1,2)$...: os valores dos coeficientes, dados na ordem em que aparecem dentro da matriz;
- $b(1)$, $b(2)$...: o valor dos elementos do vetor $[b]$ ordenados de acordo com a equação.

A sub-rotina dá como resultado, o vetor solução [b], que guarda os valores das temperaturas do filme e das concentrações dos pseudo-componentes para cada posição radial e axial do filme no destilador molecular.

A seguir, nas tabelas VI.7 e VI.8 são apresentadas as equações algébricas de temperatura e concentração do pseudo-componente “q”, formuladas para a obtenção do valor das variáveis na posição axial $j = 1$, nos 11 pontos nodais na posição radial:

Tabela VI.7. Sistema de equações algébricas de temperatura resultante da discretização da equação do perfil de temperatura.

Ponto nodal	Equação
$i = 0$ (parede do evaporador)	$T_{0,0} = T_w$
$i = 1$	$T_{0,1} - 2A_{1,0} T_{1,1} + T_{2,1} = -B_{1,0} T_{0,0} - 2C_{1,0} T_{1,0} - \Phi_{1,0} T_{2,0}$
$i = 2$	$T_{1,1} - 2A_{2,0} T_{2,1} + T_{3,1} = -B_{2,0} T_{1,0} - 2C_{2,0} T_{2,0} - \Phi_{2,0} T_{3,0}$
$i = 3$	$T_{2,1} - 2A_{3,0} T_{3,1} + T_{4,1} = -B_{3,0} T_{2,0} - 2C_{3,0} T_{3,0} - \Phi_{3,0} T_{4,0}$
$i = 4$	$T_{3,1} - 2A_{4,0} T_{4,1} + T_{5,1} = -B_{4,0} T_{3,0} - 2C_{4,0} T_{4,0} - \Phi_{4,0} T_{5,0}$
$i = 5$	$T_{4,1} - 2A_{5,0} T_{5,1} + T_{6,1} = -B_{5,0} T_{4,0} - 2C_{5,0} T_{5,0} - \Phi_{5,0} T_{6,0}$
$i = 6$	$T_{5,1} - 2A_{6,0} T_{6,1} + T_{7,1} = -B_{6,0} T_{5,0} - 2C_{6,0} T_{6,0} - \Phi_{6,0} T_{7,0}$
$i = 7$	$T_{6,1} - 2A_{7,0} T_{7,1} + T_{8,1} = -B_{7,0} T_{6,0} - 2C_{7,0} T_{7,0} - \Phi_{7,0} T_{8,0}$
$i = 8$	$T_{7,1} - 2A_{8,0} T_{8,1} + T_{9,1} = -B_{8,0} T_{7,0} - 2C_{8,0} T_{8,0} - \Phi_{8,0} T_{9,0}$
$i = 9$	$T_{8,1} - 2A_{9,0} T_{9,1} + T_{M,1} = -B_{9,0} T_{8,0} - 2C_{9,0} T_{9,0} - \Phi_{9,0} T_{M,0}$
$i = M$ (superfície do filme)	$2T_{9,1} - 2A_{M,0} T_{M,1} = -(B_{M,0} + \Phi_{M,0}) - 2C_{M,0} T_{M,0} + (1 + \Phi_{M,0}) \frac{2\Delta r \sum_{q=1}^N (\dot{G}_q \Delta H_q^{\text{vap}})}{\lambda_{\text{mis}}}$

Tabela VI.8. Sistema de equações algébricas de concentração do pseudo-componente “q” resultante da discretização da equação do perfil de concentração.

Ponto nodal	Equação
$i = 0$ (parede do evaporador)	$-2E_{q,0,0} C_{q,0,1} + 2C_{q,1,1} = -2I_{q,0,0} C_{q,0,0} - (\Theta_{0,0} + P_{0,0}) C_{q,1,0}$
$i = 1$	$C_{q,0,1} - 2E_{q,1,0} C_{q,1,1} + C_{q,2,1} = -\Theta_{1,0} C_{q,0,0} - 2I_{q,1,0} C_{q,1,0} - P_{1,0} C_{q,2,0}$
$i = 2$	$C_{q,1,1} - 2E_{q,2,0} C_{q,2,1} + C_{q,3,1} = -\Theta_{2,0} C_{q,1,0} - 2I_{q,2,0} C_{q,2,0} - P_{2,0} C_{q,3,0}$
$i = 3$	$C_{q,2,1} - 2E_{q,3,0} C_{q,3,1} + C_{q,4,1} = -\Theta_{3,0} C_{q,2,0} - 2I_{q,3,0} C_{q,3,0} - P_{3,0} C_{q,4,0}$
$i = 4$	$C_{q,3,1} - 2E_{q,4,0} C_{q,4,1} + C_{q,5,1} = -\Theta_{4,0} C_{q,3,0} - 2I_{q,4,0} C_{q,4,0} - P_{4,0} C_{q,5,0}$
$i = 5$	$C_{q,4,1} - 2E_{q,5,0} C_{q,5,1} + C_{q,6,1} = -\Theta_{5,0} C_{q,4,0} - 2I_{q,5,0} C_{q,5,0} - P_{5,0} C_{q,6,0}$
$i = 6$	$C_{q,5,1} - 2E_{q,6,0} C_{q,6,1} + C_{q,7,1} = -\Theta_{6,0} C_{q,5,0} - 2I_{q,6,0} C_{q,6,0} - P_{6,0} C_{q,7,0}$
$i = 7$	$C_{q,6,1} - 2E_{q,7,0} C_{q,7,1} + C_{q,8,1} = -\Theta_{7,0} C_{q,6,0} - 2I_{q,7,0} C_{q,7,0} - P_{7,0} C_{q,8,0}$
$i = 8$	$C_{q,7,1} - 2E_{q,8,0} C_{q,8,1} + C_{q,9,1} = -\Theta_{8,0} C_{q,7,0} - 2I_{q,8,0} C_{q,8,0} - P_{8,0} C_{q,9,0}$
$i = 9$	$C_{q,8,1} - 2E_{q,9,0} C_{q,9,1} + C_{q,M,1} = -\Theta_{9,0} C_{q,8,0} - 2I_{q,9,0} C_{q,9,0} - P_{9,0} C_{q,M,0}$

Tabela VI.8. Sistema de equações algébricas de concentração do pseudo-componente “q” resultante da discretização da equação do perfil de concentração.

Ponto nodal	Equação
$i = M_{(\text{superfície do filme})}$	$2C_{q\,9,1} - 2 \left(E_{qM,0} - \frac{\Delta r M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{\text{mis}} D_q} \right) C_{q\,M,1} = - (\Theta_{M,0} + P_{M,0}) C_{q\,9,0} -$ $2 \left(I_{qM,0} + \frac{P_{M,0} \Delta r M_q \left(\sum_{v=1}^N \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{\text{mis}} D_q} \right) C_{q\,M,0} + \frac{2 \Delta r \dot{G}_q}{\rho_{\text{mis}} D_q} (P_{M,0} + 1)$

VI.4.5 Algoritmo de resolução das equações da modelagem matemática do processo de destilação molecular

Para resolver todas as equações da modelagem matemática do processo em estudo foi desenvolvido um algoritmo de cálculo codificado na linguagem de programação Fortran 90. O software desenvolvido foi nomeado DESTMOL-P e de forma geral, a rotina de cálculo segue as seqüências a seguir:

- Seqüência de cálculo 1. Introdução das condições de entrada e da destilação molecular. O usuário deve introduzir os valores das temperaturas de entrada da alimentação e do processo de destilação molecular (temperatura do evaporador), a composição da alimentação (fração molar de cada pseudo-componente, segundo a tabela VI.4) e a vazão da alimentação.
- Seqüência de cálculo 2. Cálculo das propriedades físico-químicas da alimentação. Com as condições de entrada e da destilação molecular são calculadas todas as propriedades físico-químicas dos pseudo-componentes e da mistura a destilar, necessárias para a resolução das equações de temperatura e concentração. Estas propriedades constituem para os pseudo-componentes: massa molar, temperatura média de ebulição, propriedades

críticas, temperatura reduzida, volume molar, entalpia de vaporização e coeficiente de difusividade mássica, entre outras (representadas nas equações VI.23 a VI. 51). No caso da mistura a destilar, as propriedades como: condutividade térmica, densidade, viscosidade, calor específico, difusividade térmica entre outras, devem ser calculadas também.

- Sequência de cálculo 3. Cálculo da espessura, taxa de evaporação e velocidade iniciais. Especificadas pelas equações da modelagem (VI.1), (VI.5) e (VI.7).
- Sequência de cálculo 4. Cálculo iterativo do sistema de equações algébricas de temperatura e concentração, da tabela VI.7 e VI.8. O processo iterativo de cálculo é feito etapa por etapa da seguinte forma:
 - a) Para a posição axial ($j = 1$) é calculada a temperatura e a concentração em cada ponto nodal na direção radial ($i=0,1,2,...M$).
 - b) Com as temperaturas e as composições definidas na etapa a) são calculadas as propriedades físico-químicas dos pseudo-componentes e do filme na nova posição axial.
 - c) São calculadas também a espessura, a taxa de evaporação e a velocidade do filme.
 - d) É feito um incremento no passo de integração na direção axial e é calculado o passo de integração da direção radial de acordo com a espessura do filme nesta nova posição axial. Considerando que a espessura do filme muda ao longo do comprimento do evaporador, o valor do Δr para cada posição axial deve ser calculado considerando esta variação. Para isto, foi usada a relação $\Delta r(j) = S(j)/10$, onde $S(j)$ é a espessura do filme em cada posição axial. Após este cálculo são repetidas as etapas a), b) e c) até cobrir o comprimento do evaporador em ($j = L$).
- Sequência de cálculo 5. Cálculo das variáveis finais da modelagem. Uma vez definidos todos os valores das temperaturas, concentração e propriedades físico-químicas, o cálculo da taxa de destilado, a composição local e o fator de separação é feito, a partir das equações (VI.19), (VI.21) e (VI.22). O

diagrama de blocos para a resolução do sistema de equações da modelagem matemática da destilação molecular é apresentado na figura VI.7, a seguir:

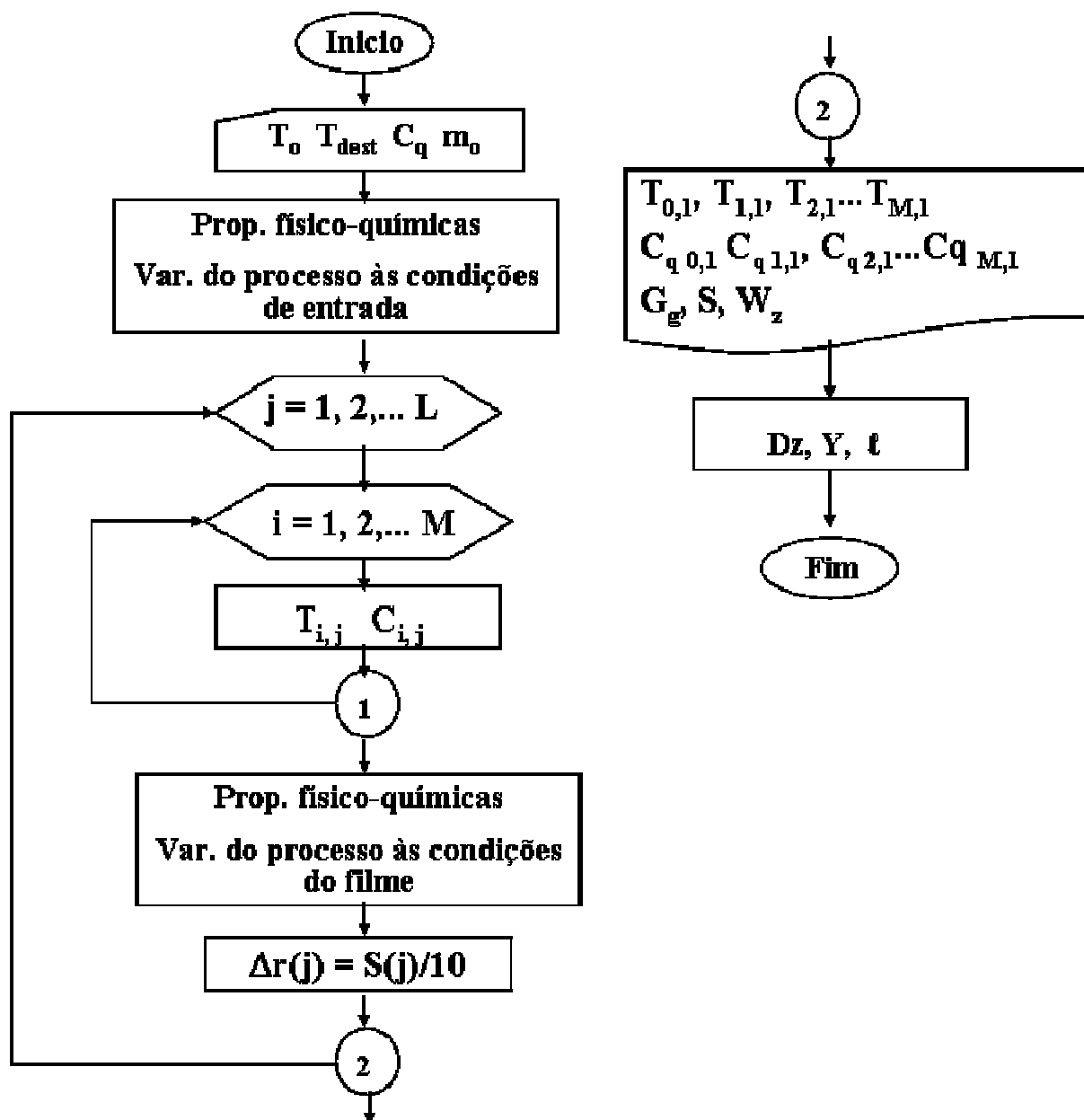


Figura VI.7. Diagrama de blocos do processo resolução das equações da modelagem matemática da destilação molecular.

VI.5 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DO RESÍDUO GAMMA+SIGMA 400°C+

A seguir, são apresentados os perfis de temperatura e concentração no filme líquido, a taxa de evaporação, a composição local da corrente de destilado e o fator de separação, obtidos como resultado da solução numérica, da modelagem matemática da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

A configuração e condições de operação no destilador consideradas para a simulação, são listadas a seguir:

• Comprimento do evaporador	0,31 m
• Raio interno do evaporador	0,0425 m
• Distância entre as superfícies de evaporação e condensação	0,0221 m
• Pressão de vácuo	0,1 Pa
• Pressão residual	0,559 Pa
• Temperatura da parede do evaporador	533,15 K
• Livre Percurso Médio	0,03 m

Também, foram consideradas como caso base, as seguintes condições da alimentação:

- Taxa de alimentação, m_o de $2,44 \times 10^{-3}$ kg/s;
- Composição : 13,12% do “a”, 15,72% do “b”, 21,77% do “c”, 12,11% do “d”, 17,06% do “e” e 20,22% do “f”;
- Temperatura de 353,15 K;

Com estas condições, obteve-se uma corrente de destilado da destilação molecular de $9,39 \times 10^{-5}$ kg/s e uma corrente de resíduo da destilação molecular de $2,35 \times 10^{-3}$ kg/s.

A composição média de cada pseudo-componente nas correntes de destilado e resíduo da destilação molecular são detalhadas na tabela VI.9, a seguir.

Tabela VI.9. Composição dos pseudo-componentes em fração molar nas correntes de destilado e de resíduo da destilação molecular para o caso base.

Pseudo-componente	Corrente de destilado	Corrente de resíduo
a	0,70076	0,11953
b	0,25531	0,15152
c	0,04188	0,22181
d	0,00196	0,12416
e	0,00008	0,17505
f	0,00000	0,20792
Total	0,99999	0,99999

VI.5.1 Perfil de velocidade do filme líquido

Na seqüência, o perfil de velocidade do filme líquido é apresentado na figura VI.8.

Observa-se que a velocidade do filme aumenta gradualmente através do evaporador. Neste caso, em que é analisada a posição na superfície do filme, a velocidade atinge um valor mínimo na entrada do evaporador ($W_{z_min} = 6,94 \times 10^{-3}$ m/s) e um valor máximo na saída do evaporador ($W_{z_max} = 9,3 \times 10^{-2}$ m/s). O comportamento do perfil é como se esperava, considerando que este é fortemente influenciado pela temperatura do evaporador. Na entrada do evaporador as temperaturas são baixas, o que gera uma alta viscosidade, que diminui o valor da velocidade. Pelo contrário, na saída do evaporador, as temperaturas são maiores, efeito que gera uma diminuição da viscosidade e, portanto, um aumento da velocidade do filme.

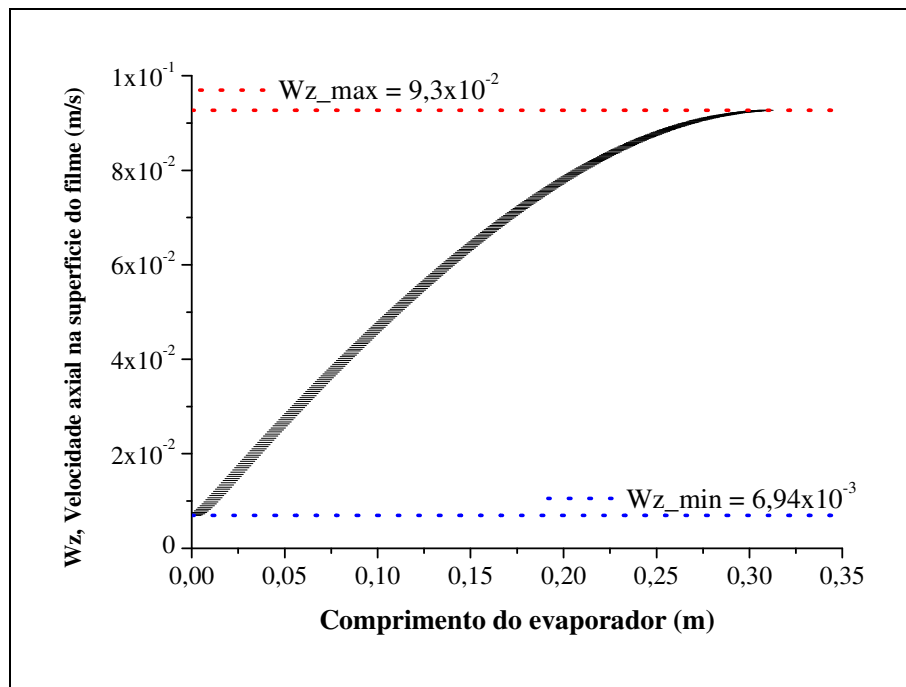


Figura VI.8. Perfil de velocidade na superfície do filme descendente para o caso em estudo.

VI.5.2 Perfil de temperatura no filme líquido

Nas figuras VI.9 e VI.10, são apresentados os perfis de temperatura na superfície do filme com o comprimento do evaporador, para diferentes temperaturas de destilação molecular e diferentes fluxos de alimentação ao evaporador. Na figura VI.11, são observados os perfis de gradientes de temperatura (Temperatura da parede do evaporador – Temperatura da superfície do filme), com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos da alimentação.

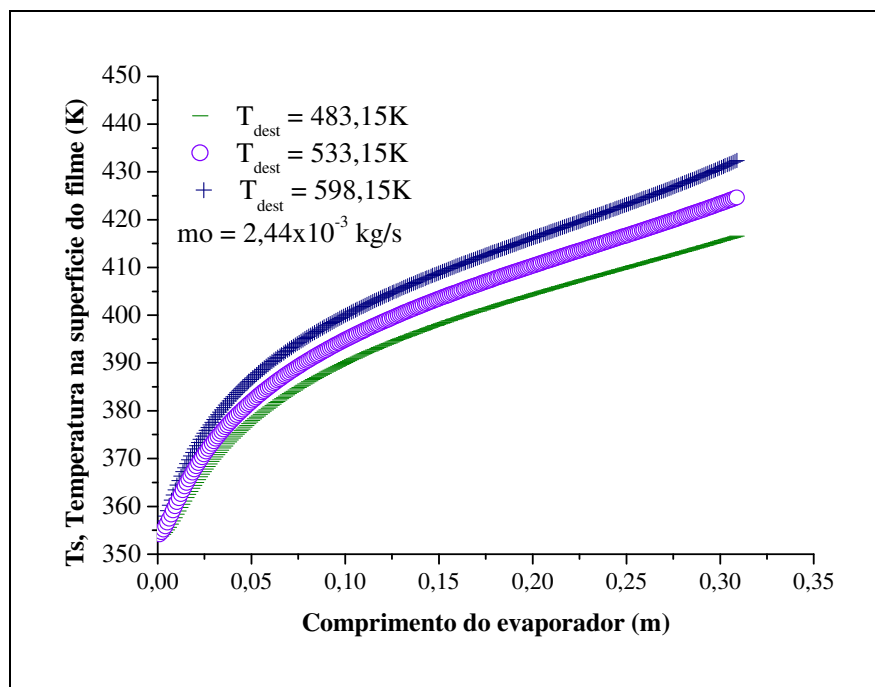


Figura VI.9. Perfis de temperatura na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação molecular.

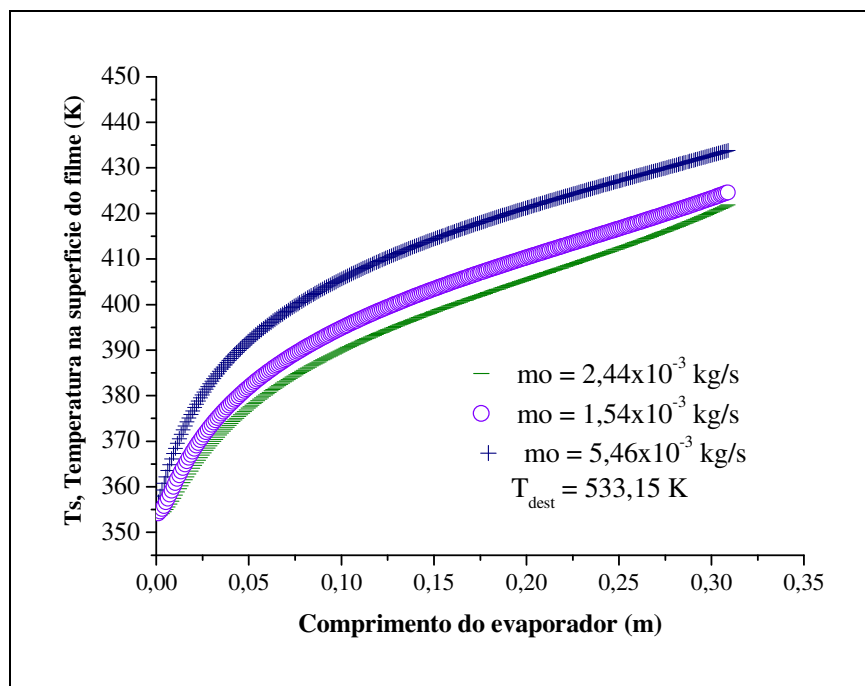


Figura VI.10. Perfis de temperatura na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

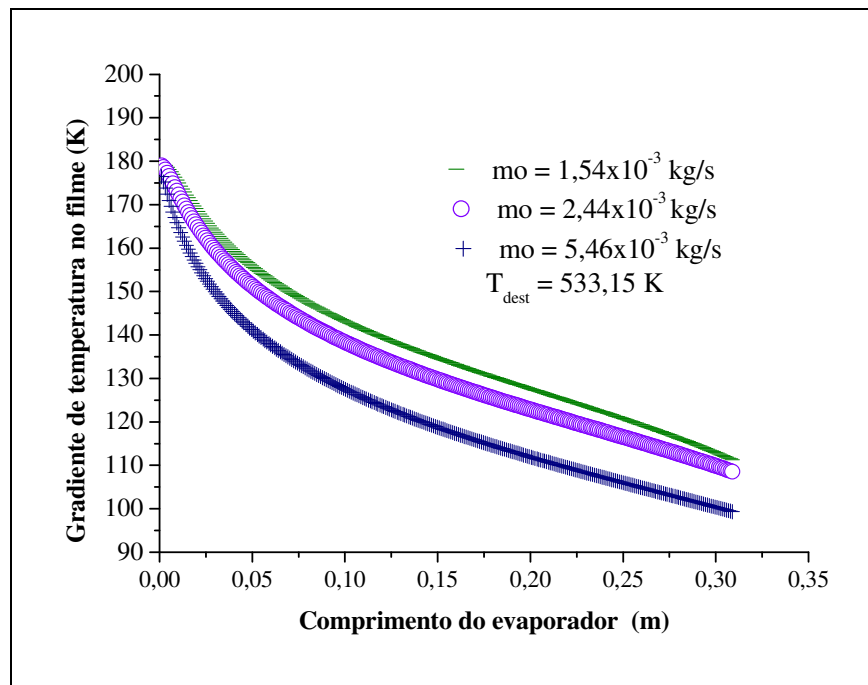


Figura VI.11. Perfis de gradientes de temperatura no filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

A figura VI.9 mostra que a temperatura do filme na superfície aumenta progressivamente em toda a extensão do evaporador, atingindo seu valor máximo na saída do mesmo. Observa-se, também, um incremento significativo da temperatura na superfície do filme com o incremento da temperatura da destilação, especialmente, desde o centro para a saída do evaporador, onde a evaporação dos componentes voláteis é mais alta.

Um gradiente máximo de temperatura do filme de 77 K é atingido para a temperatura da destilação mais alta (598,15 K).

O fluxo de alimentação influencia significativamente à temperatura na superfície do filme, especialmente quando o fluxo é alto. Na figura VI.10 se observa que, quanto maior é o fluxo, maior é a temperatura na superfície do filme.

Para uma temperatura de 533,15 K e o fluxo maior de $5,46 \times 10^{-3}$ kg/s, a diferença entre a temperatura do filme na entrada do evaporador e a temperatura do filme na saída do mesmo é também máxima (cerca de 77 K).

Pode-se observar na figura VI.11 que os maiores gradientes de temperatura na superfície do filme acontecem na zona de entrada do evaporador e diminuem gradativamente através do mesmo até a saída, onde se atingem os gradientes mínimos. Também se observa que o gradiente diminui com maior velocidade para o filme de maior fluxo de alimentação.

VI.5.3 Espessura do filme líquido

Para o caso base definido anteriormente, foi calculada a espessura do filme descendente gerado no evaporador. O perfil é apresentado na figura VI.12, a seguir:

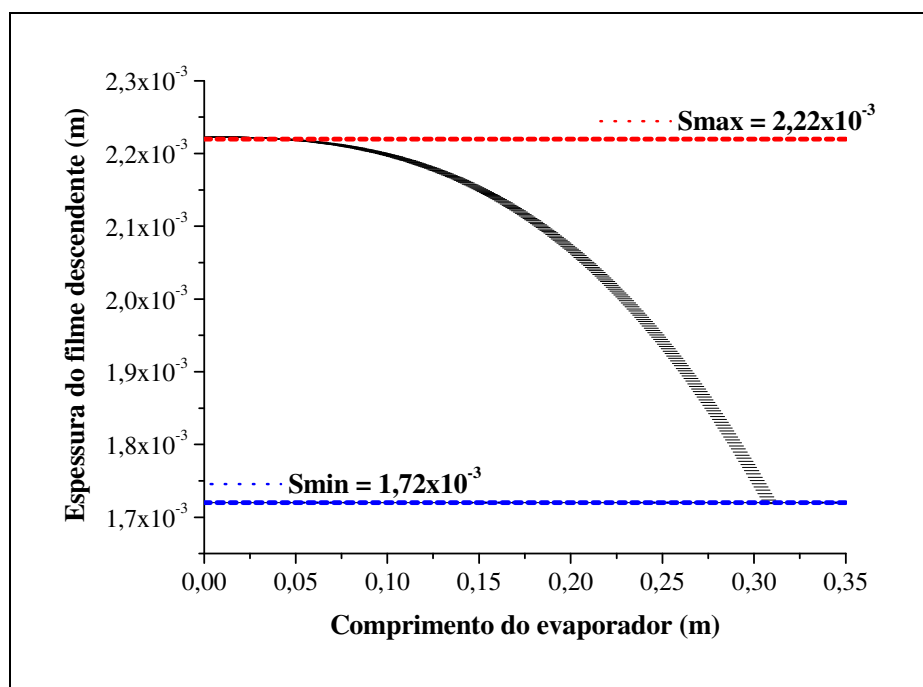


Figura VI.12. Variação da espessura do filme com o comprimento do evaporador.

Observa-se que a espessura do filme diminui continuamente através do

evaporador, desde um valor máximo na entrada do evaporador de $2,22 \times 10^{-3}$ m para um valor mínimo na saída do evaporador de $1,72 \times 10^{-3}$ m. Esta diminuição do filme é explicada pela evaporação dos pseudo-componentes mais voláteis, o que gera um aumento na temperatura do filme, cada vez mais acelerado em direção à saída do evaporador, em virtude do fornecimento de calor.

VI.5.4 Taxa de evaporação na superfície do filme

As Figuras, VI.13 e VI.14 a seguir apresentam a variação da taxa de evaporação na superfície do filme com o comprimento do evaporador, para diferentes temperaturas de destilação molecular e fluxos de alimentação, respectivamente.

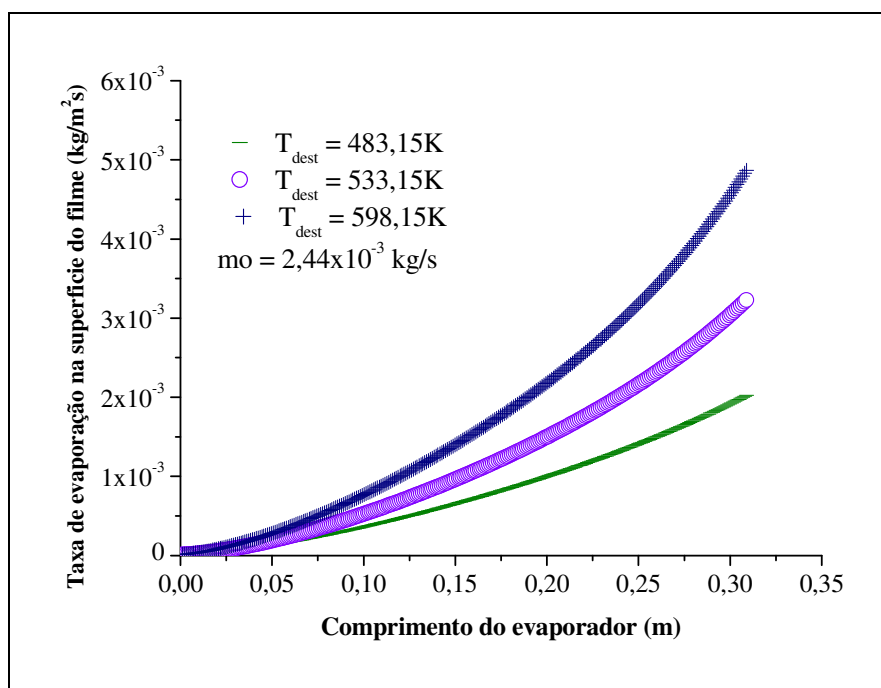


Figura VI.13. Perfis da taxa de evaporação na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas da destilação.

Observa-se na figura VI.13 que a variação na taxa de evaporação é fortemente influenciada pela temperatura da destilação. Para uma temperatura da destilação de 598,15 K e um fluxo de alimentação de 2,44 kg/s, a taxa de evaporação aumenta em até 300 vezes

seu valor inicial, da entrada para a saída do evaporador. O aumento acelerado da taxa de evaporação, em direção à saída do evaporador se deve principalmente ao aumento da temperatura do filme nesta região, gerado pela evaporação dos componentes mais voláteis.

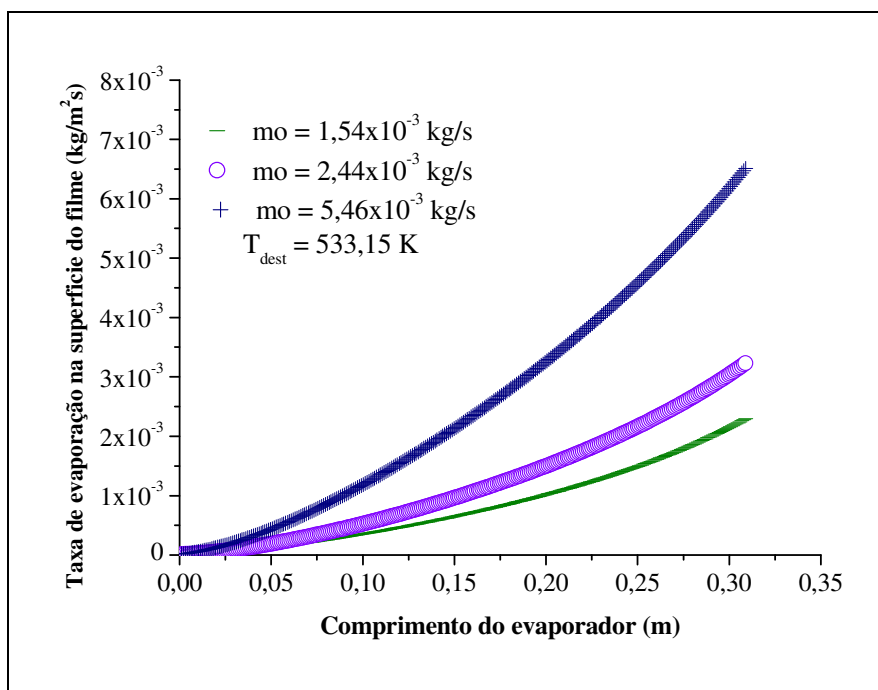


Figura VI.14. Perfis da taxa de evaporação na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

Na figura VI.14, observa-se que a taxa de evaporação cresce com o fluxo da alimentação, atingindo também os máximos valores na saída do evaporador, onde a temperatura na superfície do filme é maior.

A taxa de evaporação é uma variável fortemente influenciada pela temperatura na superfície do filme. O perfil de taxa de evaporação mostrou um crescimento constante ao longo do comprimento do evaporador, isto se deve ao fato da temperatura na superfície do filme crescer constantemente também nesta direção, a consequência da evaporação dos componentes voláteis e do aquecimento constante na parede do evaporador. Os perfis de taxa de evaporação para evaporadores adiabáticos apresentam o comportamento inverso ao apresentado aqui (KAWALA e STEPHAN, 1989; BATISTELLA e WOLF MACIEL,

1996). O evaporador em estudo é isotérmico o que implica que o calor consumido durante a evaporação é fornecido através da parede do evaporador. A orientação do perfil (crescimento côncavo) pode ser explicada pelo projeto do evaporador, que também é côncavo (condensador rodeado pelo evaporador). Em todos os trabalhos reportados até agora (LUTIŠAN e CVENGROŠ, 1995; MICOV et al., 1997; CVENGROŠ et al., 2001; LUTIŠAN et al., 2002; XUBIN et al., 2005), o projeto do evaporador é convexo (evaporador rodeado pelo condensador). Em todas as equações da modelagem, onde foi necessário, foram feitas modificações considerando esta configuração.

VI.5.5 Perfil de concentração no filme líquido

As figuras, VI.15 a VI.19 apresentam os perfis de concentração na superfície do filme descendente com o comprimento do evaporador, em diferentes condições.

A figura VI.15 mostra os perfis de concentração de todos os pseudo-componentes considerados na amostra de resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma destilada às condições do caso base.

As figuras VI.16 e VI.17 mostram a variação da concentração do componente mais volátil “a” para diferentes temperaturas de destilação molecular e diferentes fluxos de alimentação, respectivamente.

As figuras VI.18 e VI.19 apresentam a variação da concentração do componente menos volátil “f” para diferentes condições de temperatura de destilação e fluxos de alimentação, respectivamente.

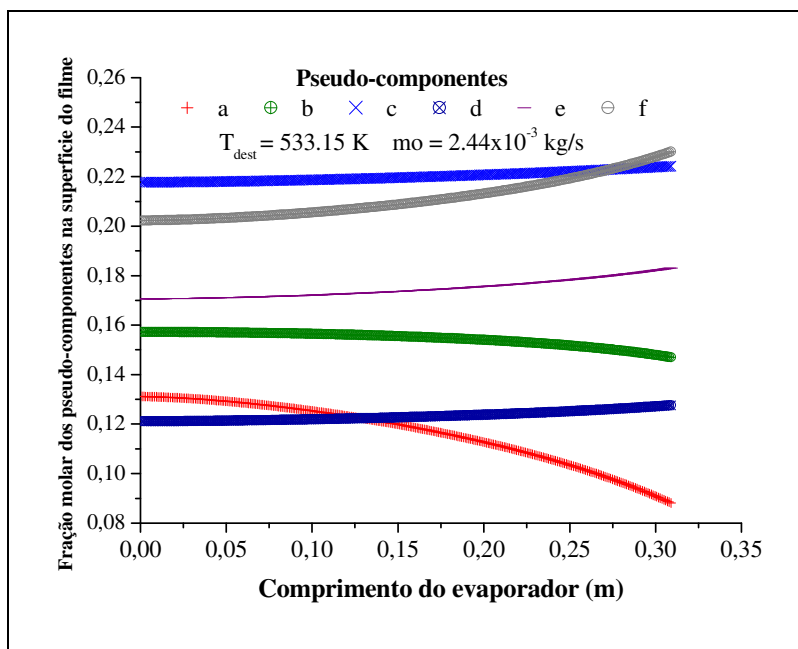


Figura VI.15. Perfis de concentração dos pseudo-componentes na superfície do filme com o comprimento do evaporador.

Observa-se na Figura VI.15 que para as condições da destilação molecular, os pseudo-componentes que apresentam uma alta evaporação são o “a” e o “b”, já que sua concentração diminui continuamente na direção do comprimento do evaporador, formando, portanto, a corrente de destilado da destilação molecular.

Por outro lado, a evaporação dos pseudo-componentes “c” e “d” é menor, de forma que suas concentrações diminuem pouco no filme. Finalmente, os componentes que não evaporam são o “e” e o “f”, por isso, suas concentrações aumentam na direção do comprimento do evaporador, indicando que estes componentes permanecem inalterados na corrente de resíduos da destilação molecular.

Nas figuras VI.16 e VI.17, se observa que para o pseudo-componente mais volátil “a”, as diferenças de concentrações são grandes às temperaturas de destilação altas e para os fluxos de destilação pequenos. Por exemplo, para uma temperatura de destilação, $T_{dest} = 598,15 \text{ K}$ e um fluxo de alimentação, $m_o = 1,54 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$, a fração molar do componente diminui de 0,131 para 0,063. Assim, uma maior eficiência na separação se

consegue para as condições de altas temperaturas e baixos fluxos de alimentação.

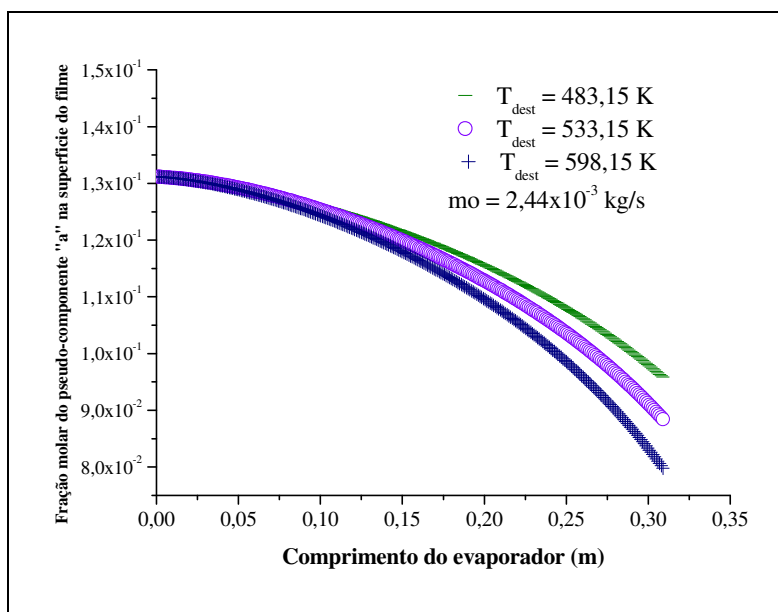


Figura VI.16. Perfis de concentração para o pseudo-componente mais volátil, “a” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.

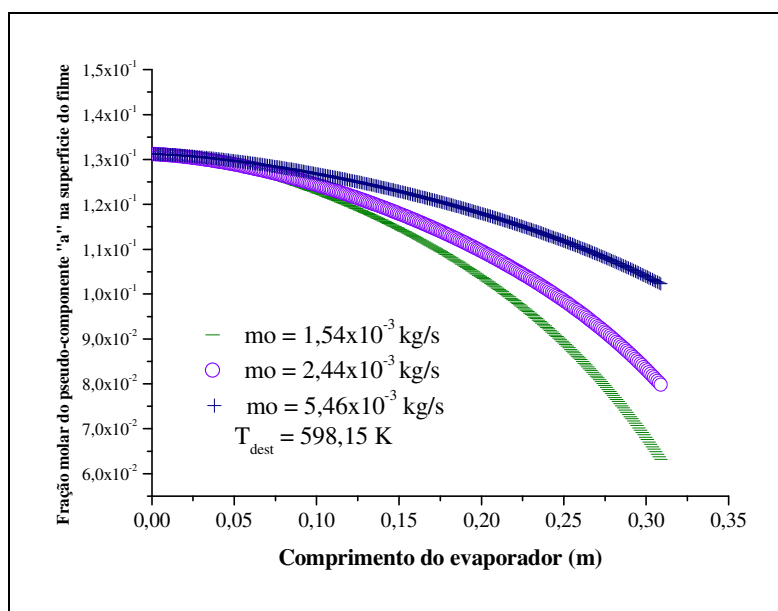


Figura VI.17. Perfis de concentração para o pseudo-componente mais volátil, “a” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

O comportamento dos perfis de concentração do pseudo-componente menos volátil “f”, nas figuras VI.18 e VI.19 é totalmente oposto ao apresentado para o pseudo-componente “a”. Neste caso, a concentração do “f” aumenta gradativamente com o comprimento do evaporador. As maiores diferenças de concentração são observadas também para as temperaturas da destilação mais altas e os fluxos de alimentação mais baixos.

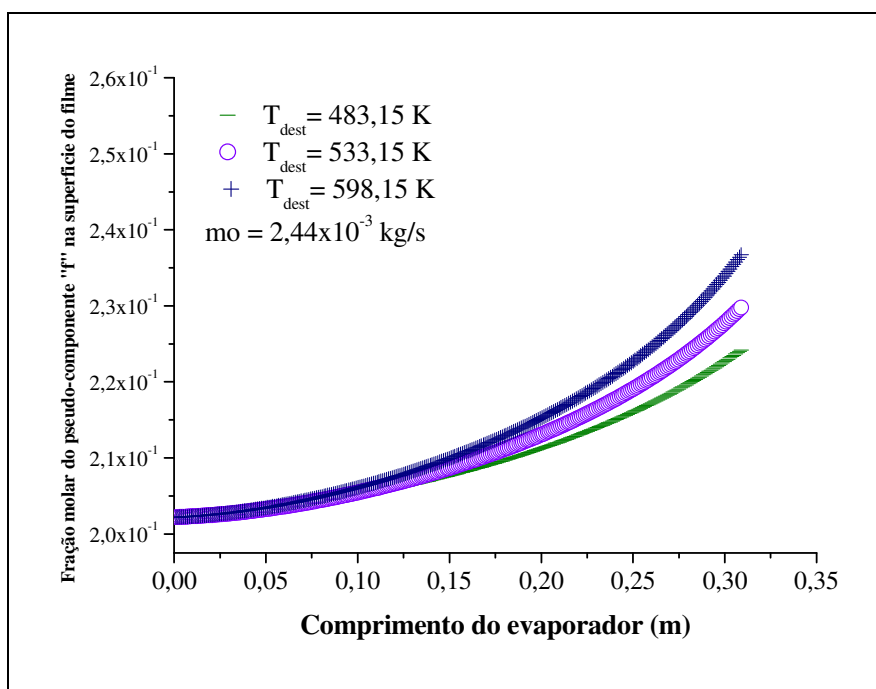


Figura VI.18. Perfis de concentração para o pseudo-componente menos volátil, “f” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.

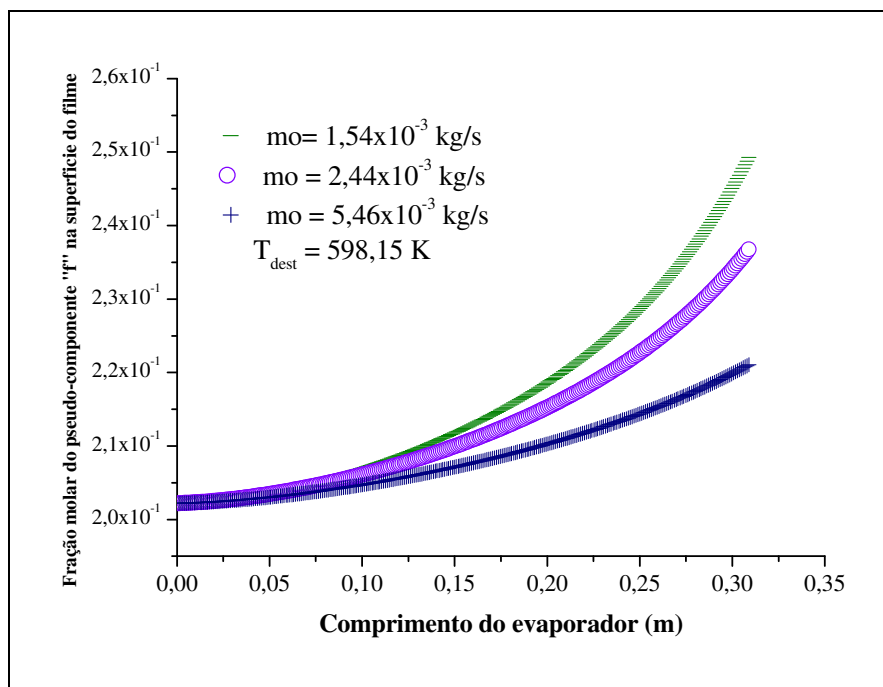


Figura VI.19. Perfis de concentração para o pseudo-componente menos volátil, “f” na superfície do filme com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

VI.5.6 Taxa global de destilado

As figuras VI.20 e VI.21 permitem ver a influencia da temperatura da destilação molecular e o fluxo de alimentação na taxa de destilado obtido.

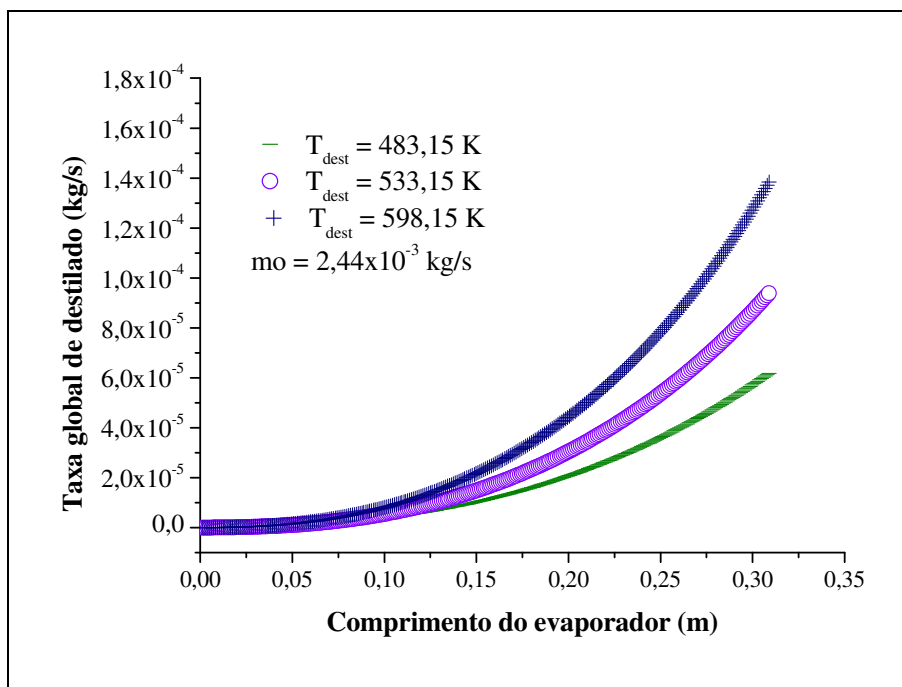


Figura VI.20. Perfis da taxa global de destilado com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.

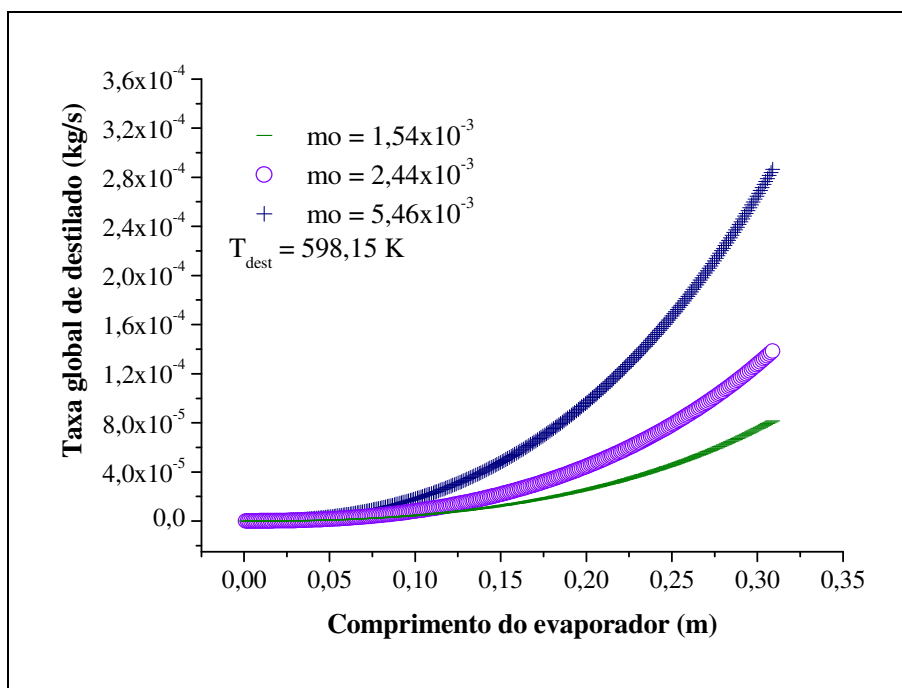


Figura VI.21. Perfis da taxa global de destilado com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

A taxa de destilado aumenta tanto com o aumento da temperatura da destilação molecular como com o aumento do fluxo de alimentação. Por exemplo, para a temperatura de destilação mais alta, 598,15 K e à composição de resíduo do caso base, a taxa de destilado apresenta uma forte dependência do fluxo de alimentação.

A tabela VI.10 apresenta os valores de taxa global de destilado na saída do evaporador calculadas com o software DESTMOL-P, para diferentes valores de temperaturas e fluxos de alimentação. Estes valores preditos são comparados com dados experimentais obtidos da destilação molecular do resíduo Gamma+Sigma 400°C+.

A comparação é feita através da porcentagem de desvio absoluto, indicado também na tabela VI.10 e calculado pela equação (VI.88). Desta forma, uma porcentagem próxima do valor zero (0) representa uma grande proximidade entre os dados comparados.

$$AAD\% = (1/n) \sum_{i=1}^n \frac{|D_{sim} - D_{exp}|}{D_{exp}} * 100 \quad (VI.88)$$

Onde D_{sim} é a taxa global de destilado predita pela simulação e D_{exp} , é a taxa global de destilado obtida experimentalmente.

As figuras VI.22, VI.23 e VI.24 apresentam os perfis da taxa global de destilado para diferentes condições da destilação molecular como observadas na tabela VI.10. A figura VI.22, mostra o perfil da taxa global de destilado para diferentes temperaturas da destilação molecular, a uma vazão de alimentação fixa. A figura VI.23, apresenta o perfil da taxa global de destilado para diferentes fluxos de alimentação a uma temperatura da destilação fixa. A figura VI.24, mostra o perfil da taxa global de destilado para valores de fluxo de alimentação e temperaturas da destilação variáveis.

Tabela VI.10. Comparação entre os valores de taxa global de destilado experimentais e preditas pelo DESTMOL-P.

Temperatura da destilação (K), T_{dest}	Fluxo de alimentação (kg/s), mo	Taxa de destilado experimental (kg/s) D_{exp}	Taxa de destilado predita (kg/s) D_{sim}	Porcentagem médio de desvio absoluto (-) AAD%
483,15	2,44x10 ⁻³	6,351x10 ⁻⁵	6,180x10 ⁻⁵	2,69
493,15		6,995x10 ⁻⁵	6,823x10 ⁻⁵	2,46
503,15		7,639x10 ⁻⁵	7,464x10 ⁻⁵	2,29
513,15		8,282x10 ⁻⁵	8,104x10 ⁻⁵	2,15
533,15		9,569x10 ⁻⁵	9,389x10 ⁻⁵	1,88
543,15		1,021x10 ⁻⁴	1,004x10 ⁻⁴	1,66
553,15		1,086x10 ⁻⁴	1,069x10 ⁻⁴	1,56
563,15		1,150x10 ⁻⁴	1,136x10 ⁻⁴	1,22
573,15		1,214x10 ⁻⁴	1,205x10 ⁻⁴	0,74
598,15		1,375x10 ⁻⁴	1,384x10 ⁻⁴	0,65
533,15	1,54x10 ⁻³	6,527x10 ⁻⁵	6,526x10 ⁻⁵	0,02
	1,99x10 ⁻³	8,048x10 ⁻⁵	7,908x10 ⁻⁵	1,74
	2,90x10 ⁻³	1,109x10 ⁻⁴	1,091x10 ⁻⁴	1,62
	3,35x10 ⁻³	1,261x10 ⁻⁴	1,246x10 ⁻⁴	1,19
	3,80x10 ⁻³	1,413x10 ⁻⁴	1,401x10 ⁻⁴	0,85
	4,25x10 ⁻³	1,565x10 ⁻⁴	1,557x10 ⁻⁴	0,51
	4,86x10 ⁻³	1,768x10 ⁻⁴	1,764x10 ⁻⁴	0,23
	5,46x10 ⁻³	1,971x10 ⁻⁴	1,970x10 ⁻⁴	0,05
463,15	5,46x10 ⁻³	9,960x10 ⁻⁵	1,007x10 ⁻⁴	1,10
463,15	3,50x10 ⁻³	6,800x10 ⁻⁵	6,590x10 ⁻⁵	3,09
483,15	5,46x10 ⁻³	1,280x10 ⁻⁴	1,291x10 ⁻⁴	0,86
503,15	2,14x10 ⁻³	6,880x10 ⁻⁵	6,750x10 ⁻⁵	1,89
503,15	3,95x10 ⁻³	1,161x10 ⁻⁴	1,149x10 ⁻⁴	1,03
533,15	2,74x10 ⁻³	1,061x10 ⁻⁴	1,040x10 ⁻⁴	1,98
553,15	3,35x10 ⁻³	1,438x10 ⁻⁴	1,425x10 ⁻⁴	0,90
553,15	5,46x10 ⁻³	2,250x10 ⁻⁴	2,235x10 ⁻⁴	0,67
573,15	3,95x10 ⁻³	1,880x10 ⁻⁴	1,872x10 ⁻⁴	0,42
598,15	5,46x10 ⁻³	2,880x10 ⁻⁴	2,860x10 ⁻⁴	0,69
603,15	5,46x10 ⁻³	2,920x10 ⁻⁴	2,938x10 ⁻⁴	0,62

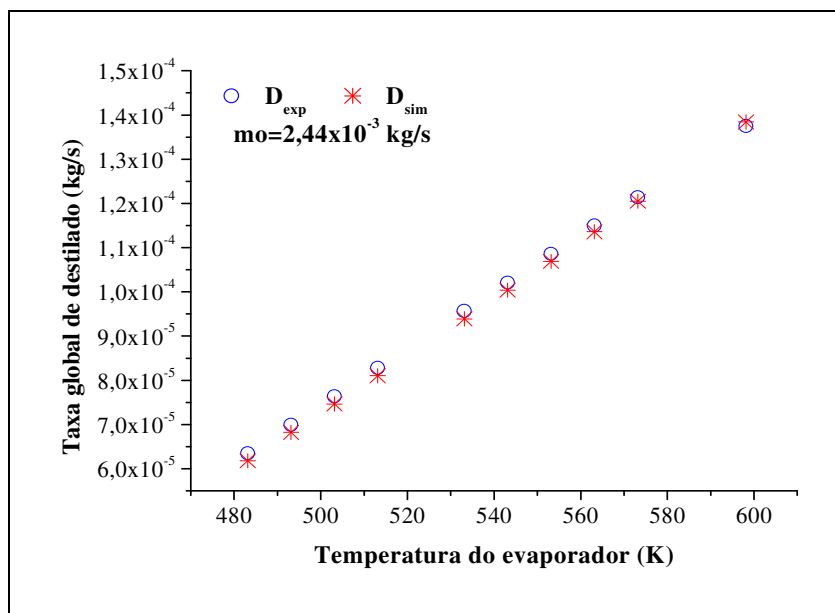


Figura VI.22. Comparação entre os perfis experimentais e preditas pelo DESTMOL-P de taxa global de destilado na saída do evaporador para diferentes temperaturas de destilação.

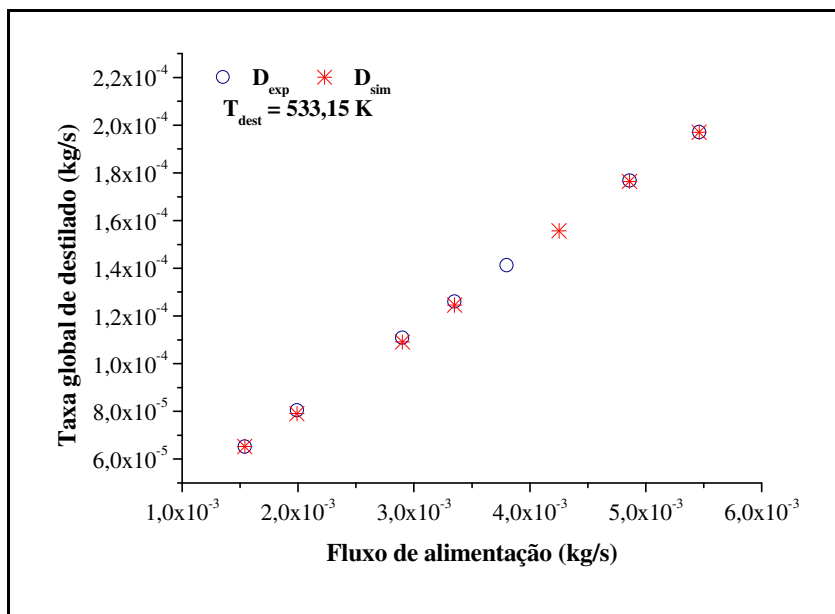


Figura VI.23. Comparação entre os perfis experimentais e preditas pelo DESTMOL-P de taxa global de destilado na saída do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

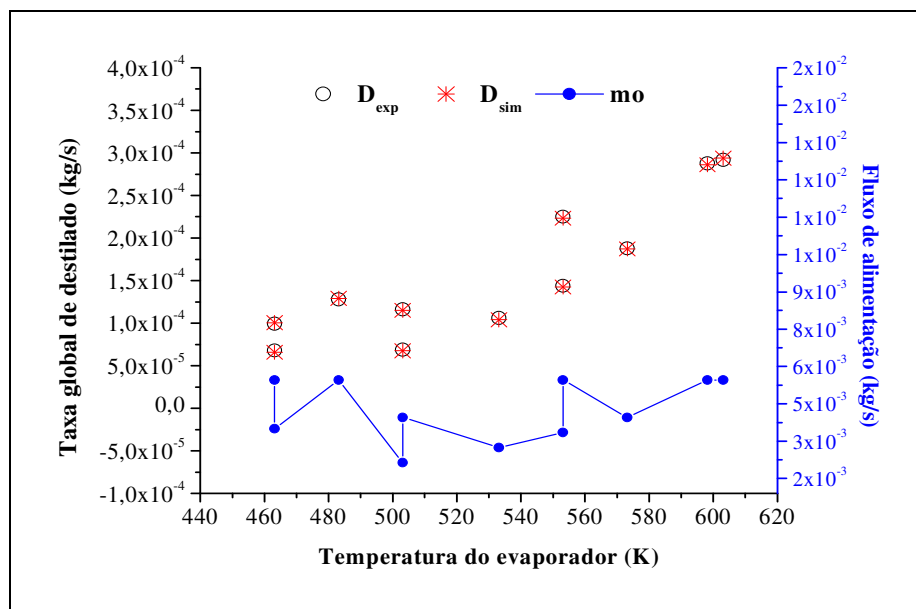


Figura VI.24. Comparação entre os perfis experimentais e preditos pelo DESTMOL-P de taxa global de destilado na saída do evaporador para diferentes fluxos de alimentação e temperatura da destilação.

Pela tabela VI.10, a predição feita pela simulação é bastante aproximada dos dados experimentais, com uma porcentagem de desvio absoluto que oscila entre 0,02% e 3,09%. Pode-se perceber também que a distribuição dos valores do desvio absoluto é completamente aleatória e não se observa a ocorrência de erros de propagação no modelo, indicando, assim, uma total independência deste parâmetro com os valores da temperatura da destilação e da vazão da alimentação.

VI.5.7 Composição local da corrente de destilado

Os perfis de composição local na corrente de destilado dos pseudo-componentes considerados do resíduo Gamma+Sigma 400°C+ são apresentados na figura VI.25 para as condições de destilação do caso base descrito anteriormente.

Nas figuras VI.26 e VI.27 são apresentadas a variação dos perfis de composição no destilado, do pseudo-componente mais volátil, “a” com a temperatura de destilação molecular e com o fluxo de alimentação, respectivamente.

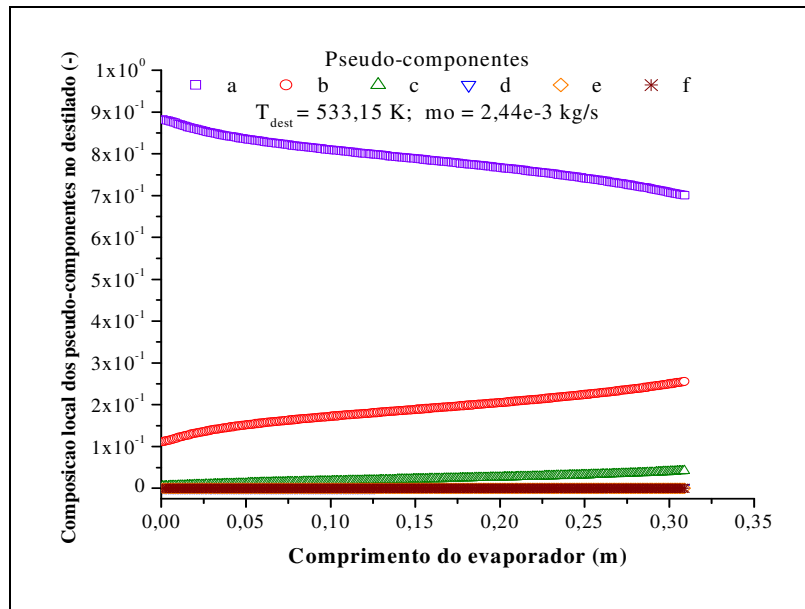


Figura VI.25. Perfis de composição dos pseudo-componentes com o comprimento do evaporador.

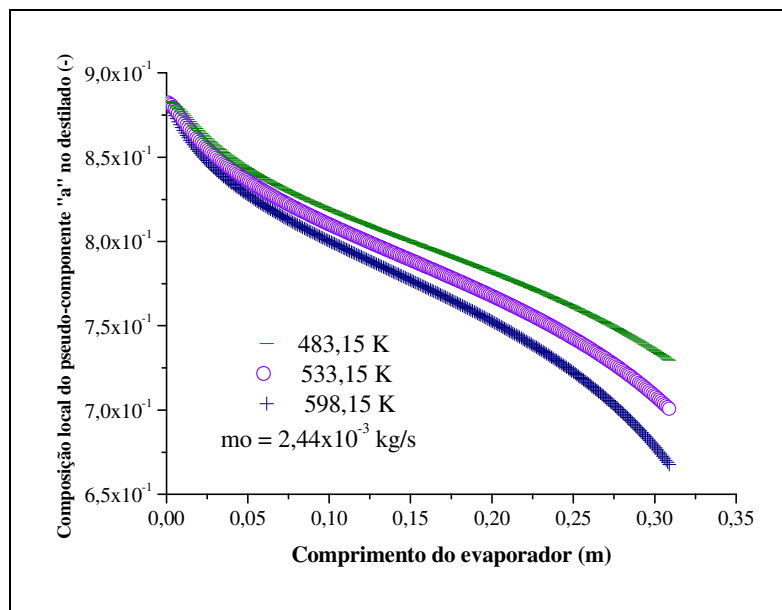


Figura VI.26. Perfis de composição do pseudo-componente “a” com o comprimento do evaporador para diferentes temperaturas da destilação.

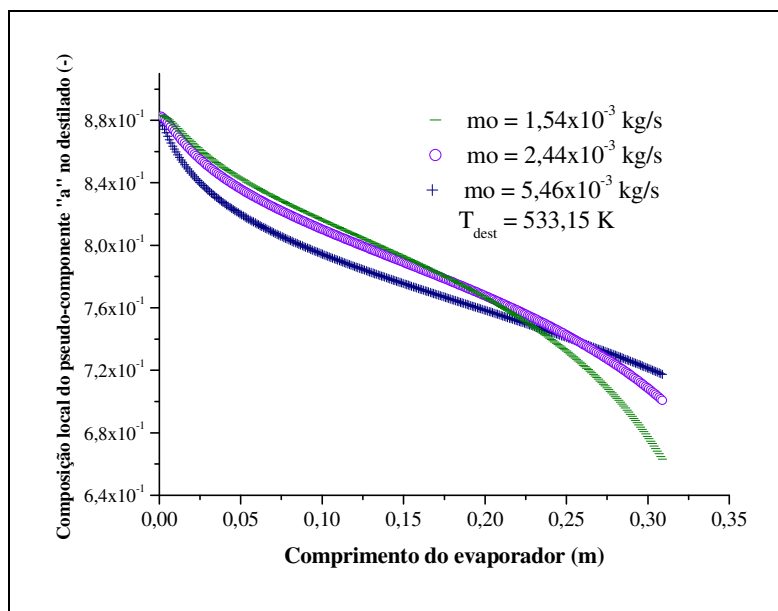


Figura VI.27. Perfis de composição do pseudo-componente “a” com o comprimento do evaporador para diferentes fluxos de alimentação.

De acordo com a figura VI.25, observa-se que para o pseudo-componente mais volátil “a”, a composição local no destilado diminui com a posição axial do evaporador. Isto indica que nas condições da destilação, a separação deste componente é mais rápida na entrada do evaporador, onde a temperatura é menor. Em seguida, da posição central do evaporador até a saída, os pseudo-componentes menos voláteis se separam devido ao aumento de temperatura no evaporador, fazendo que a composição local dos mesmos no destilado aumente.

O pseudo-componente menos volátil “f” não consegue se separar às condições da destilação por possuir uma temperatura média de ebulição superior daquela usada para a destilação.

A figura VI.26 mostra que para um fluxo de alimentação específico, um aumento na temperatura da destilação ocasiona uma diminuição contínua da composição local do componente mais volátil através do evaporador.

Por outro lado, na figura VI.27, nota-se que para uma temperatura de destilação fixa, o aumento do fluxo de alimentação origina uma diminuição da composição local do componente mais volátil na região de entrada do evaporador, onde as temperaturas do filme são as mais baixas. A partir de uma distância da entrada do evaporador de 23 cm e até a saída do mesmo, as temperaturas do filme são mais altas e se observa que o aumento do fluxo de alimentação gera um incremento na composição local de destilado.

Assim, pode-se concluir, para este pseudo-componente que, uma separação mais efetiva e portanto, um aumento na concentração do componente no destilado, é atingida para fluxos de alimentação baixos na região de baixa temperatura do evaporador (entrada) e para fluxos de alimentação altos, na região de alta temperatura do evaporador (saída).

VI.5.8 Fator de separação local

A seguir, a figura VI.28, apresenta o perfil do fator de separação local dos pseudo-componentes considerados no resíduo Gamma+Sigma 400°C+. As figuras VI.29 e VI.30 mostram a influencia da temperatura de destilação e do fluxo de alimentação no fator de separação local para o pseudo-componente mais volátil “a”, respectivamente.

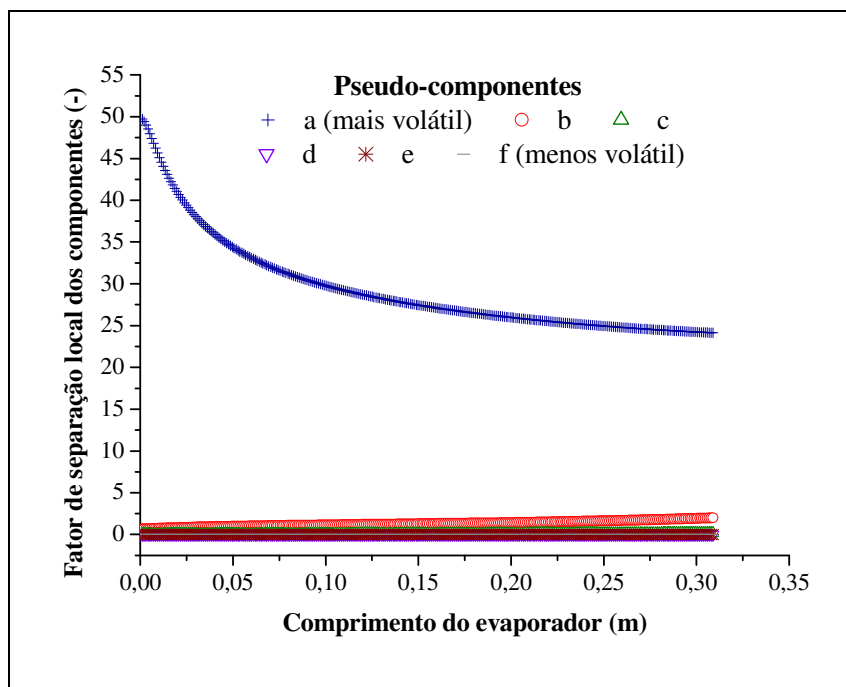


Figura VI.28. Perfil do fator de separação local com o comprimento do evaporador para os pseudo-componentes considerados no resíduo 400°C+ do petróleo Gamma+Sigma.

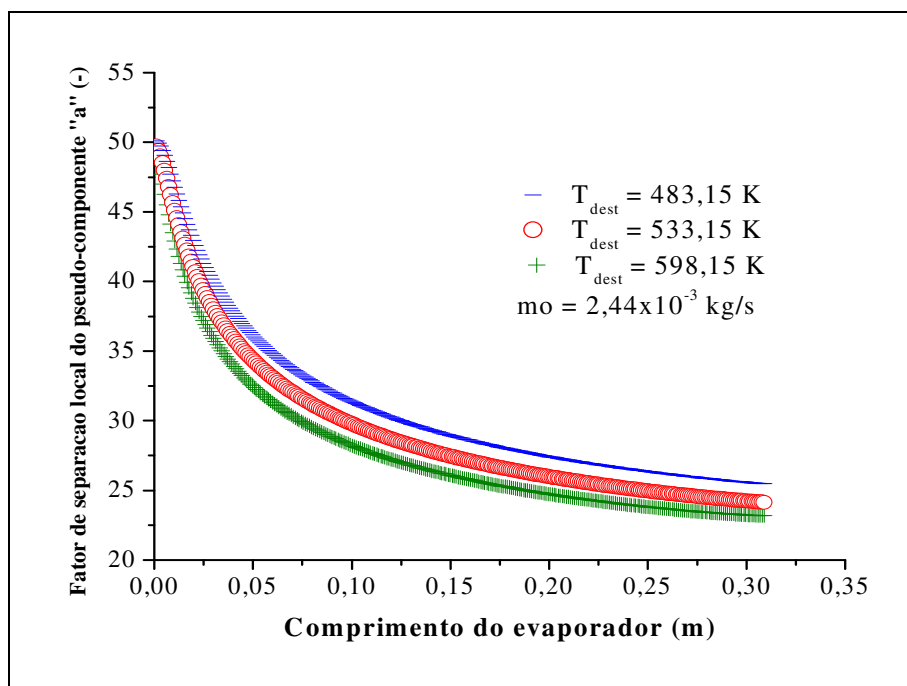


Figura VI.29. Perfis do fator de separação local com o comprimento do evaporador para o pseudo-componente mais volátil "a" a diferentes temperaturas de destilação molecular.

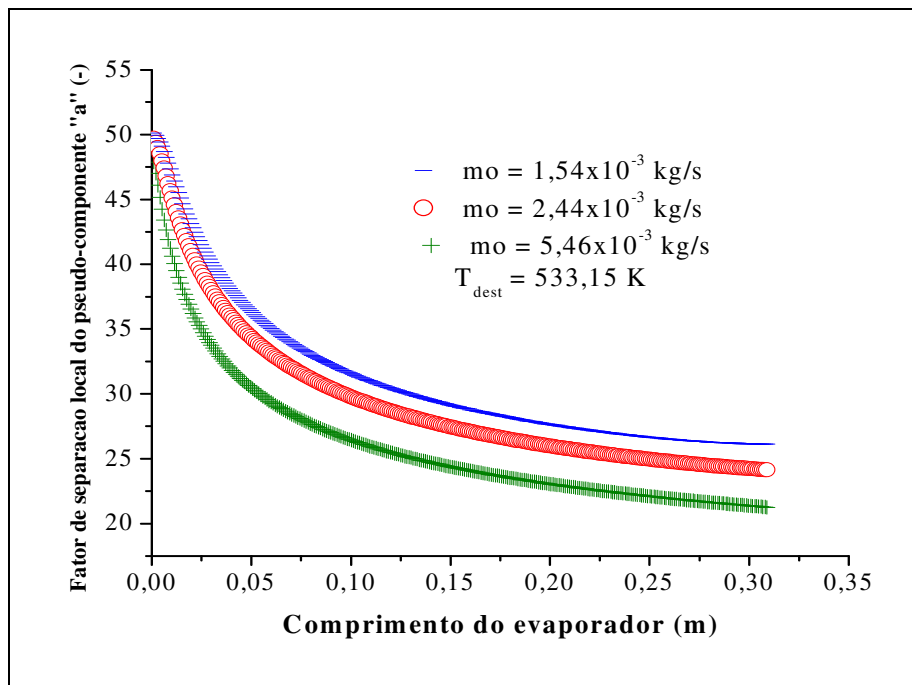


Figura VI.30. Perfis do fator de separação local com o comprimento do evaporador para o pseudo-componente mais volátil “a” a diferentes fluxos de alimentação.

Nas condições de destilação, do caso base, observa-se na figura VI.28, que o fator de separação local do pseudo-componente mais volátil “a” diminui gradualmente através do comprimento do evaporador. O maior valor é atingido na entrada, já do meio para a saída do evaporador, o valor do fator de separação permanece aproximadamente constante.

Por outro lado, para os pseudo-componentes menos voláteis, o fator de separação cresce na medida em que o fluxo avança através do evaporador. Os valores do fator de separação para estes pseudo-componentes são bem baixos quando comparados com os valores do fator para o pseudo-componente “a”.

O fator de separação local é uma variável fortemente influenciada pela temperatura da destilação molecular, este diminui quando a temperatura da destilação molecular aumenta (KAWALA E STEPHAN, 1989). No caso do destilador molecular de

filme descendente aquecido em estudo, as maiores temperaturas são alcançadas na saída do evaporador e as menores temperaturas na entrada do mesmo. Esta condição favorece um aumento do fator de separação do pseudo-componente mais volátil na entrada e para os menos voláteis, na saída.

O pseudo-componente “f” por apresentar valores de temperatura de ebulição superiores aos atingidos no processo não é separado e, em consequência, o valor do fator de separação local é zero.

A figura VI.29 mostra que, para um fluxo de alimentação fixo o fator de separação local do pseudo-componente mais volátil diminui com o aumento da temperatura de destilação molecular. Por fim, a figura VI.30 indica que a separação do pseudo-componente mais volátil é favorecida, se a destilação molecular é realizada com baixos fluxos de alimentação para uma temperatura de destilação fixa.

VI.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CAPÍTULO

Este capítulo, apresentou as equações da modelagem matemática do processo de destilação molecular de resíduos de petróleo, num destilador molecular de filme descendente. A modelagem desenvolvida por Kawala e Stephan (1989) unidas às modificações introduzidas por Batistella (1996) foram tomadas como ponto de partida para realizar a formulação particular para resíduos de petróleo.

É importante ressaltar que a modelagem matemática dos autores anteriores foi formulada para a destilação molecular de um sistema binário, evaporador adiabático e com um projeto convencional do destilador molecular, onde, o evaporador esta rodeado pelo condensador (configuração convexa).

Neste trabalho, foi estudada a separação multicomponentes (6 pseudo-componentes) de um resíduo de petróleo 400 °C+, usando um evaporador aquecido e com

um projeto diferente do destilador, onde o condensador é rodeado pelo evaporador (configuração côncava).

Estas particularidades foram consideradas no balance de momento e de energia do modelo original de Kawala e Stephan (1989) e, além disso, foi necessário introduzir um fator de correção para corrigir os efeitos da pressão de vácuo no sistema. As equações de balanço de massa e de energia no filme descendente foram resolvidas numericamente através do método de diferenças finitas central, especificamente o método de Crank Nicolson. Este método em particular é eficiente na solução dos sistemas de equações algébricas, já que apresenta uma melhor convergência nos cálculos, para um amplo leque de combinação de valores de Δr e Δz escolhidos, por outro lado, possui um dos erros de discretização mais baixos.

Em virtude da simulação do processo, pôde-se analisar o comportamento dos perfis das variáveis de interesse, através da manipulação das variáveis de entrada, vazão de alimentação e temperatura da destilação.

O processo em estado estacionário mostrou que a temperatura do filme descendente na superfície, a taxa de evaporação e a taxa de destilado, são fortemente influenciadas pela temperatura da destilação.

O filme experimenta uma diminuição na concentração dos componentes mais voláteis, principalmente, na região do meio para a saída do evaporador, onde a temperatura é a mais elevada. Como resultado disto, a espessura do filme diminui com maior velocidade também em esta região.

Para os pseudo-componentes que não evaporam em condições da destilação molecular, a concentração no filme aumenta continuamente com o comprimento do evaporador.

Toda a energia consumida pelos pseudo-componentes que evaporam é suprida continuamente pelo calor fornecido na parede do evaporador, por isto, é apresentado um aumento da temperatura do filme na saída do evaporador.

Todos os comportamentos das variáveis apresentados aqui representam as características particulares da destilação molecular num evaporador aquecido, evidenciando altas taxas de evaporação, o que implica um menor tempo de exposição do material às condições da destilação e uma menor decomposição devido ao efeito térmico.

CAPÍTULO VII
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA O
DESENVOLVIMENTO DE TRABALHOS
FUTUROS

VII.1 CONCLUSÕES

Conclusões específicas sobre o conteúdo abordado nesta tese de doutorado foram descritas ao final de cada capítulo. Portanto, a seguir apresentam-se as conclusões gerais intrínsecas aos desenvolvimentos abordados neste documento.

O principal objetivo desde trabalho foi realizar a modelagem e a simulação do processo de destilação molecular, especificamente para resíduos de petróleo. Esta foi desenvolvida tomando-se como referência os modelos de Kawala e Stephan (1989), as condições de contorno de Batistella e, além disso, introduzindo-se a correção da pressão residual de Sales-Cruz e Ganni (2006).

A técnica pseudo-componente foi adaptada para realizar a caracterização do resíduo em função das propriedades básicas, da temperatura média de ebulição, da massa molar e da massa específica. Determinações experimentais de propriedades, como a massa específica, a massa molar e a viscosidade permitiram também formular correlações empíricas que serviram de suporte na resolução das equações e na simulação do processo.

O método das diferenças finitas, especificamente Crank Nicolson, foi escolhido para fazer a representação discreta das equações diferenciais parciais de temperatura e de concentração, em virtude deste possuir uma metodologia implícita que apresenta boa convergência dos resultados e estabilidade no cálculo, independentemente da distância entre os pontos discretos escolhida.

A simulação, usando o software DESTMOL-P construído para o caso em estudo, mostrou os resultados os a seguir:

A temperatura do filme na superfície aumenta progressivamente em toda a extensão do evaporador, atingindo o seu valor máximo na saída do mesmo.

A espessura do filme diminui continuamente através do evaporador. Esta diminuição ocorre devido à fase líquida sofrer um empobrecimento na quantidade dos pseudo-componentes, os quais são continuamente evaporados conforme aumenta a temperatura da destilação. A diminuição dos pseudo-componentes mais voláteis no filme líquido gera um aumento na temperatura do filme, o qual é cada vez mais acelerado em direção à saída do evaporador, como consequência do fornecimento de calor a este.

Os pseudo-componentes que evaporam durante o processo possuem uma diminuição contínua de sua concentração no filme, desde o centro até a saída do evaporador. Estes pseudo-componentes são os constitutivos da corrente de destilado. Os pseudo-componentes que não evaporam apresentam um crescimento das suas concentrações no filme líquido na direção do comprimento do evaporador, indicando que estes permanecem inalterados durante o processo e formam a corrente de resíduos da destilação molecular.

A taxa de evaporação e a taxa global de destilado são fortemente influenciadas pela temperatura da destilação molecular. Para uma vazão de alimentação fixa, um aumento na temperatura da destilação representa um incremento em até 300 vezes, com respeito ao seu valor inicial, das taxas de evaporação e de destilado. O aumento acelerado da taxa de evaporação em direção à saída do evaporador se deve principalmente ao aumento da temperatura do filme nesta região, gerado pela evaporação dos componentes mais voláteis.

De uma maneira geral, pode-se concluir que a destilação molecular no destilador de filme descendente foi eficiente na separação dos resíduos de petróleo analisados. Com a análise SARA e análises físico-químicas, pôde-se verificar que o caráter aromático e asfáltênico dos produtos obtidos aumentam com a temperatura da destilação molecular. Diferenças apreciáveis nos valores de massa específica e na razão H/C mostraram que os componentes aromáticos e asfáltênicos foram concentrados eficientemente nos resíduos da destilação. As massas molares obtidas foram representativas dos resíduos de petróleo, com intervalos de valores de 342,54 à 490,29 para os destilados, e

de 693,53 à 1724,12 para os resíduos da destilação. Por outro lado, as análises reológicas permitiram classificar os resíduos atmosféricos e os produtos destilados como do tipo newtoniano, enquanto os resíduos apresentam comportamento típico dos pseudo-plásticos. A verificação do caráter reológico, em particular, dos resíduos atmosféricos foi importante, porque serviu de suporte nas considerações tomadas durante a formulação da modelagem matemática do processo.

Com os rendimentos dos cortes de destilado e usando a correlação DESTMOL, foi possível estender as curvas PEVs dos petróleos às temperaturas próximas dos 700°C. As curvas estendidas apresentaram tendências de comportamentos comparáveis com as curvas estendidas através dos métodos padronizados de destilação simulada.

A destilação molecular aplicada a resíduos de petróleos promove um maior aproveitamento dos resíduos quando comparado com as técnicas de separação convencionais. No caso dos resíduos atmosféricos estudados obteve-se um aproveitamento de até 42% massa para o resíduo Gamma+Sigma 400°C+ e 37% massa para o resíduo Zeta, comparados com 37% massa e 29% massa, respectivamente obtidos pela destilação convencional. Estes resultados são importantes toda vez que os petróleos brasileiros apresentam uma porção de 30% do total do petróleo.

Por fim, o destilador molecular nacional mostrou propriedades importantes para a destilação de resíduos e frações pesadas de petróleo, visando à extensão da curva PEV. As análises quantitativas e qualitativas evidenciaram um ótimo desempenho, com facilidades de manipulação da amostra e dos produtos obtidos, quando comparados com o destilador molecular importado.

VII.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir das experiências obtidas com o desenvolvimento deste trabalho, sugerem-se os seguintes tópicos para abordagens futuras:

1. Realizar uma busca atualizada sobre as variáveis que influenciam na pressão das partículas residuais do processo, P_{ref} . Não obstante, neste trabalho, a pressão residual foi considerada na modelagem e definida num valor de 0,5588 Pa com ajuda da análise estatística e de resultados experimentais. Não foram encontradas, no período de desenvolvimento desta tese, referências que mostrassem um modelo determinístico correlacionando este parâmetro com as variáveis do processo. Este tópico já está sendo estudado na tese de doutorado de Plazas (2009).

2. Completar a caracterização físico-química com ensaios de pressão de vapor, difusividade mássica e condutividade térmica dos resíduos destilados, visando definir parâmetros experimentais e redefinir as correlações termodinâmicas disponíveis na literatura. Uma caracterização mais completa dos resíduos introduzirá melhoras na predição das variáveis da modelagem matemática.

3. Para a destilação molecular em equipamentos de maior capacidade operacional, do tipo planta piloto, e onde a espessura do filme descendente seja maior, é recomendado incrementar o número de pontos discretos na direção radial, visando aumentar a capacidade de predição dos modelos. Neste caso, considerando que o número de equações algébricas a serem resolvidas aumentaria, é sugerido o uso de uma sub-rotina de cálculo de maior capacidade para resolver o sistema de equações simultâneas resultantes da discretização do modelo. Por exemplo, a sub-rotina D03EBF-NAG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADÃO, B.; DIAS, J. C. M.; SILVA, P. F. R.; FARO, M. S. Método alternativo para o ensaio de viscosidade cinemática em petróleo e derivados. In: EQUALAB-2005 - ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS, 2005, São Paulo. 4 p.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 1160. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure**. Pennsylvania: ASTM International, 2002. 18p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 5236. **Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)**. Pennsylvania: ASTM International, 2003. 18p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 7042. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. Pennsylvania: ASTM International, 2004. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 2892. **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)**. Pennsylvania: ASTM International, 2005. 32p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 1298. **Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method**. Pennsylvania: ASTM International, 2005. 6p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 2503.
Standard Test Method for Relative Molecular Mass (Molecular Weight) of Hydrocarbons by Thermoelectric Measurement of Vapor Pressure.
Pensylvania: ASTM International, 2007. 3p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 70.
Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method). Pensylvania: ASTM International, 2008. 4p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 1552.
Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High - Temperature Method). Pensylvania: ASTM International, 2008. 7p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D 3228.
Standard Test Method for Total Nitrogen in Lubricating Oils Fuel by Modified Kjeldahl Method. Pensylvania: ASTM International, 2008. 18p.

AMIN M. B.; BEG S. A. Kinematic viscosity-temperature behavior of heavy TBP-fracyions (455°C+) of Arabian crude oils. **Fuel Science and. Technology**, v.11, n. 10 p.1425-1439, 1993.

ANDRADE, A; RADLER, F. A destilação simulada na indústria do petróleo. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 28, n. 3, p. 478-482, 2005.

API. **Manual of petroleum measurement standards**, Section 1, Method 11.1.5.2.
Washington: API Publishing Services, 2004, 222 p.

API. **Manual of petroleum measurement standards**, Section 1, Method 11.1.5.3.
Washington: API Publishing Services, 2004, 222 p.

API. **Manual of petroleum measurement standards**, Section 1, Method 11.1.5.4. Washington: API Publishing Services, 2004, 222 p.

BALLESTEROS, J. A.; ZUÑIGA, L. L.; JARDINI, A.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L. C. Determinação experimental da capacidade calorífica de petróleos pesados e dos produtos obtidos a partir da destilação molecular usando Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). In: RIO OIL & GÁS, EXPO AND CONFERENCE, 2008, Rio de Janeiro.

BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 480p.

BATISTELLA, César Benedito. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo**. 1996. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film. **Computer Chemical Engineering**, v. 20, Suppl, p 19-24, 1996.

BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R. Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation. **Computer Chemical Engineering**, v. 22, Suppl, p 52-60, 1998.

BATISTELLA, César Benedito. **Tecnologia da destilação molecular: da modelagem matemática à obtenção de dados experimentais aplicada a produtos de química fina**. 1999. 216 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BATISTELLA, C. B; MACIEL M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a Simulator Under condition of non ideality of the vapor phase. **Computer and Chemical Engineering**., v. 24, p. 1309- 1315, 2000

BATISTELLA, C. B; MORAES E. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Molecular distillation. Rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils. **Applied Biochemistry and Biotechnology**., v. 98-100, p. 1187- 1206, 2002.

BHANDARKAR, M.; FERRON, J. R. Transport process in thin liquid films. **Industrial and Engineering Chemistry Research**., v. 27, p. 1016, 1988.

BRANDÃO P, U. Uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura para extrapolação da curva de ponto de ebulição verdadeiro de petróleos. **Boletim Técnico Petrobrás**., v. 45, n. ¾, p. 343-349, 2002.

BURCH, C. R. Oil, greases, and high vacua. **Nature**., v. 72, 1928.

CARNAHAN, B.; LUTHER, H. A.; WILKES, J. O. **Applied numerical methods**. New York: Jhon Wiley & Sons, Inc., 1969. 604p.

CATÁLOGO UIC GmbH, 2009. Disponível em:< <http://www.UIC-GmbH.de/>>. Acesso em: 10 dez. 2009.

CENPES/PDP/TPAP. 2° **Relatório parcial**. Rio de Janeiro, 2007. 16p.

CHEN, F.; CAI, T.; ZHAO, G.; LIAO, X.; GUO, L.; HU, X. Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analyzed using response surface methodology. **Journal of Food Engineering.**, v. 70, p. 47-53, 2005.

CHORN, L. G.; MANSOORI, G. A. **C₇₊ Fraction Characterization**. New York: Taylor & Francis, 1989, 235p.

CVENGROŠ, J.; LUTIŠAN, J.; MICOV, M. Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator. **Chemical Engineering Journal.**, v. 78, p. 61-67, 2000.

CVENGROŠ J.; ŠTEFAN, P.; MICOV, M.; LUTIŠAN, J. Film wiping in the molecular evaporator. **Chemical Engineering Journal.**, v. 81, p. 9-14, 2001.

FANG, W.; LEI, Q. Generalized correlation for predicting the kinematic viscosity of liquid petroleum fractions. **Fluid Phase Equilibria**. New York, v. 166, p. 125-139, 1999.

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

HISCADA. Coordenação de César Benedito Batistella. Desenvolvido para o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, LDPS, UNICAMP, 2006. Controla o módulo de destilação molecular nacional. 2006.

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

IGNATIADIS, I.; SCHMITTER, JM., ARPINO, P. **Journal of Chromatographic.**, v. 324, n. 87, 1985.

KAWALA, Z; STEPHAN, K. Evaporation rate and separation factor of molecular distillation in a falling film apparatus. **Chemical Engineering & Technology.**, v. 12, p. 406-413, 1989.

KNAUER. Vapor pressure osmometer. No. A0280. Operating manual No. V7187, versão 0587.

LUTIŠAN, J. CVENGROŠ, J. Mean free path of molecules on molecular distillation. **Chemical Engineering Journal.**, v. 56, p. 39-50, 1995.

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

MACIEL FILHO, R.; BATISTELLA, C. B.; SBAITE, P.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; WOLF MACIEL, M. R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimization. **Petroleum Science and Technology.**, v. 24, n. 3-4, p. 275-283, 2006a.

MACIEL FILHO, R; WOLF MACIEL, M. R.; BATISTELLA, C. **Framol II:** caracterização de petróleos pesados e ultra-pesados por destilação molecular, visando otimização e desenvolvimento de processos de refino. Campinas: DPQ-UNICAMP, 2006b. (Relatório científico).

- MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. **Oil & Gas Science and Technology**., Paris, v. 62, n. 1, p. 7–32, 2007.
- MICOV, M.; LUTIŠAN, J. CVENGROŠ, J. Balance equations for molecular distillation. **Separation Science and Technology**., v. 32, n. 18, p. 3051-3066, 1997.
- MOSCHOPEDIS, S.E.; FRYER, J. F.; SPEIGHT, J.G. Investigation of carbonyl functions in a resin fraction from athabasca bitumen. **Fuel**., v. 55, n. 3, p. 184 - 186, 1976.
- NIEDERBERGER, J.; ZECH, I. A.; DA SILVA, J. A.; MIZUTANI, F. T.; DE SOSA, J. S. PETROX-Petrobras' process simulator. In: 2nd MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 4TH MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 2005, Rio de Janeiro.
- O'DONNELL, R. J. Predict thermal expansion of petroleum. **Hydrocarbon Processing**, California, v. 59, p.229-231, 1980.
- PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of soave-redlich-kwong equations of state. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 23, p. 163-170, 1984.
- PERRY, R. H. e CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**, Ríó de Janeiro: Guanabara dois, 1980.

PLAZAS, Laura. **Modelagem e simulação do processo de destilação molecular reativa visando à caracterização de petróleos nacionais.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009. Em andamento.

POLING, B. E; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids.** McGraw-Hill, 2004, 707p.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions.** ASTM International Standards Worldwide, 2004. 407p.

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

SABADINI, E.; ASSANO, E. M.; ATVARIS, T. D. Z. Molecular weight of polyethylene glycols by vapor pressure osmometry: An alternative data treatment. **Journal of Applied Polymer Science.** New York: John Wiley & Sons, Inc., v. 65, n. 3, p. 595-600, 1997.

SALES-CRUZ, M.; GANI, R. Short-path evaporation for chemical product modeling, analysis and design. In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15, 2005.

SALES-CRUZ, M.; GANI, R. Computer-aided modelling of short-path evaporation for chemical product purification, analysis and design. **Chemical Engineering Research and Design.**, v. 84, part A, p. 583-594, 2006.

SANTOS, Paula Sbaite Duarte. **Extensão da curva do ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular**. 2005, 187p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation. **Science and Technology**., v. 21, n. 3-4, p. 265-274, 2006.

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

THERMO SCIENTIFIC. Thermo Fischer Scientific HAAKE RheoStress 6000, The Universal Rheometer. Karlsruhe: Thermo Fisher Scientific Inc. (2007a) 15 p.

THERMO SCIENTIFIC. Thermo scientific viscometers. Falling ball viscometer. Karlsruhe: Thermo Fisher Scientific Inc, (2007b). 11 p.

WINTER, A.; SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R.; MEDINA, L.; GOMES, A.; KUNERT, R.; MATHIAS LEITE, L. F.; PONTES BITTENCOURT, C. Caracterização de correntes de resíduos pesados de petróleos obtidas pelo processo de destilação molecular. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 2004, Salvador.

- WINTER, Alessandra. **Caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular.** 2007, 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- XUBIN, Z.; CHUNJIAN, X.; MING, Z. Modeling of falling film molecular distillator. **Separation Science and Technology.**, v. 40, p. 1371-1386, 2005.
- ZILL, D. G. **Differential equations with modeling applications.** Six edition, New York, International Thomson Editors, 1997, 609 p.
- ZUÑIGA, L. L.; LIMA, N. M. N.; BATISTELLA, C. B.; WOLF, M. M. R.; MACIEL F., R.; MEDINA, L. Correlação para predizer as massas moleculares de cortes pesados de petróleo. **Revista Petro & Química.** maio, p.67-72, 2008.
- ZUÑIGA L., L.; LIMA, N. M. N.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELLA, C. B.; MANCA, D.; MANENTI F.; MEDINA, L. C. Modeling and simulation of molecular distillation process for heavy petroleum fractions. **Chemical Engineering Transactions**, Roma, v. 17, p.1639-1644, 2009a. (Pôster apresentado no ICHEAP9, International Conference; 2009 maio 10-13; Roma).
- ZUÑIGA L.; LIMA N. M.; WOLF MACIEL M. R.; MACIEL FILHO R.; BATISTELLA C.; MEDINA L. C. Prediction of thermal expansion coefficient and thermal volumetric slope of heavy petroleum residues. **Chemical Engineering Journal**. Artigo submetido, 2009b.

ANEXO A

**Formulação da equação da taxa global de destilado
em função das variáveis de entrada do processo de
destilação molecular**

A formulação de uma equação estatística da variável de saída do processo de destilação molecular, a taxa global de destilado foi necessária para redefinir os parâmetros da equação de cálculo da condutividade da mistura a destilar e a pressão residual que se gera dentro do evaporador, pelos gases inertes que acompanham a alimentação ao destilador molecular.

A metodologia para a formulação da equação partiu de um planejamento fatorial completo, depois, uma análise estatística e finalmente a formulação da equação. A seguir, são descritas as etapas da formulação:

A.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizada uma exploração completa sobre a influência das variáveis de entrada ao evaporador: temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura do evaporador (temperatura da destilação), na variável de saída, taxa global de destilado. O planejamento escolhido foi de dois níveis do tipo fatorial completo mais três pontos centrais (2^3+3), para um total de 11 ensaios. Adicionalmente, foram realizados três ensaios iguais às condições do caso base da simulação do processo de destilação molecular. Os intervalos de variação das variáveis foram: ($60^{\circ}\text{C} \leq T_a \leq 100^{\circ}\text{C}$) para a temperatura da alimentação, ($125^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{dest}} \leq 330^{\circ}\text{C}$) para a temperatura do evaporador e ($250 \leq mo_{SV} \leq 900$) para a vazão de alimentação, onde mo_{SV} é um parâmetro da bomba da alimentação ao evaporador, cuja equivalência em unidades de fluxo está definida a través da curva de calibração a seguir:

$$mo(l/h) = -8,41 \times 10^{-4} + 1,87 \times 10^{-3} mo_{SV} \quad (\text{A.1})$$

Na tabela A.1 estão registradas as condições dos ensaios deste planejamento e os resultados de taxa de global de destilado obtidos. As condições dos ensaios adicionais do caso base estão diferenciadas na tabela com sombreado:

Tabela A.1. Condições dos ensaios realizados no estudo exploratório inicial e resultados da taxa global de destilado obtidos.

Ensaio	To (°C)	T _{dest} (°C)	mo _{SV} (Set Value)	$\dot{D}_z$ (kg/s)
1	60	125	250	$5,9167 \times 10^{-6}$
2	100	125	250	$6,300 \times 10^{-6}$
3	60	330	250	$9,2017 \times 10^{-5}$
4	100	330	250	$9,1367 \times 10^{-5}$
5	60	125	900	$6,650 \times 10^{-6}$
6	100	125	900	$4,7857 \times 10^{-6}$
7	60	330	900	$2,9055 \times 10^{-4}$
8	100	330	900	$2,9363 \times 10^{-4}$
9	80	227,5	575	$1,0875 \times 10^{-4}$
10	80	227,5	575	$1,0890 \times 10^{-4}$
11	80	227,5	575	$1,0935 \times 10^{-4}$
12	80	260	400	$9,6050 \times 10^{-5}$
13	80	260	400	$1,0318 \times 10^{-4}$
14	80	260	400	$1,0248 \times 10^{-4}$

A.2 ANÁLISE ESTATÍSTICO

Os resultados dos ensaios descritos na tabela A.1 foram introduzidos no software para análise estatística STATISTICA 7.0, o que permitiu definir (através da tabela A.2 e das figuras A.1 e A.2), as variáveis de entrada mais influentes na taxa global de destilado, e formular a correlação experimental com as mesmas.

A tabela A.2 apresenta, na primeira coluna (fator) as variáveis independentes cuja influência sobre a variável dependente esta sendo estudada. São apresentadas também, as iterações entre as variáveis até de três fatores. As variáveis independentes, neste caso, constituem a temperatura da alimentação, a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador (ou temperatura da destilação), e a variável independente corresponde à taxa global de destilado.

A coluna “Efeito” apresenta o valor dos efeitos das variáveis de entrada ao evaporador, sobre o valor da variável de saída do mesmo. Entre maior seja o valor do efeito, maior será a influência sobre a variável dependente.

Estatisticamente o efeito de uma variável se considera significativo se $p\text{-valor} \leq 0,05$ (tabela A.2). Este valor indica que existe uma probabilidade máxima de 5% de que a relação entre as variáveis observadas seja devida ao acaso, e que o intervalo de confiança dos efeitos, não inclui o valor zero (BARROS, et al., 2007). Na tabela A.2, as variáveis que não cumprem a regra estão sombreadas, e são a temperatura da alimentação e o efeito de interação (1)-(3).

Tabela A.2 Estimativa dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura do evaporador sobre a taxa global de destilado.

Fator	Efeito	Erro puro	t(2)	p	-95%	+95%	Coeficiente
Valor médio	0,00010166	0,00000009	1079,76	0,00000086	0,00010125	0,00010206	0,00010166
(1) Temperatura alimentação, T_0 (°C)	0,00000024	0,00000022	1,07487	0,39489235	- 0,00000071	0,00000119	0,00000012
(2) Temperatura do evaporador (°C)	0,00018598	0,00000022	842,313	0,00000141	0,00018503	0,00018693	0,00009299
(3) Vazão da alimentação (<i>set value</i>)(l/h)	0,00010000	0,00000022	452,928	0,00000487	0,00009905	0,00010095	0,00005000
Interação (1)-(2)	0,00000098	0,00000022	4,42800	0,04740458	0,00000003	0,00000193	0,00000049
Interação (1)-(3)	0,00000037	0,00000022	1,67883	0,23519304	- 0,00000058	0,00000132	0,00000019
Interação (2)-(3)	0,00010039	0,00000022	454,696	0,00000484	0,00009944	0,00000134	0,00005020
Interação (1)-(2)-(3)	0,00000149	0,00000022	6,76796	0,02114168	0,00000054	0,00000244	0,00000075

A figura A.1 constitui o gráfico de pareto que define sob o mesmo princípio do $p\text{-valor}$, quais são os efeitos significativos sobre a variável dependente em estudo.

São mostrados os valores de $t(2) = (\text{efeito} / \text{erro puro.})$ e marcado no gráfico o limiar de significância dos efeitos. Efeitos com $t(2)$ abaixo da linha vermelha tracejada não são significativos.

Observa-se por este gráfico que, as variáveis temperatura do evaporador, vazão de alimentação e a interação destas duas variáveis ultrapassam a linha tracejada, indicando sua alta influência sobre a taxa global de destilado.

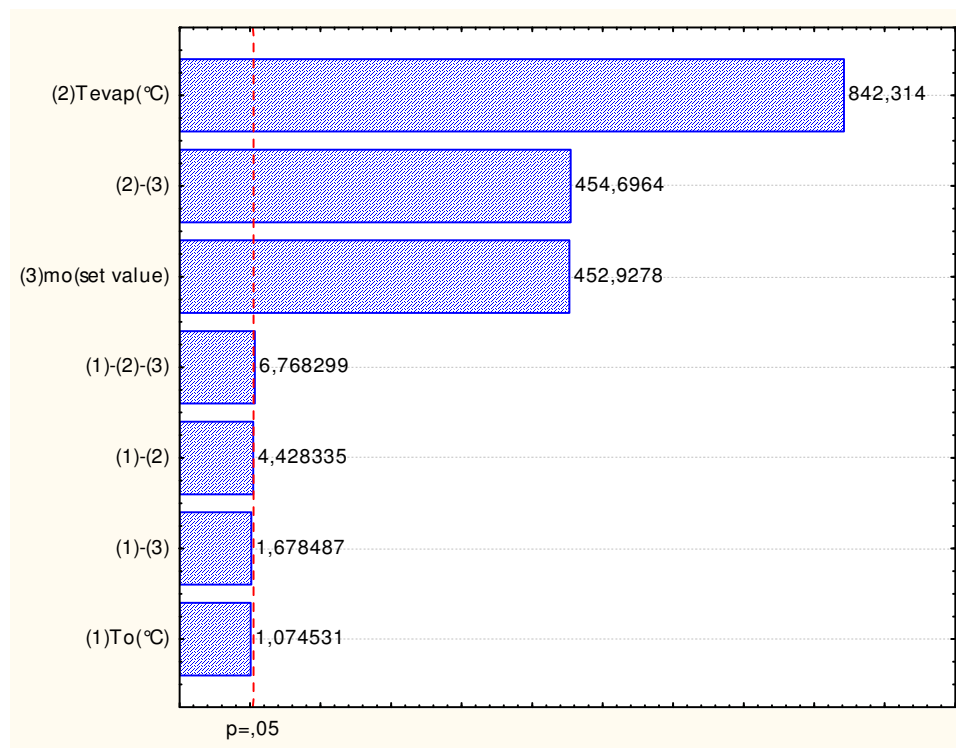


Figura A.1 Gráfico de Pareto dos efeitos das variáveis temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura do evaporador sobre a taxa global de destilado.

Por fim a figura A.2 representa o gráfico normal, que permite de forma alternativa, distinguir nos resultados do planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos significativos daqueles outros efeitos que são devidos apenas ao ruído. No gráfico, os efeitos dos fatores não significativos são aqueles que se ajustam bem em uma linha reta sobre o ponto zero do eixo das abscissas.

Considera-se que estes efeitos tenham vindo de uma distribuição normal com média zero, por tanto eles representam efeitos sem nenhum significado físico.

Pelo contrario, os efeitos dos fatores significativos, são aqueles que no gráfico estão afastados da reta. Dificilmente se poderia pensar que estes pontos, tão afastados da reta, saíram da mesma população que produziu os pontos centrais, por isso estes efeitos devem ser considerados como significativos.

Uma análise do gráfico normal permite deduzir que os fatores temperatura do evaporador, vazão de alimentação e a interação entre as duas variáveis são as variáveis mais influentes na taxa global de destilado.

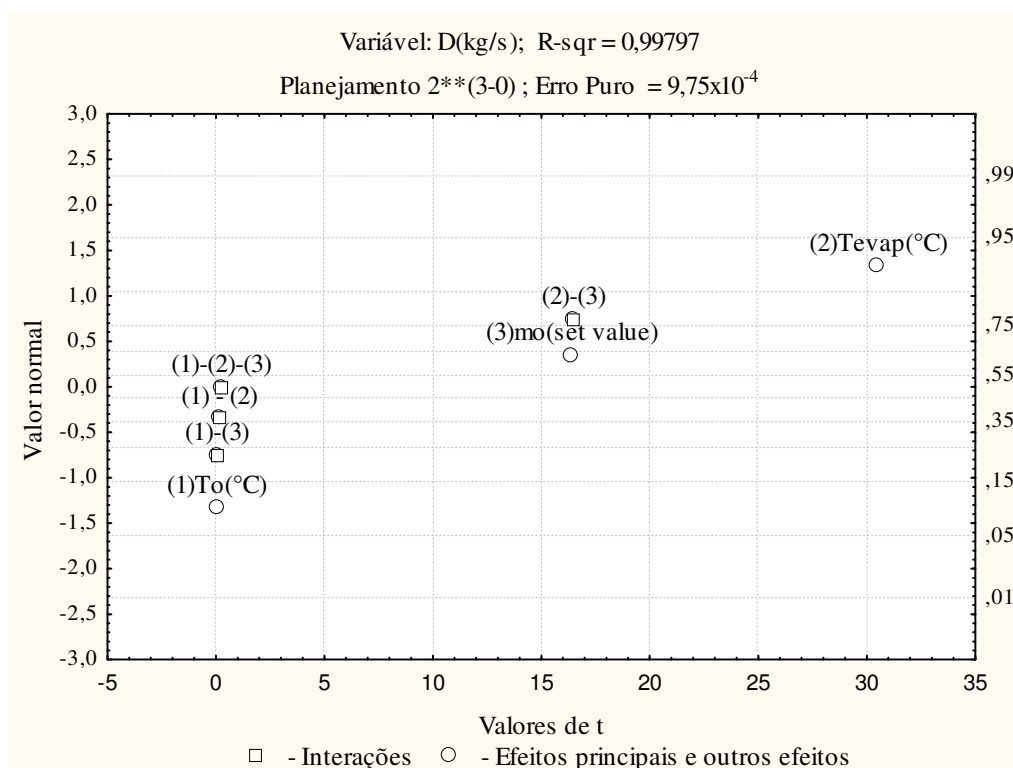


Figura A.2. Gráfico normal dos valores dos efeitos da temperatura da alimentação, vazão de alimentação e a temperatura do evaporador sobre a taxa global de destilado.

Da análise da tabela A.2 e dos gráficos A.1 e A.2 pôde-se concluir que, as variáveis mais influentes sobre a taxa global de destilado, são a temperatura do evaporador, vazão de alimentação e o feito combinado das duas variáveis, assim, que na formulação do modelo estatístico foram considerados estes fatores.

Se bem, na Tabela A.2 são apresentados os efeitos de interação (1)-(2) e (1)-(2)-(3) como significativos, estes são muito menores em valor quando comparados com os valores dos efeitos significativos. Estes efeitos aparecem significativos, por estarem misturados com efeitos de interação individuais (2), e (3), os quais são altamente significativos.

A.3 FORMULAÇÃO DO MODELO ESTATÍSTICO

O modelo formulado para a predição da taxa global de destilado na saída do evaporador é descrito através da equação a seguir:

$$\dot{D} (kg / s) = 1,02 \times 10^{-4} + 9,3 \times 10^{-5} \left[\frac{T_{destK} - 500,65}{102,5} \right] + 5 \times 10^{-5} \left[\frac{mo_{sv} - 575}{325} \right] + 5,02 \times 10^{-5} \left[\frac{T_{destK} - 500,65}{102,5} \right] \left[\frac{mo_{sv} - 575}{325} \right] \quad (A.1)$$

Onde, T_{destK} é a temperatura da destilação em K, mo_{sv} é a vazão da alimentação dado na forma de “Set Value” (parâmetro da bomba de alimentação do equipamento), cuja equivalência em unidades de L/h é dada na equação (A.1)

Uma vez formulado o modelo, o seguinte passo foi definir a qualidade do mesmo, isto foi feito através de um exame dos resíduos gerados do ajuste usando o método da análise de variância. Os resultados desta análise, são registrados na tabela A.3 de Análise de Variância ou ANOVA (*Analysis of Variance*), descrita a seguir:

Tabela A.3 Análise de variância do modelo para a taxa global de destilado em função da temperatura da destilação e a vazão da alimentação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de graus de liberdade	Media Quadrática
Regressão	$1,0933 \times 10^{-7}$	3	$3,6445 \times 10^{-8}$
Resíduos	$2,294 \times 10^{-10}$	7	$3,2776 \times 10^{-11}$
Falta de ajuste	$2,2924 \times 10^{-10}$	5	$4,5848 \times 10^{-11}$
Erro puro	$1,9500 \times 10^{-13}$	2	$9,75 \times 10^{-14}$
Total	$1,0956 \times 10^{-7}$	10	
% variação explicada	99,786		
% variação explicável	99,995		

Observa-se na tabela A.3 que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é bem alta, 99,786% quando comparado com a máxima variação que o modelo poderia explicar 99,995%, sobrando para os resíduos apenas um 0,21%.

Através da tabela ANOVA, pôde-se obter também o coeficiente de determinação do modelo R^2 , dividindo a Soma Quadrática da regressão entre a Soma Quadrática total. Esta operação resultou num valor de $R^2 = (1,0933 \times 10^{-7} / 1,0956 \times 10^{-7}) = 0,9979$, que sendo bem próximo de um, indicou que o modelo gerado foi bom.

Por outro lado, a significância estatística do modelo pôde ser avaliada através da análise do Teste F, que indica que um modelo pode ser considerado como útil para fins de previsão, se o valor da (Média Quadrática Regressão/Média Quadrática Resíduos) for, pelo menos, 10 vezes maior, ao valor do ponto da distribuição F, no nível de confiança escolhido (BARROS, et al., 2007). Realizando os cálculos indicados, foi obtido o valor, a seguir:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{3,6445 \times 10^{-8}}{3,2776 \times 10^{-11}} = 1111,94$$

$F_{p-1, n-p} = F_{3,7} = 4,35$ Lido no nível de 95% de confiança, (Tabela A.4, pag.397 do BARROS, et al.(2007)).

Onde p é o número de parâmetros do modelo e n é o número de ensaios do planejamento. O teste F permitiu verificar que, certamente o modelo formulado é altamente significativo, já que além de ser o $F_{\text{calculado}}$ maior do que o F_{tabelado} , o primeiro supera ao segundo em mais de 10 vezes.

ANEXO B

**Formulação da equação da taxa global de destilado
em função dos parâmetros da equação de
condutividade e da pressão residual**

Foi escolhido o planejamento do tipo fatorial fracionário de resolução V ($2^{5-1}_V = 2^4 = 16$ ensaios) para fazer uma exploração inicial da influência dos parâmetros da equação de condutividade e da pressão residual na taxa global de destilado.

Este tipo de planejamento é recomendado quando se precisa estudar a influência de muitas variáveis sobre a variável resposta (BARROS, et al., 2007).

A partir da manipulação dos valores dos parâmetros de condutividade e da variável de pressão, e usando o software criado durante esta tese, DESTMOL-P, à condição do caso base, (temperatura da alimentação, 80°C, vazão da alimentação 0,75 l/h e temperatura de destilação, 260°C), foram gerados os dados de taxa global de destilado, os quais são apresentados na tabela B.1 a seguir:

Tabela B.1. Valores de taxa global de destilado gerados com o software DESTMOL-P, para diferentes valores dos parâmetros de condutividade e da pressão residual.

Ensaio	A_{cond}^* (-)	$ALFA_{cond}$ (-)	$BETA_{cond}$ (-)	$GAMMA_{cond}$ (-)	P_{ref} (Pa)	$\dot{D}_z$ (kg/s)
1	0,00319	0,00	0,50	-0,167	1000,90	$5,587 \times 10^{-10}$
2	0,562	0,00	0,50	-0,167	0,10	$2,699 \times 10^{-5}$
3	0,00319	1,20	0,50	-0,167	0,10	$1,069 \times 10^{-3}$
4	0,562	1,20	0,50	-0,167	1000,90	$2,711 \times 10^{-5}$
5	0,00319	0,00	1,00	-0,167	0,10	$3,861 \times 10^{-6}$
6	0,562	0,00	1,00	-0,167	1000,90	$5,588 \times 10^{-10}$
7	0,00319	1,20	1,00	-0,167	1000,90	$1,867 \times 10^{-9}$
8	0,562	1,20	1,00	-0,167	0,10	$4,788 \times 10^{-3}$
9	0,00319	0,00	0,50	0,167	0,10	$3,876 \times 10^{-6}$
10	0,562	0,00	0,50	0,167	1000,90	$5,672 \times 10^{-10}$
11	0,00319	1,20	0,50	0,167	1000,90	$6,328 \times 10^{-9}$
12	0,562	1,20	0,50	0,167	0,10	$4,504 \times 10^{-3}$
13	0,00319	0,00	1,00	0,167	1000,90	$5,587 \times 10^{-10}$
14	0,562	0,00	1,00	0,167	0,10	$4,005 \times 10^{-6}$
15	0,00319	1,20	1,00	0,167	0,10	$4,635 \times 10^{-6}$
16	0,562	1,20	1,00	0,167	1000,90	$1,489 \times 10^{-7}$

Introduzindo os valores obtidos dos testes no STATISTICA 7.0 se obtiveram a seguir os resultados registrados no gráfico normal na figura B.1 e na tabela de efeitos, tabela B.2:

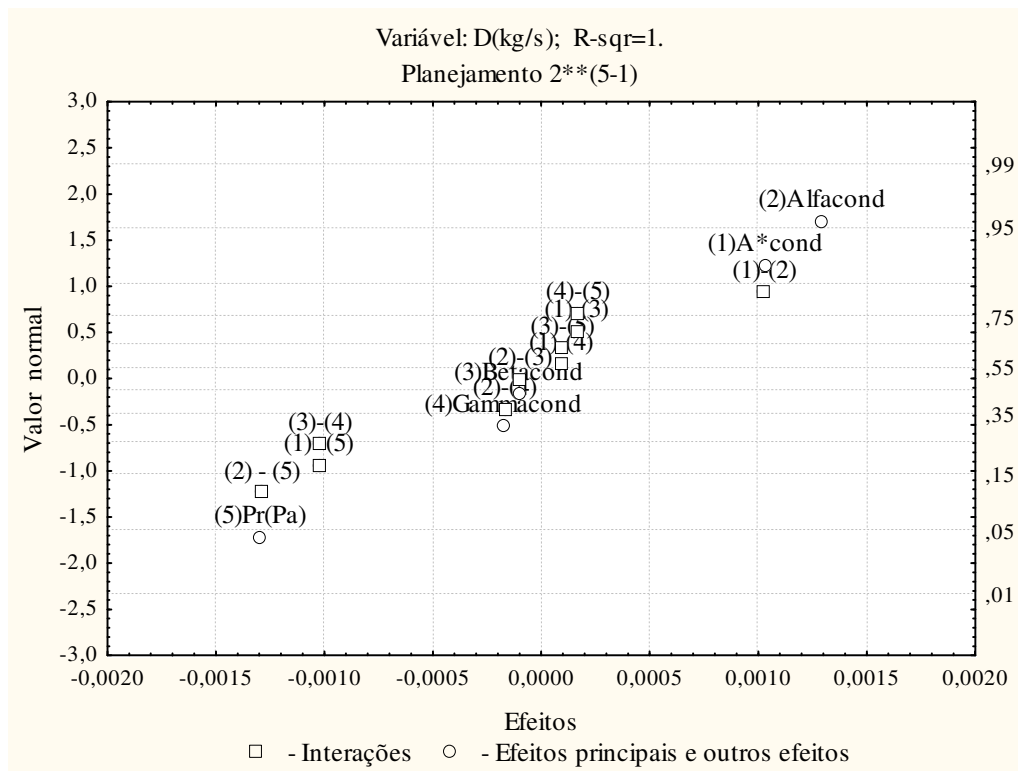


Figura B.1 Gráfico normal dos valores dos efeitos dos parâmetros da condutividade e da pressão residual sobre a taxa global de destilado.

Da análise do gráfico normal se pode perceber que os parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{\text{cond}}$, e a variável pressão residual P_{ref} junto com as interações (1)-(2), (1)-(5), (2)-(5) e (3)-(4) são as de maior influência na taxa global de destilado. Observa-se no gráfico normal que, os valores dos efeitos destas variáveis estão afastados do zero do eixo das abscissas.

A tabela B.2 foi gerada considerando só as variáveis significativas, e com os valores dos efeitos foi formulado o modelo estatístico.

Tabela B.2 Estimativa dos efeitos significativos dos parâmetros da condutividade e da pressão residual sobre a taxa global de destilado.

Fator	Efeito	Erro padrão	t(8)	p	-95 %	+95 %	Coefficiente
Valor médio	0,000652	0,000069	9,46461	0,000013	0,000493	0,000811	0,000652
(1) A*cond	0,001034	0,000138	7,50234	0,000069	0,000716	0,001351	0,000517
(2) Alfacond	0,001294	0,000138	9,39433	0,000014	0,000977	0,001612	0,000647
(5) Pr (Pa)	-0,001297	0,000138	-9,41513	0,000013	-0,001615	-0,000979	-0,000649
Interação (1)-(2)	0,001028	0,000138	7,46014	0,000072	0,000710	0,001345	0,000514
Interação (1)-(5)	-0,001027	0,000138	-7,45289	0,000072	-0,001344	-0,000709	-0,000513
Interação (2)-(5)	-0,001287	0,000138	-9,34485	0,000014	-0,001605	-0,000970	-0,000644
Interação (3)-(4)	-0,001021	0,000138	-7,41069	0,000075	-0,001339	-0,000703	-0,000510

Sabendo que no planejamento fracionário de resolução V a interação (3)-(4) é confundida com a interação (1)-(2)-(5), foi considerado o valor do coeficiente da interação (3)-(4) para a interação (1)-(2)-(5) no modelo preditivo.

A seguir, é apresentado o modelo estatístico gerado com as variáveis de efeitos significativos sobre a taxa global de destilado:

$$\begin{aligned}
 \dot{D} = & 6,52 \times 10^{-4} + 5,17 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] + 6,47 \times 10^{-4} \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] - 6,49 \times 10^{-4} \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right] + \\
 & 5,14 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] - 5,13 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right] \\
 & - 6,44 \times 10^{-4} \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right] - 5,10 \times 10^{-4} \left[\frac{A_{cond}^* - 0,2826}{0,2794} \right] \left[\frac{ALFA_{cond} - 0,60}{0,60} \right] \left[\frac{P_{ref} - 500,5}{500,4} \right]
 \end{aligned}
 \tag{B.1}$$

O coeficiente de determinação do modelo é de $R^2 = 0,9839$, ou seja, um 98,39% da variação total entorno da media é explicada pela regressão, sobrando para os resíduos apenas 1.61%. Por outro lado, o desvio padrão gerado pelos resíduos do ajuste foi de $6,07 \times 10^{-7}$.

Este modelo assim formulado será introduzido na subrotina do Fortran 90, LCONF para sua otimização e posterior obtenção dos valores dos parâmetros A_{cond}^* , $ALFA_{cond}$, e a variável pressão residual P_{ref} às condições da destilação molecular do caso base.