

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**SIMULAÇÃO DE DESTILADOR MOLECULAR DE FILME
DESCENDENTE PARA DESTILAR FRAÇÕES
PESADAS DE PETRÓLEO**

AUTOR: Evandro Stoffels Mallmann

ORIENTADOR: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

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

Campinas - São Paulo

Fevereiro de 2010

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

M295s Mallmann, Evandro Stoffels
Simulação de destilador molecular de filme
descendente para destilar frações pesadas de petróleo /
Evandro Stoffels Mallmann. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação Molecular. 2. Petróleos pesados. 3.
Processos químicos. 4. Simulação por computador. I.
Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simulation of falling film molecular distillator for distillation of
petroleum heavy fractions

Palavras-chave em Inglês: Molecular Distillation, Heavy Petroleum, Chemical
processes, Computer simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

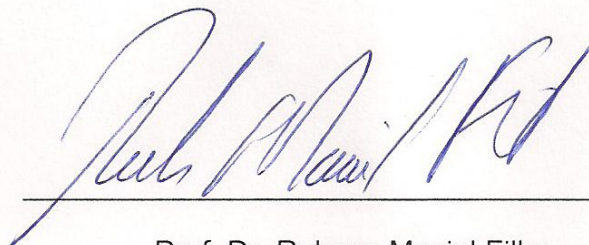
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Renata Torres Pereira Pinto, Paula Sbaite Duarte dos Santos

Data da defesa: 23/02/2010

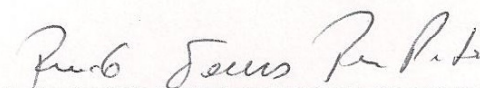
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Evandro Stoffels Mallmann e aprovada em
23 de fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos Doutores (as):



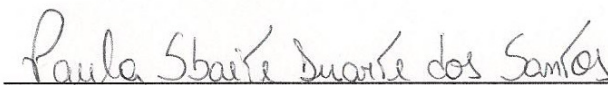
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

FEQ - UNICAMP



Dr.ª Renata Torres Pereira Pinto

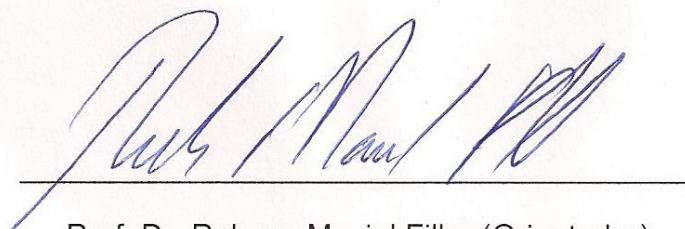
OXITENO



Dr.ª Paula Sbaite Duarte dos Santos

FEQ - UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Evandro Stoffels Mallmann e aprovada pela Comissão Julgadora em 23 de Fevereiro de 2010.

A handwritten signature in blue ink, reading "Rubens Maciel Filho", is positioned above a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)

*Dedico esta dissertação, com todo amor e
carinho, para meus pais Hilmar e Geni,
irmãos Anderson e Aline, e para a Vó Minda.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Rubens, pela oportunidade da realização do mestrado, pela amizade, pelo incentivo e otimismo ímpar, e pela memorável frase ‘taca ficha’;

Aos meus pais, Hilmar e Geni, pelo apoio incondicional que sempre me deram, pelos exemplos de vida e força de vontade. Por sempre acreditarem em mim, e pelos inúmeros exemplos de que a família é essencial para o sucesso da formação pessoal;

Ao meu irmão Anderson, pela troca de idéias diárias, pelo grande apoio que sempre me deu e por compartilhar experiências da vida acadêmica. A minha irmã Aline, pelo grande carinho, pelas conversas e por sempre me tratar como o “irmão mais novo”;

A minha querida Vó Minda, meu exemplo de vida, minha segunda mãe, que com seus 92 anos de vida, já considero minha filha. Pelos exemplos de felicidade, de fé, pelos conselhos e pela dedicação, pelas conversas de todas as quintas e domingos. Obrigado pelas inúmeras vezes em que degustamos a deliciosa cervejinha preta;

Ao meu amigo, Leonardo Hadlich de Oliveira, pela companhia de morada e de 8 anos de caminhada na engenharia química, pelas trocas de idéia, pelo chimarrão sobre o telhado, por compartilhar comigo o melhor do melhor que sistema auditivo pode desfrutar - “*Heavy Metal*”;

A todos os meus amigos do LOPCA, em especial ao casal Viktor e Cibelem, meus grandes amigos em Campinas, pela parceria e amizade verdadeira, que a cada dia se fortalece mais;

A minha amiga e conselheira Paulinha, que me ajudou muito no desenvolvimento dos meus trabalhos, tirando minhas dúvidas, me incentivando e me acalmando nos dias de stress;

A todos os meus amigos do Rio Grande do Sul, em especial, os de São Pedro do Butiá, minha terra natal, pelos telefonemas e trocas de idéias pelo ‘MSN’, pelos incentivos e simplesmente, pela amizade;

A Fapesp pelo apoio financeiro (processo 2007/06833 – 3).

RESUMO GERAL

O Petróleo obtido nas bacias brasileiras é do tipo pesado e ultra pesado, apresentando alta viscosidade, que dificulta sua exploração (retirada do petróleo dos campos submarinos) e também as operações de refino para obtenção de combustíveis e outros derivados. Os processos de refino atualmente em atividade nas refinarias não permitem a operação de óleos pesados e ultra pesados, de forma que estes são misturados a óleos leves para seu processamento. Este procedimento leva à dependência do Brasil em importação de petróleo, assim como a não completa valorização do óleo encontrado no país. Dentro deste contexto, a utilização da Destilação Molecular se apresenta como alternativa à operação inicial de óleos pesados e ultra pesados. Experimentos realizados nos Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) mostraram a viabilidade de seu emprego. Porém, é necessária uma ampla investigação para desenvolvimento de políticas operacionais que levem a operação de destiladores moleculares com alto desempenho para refino de petróleo. Para tanto, é necessário o desenvolvimento de simulações que permitam um extensivo estudo cobrindo as possíveis faixas operacionais, que são funções das características do petróleo. Propõe-se assim, neste trabalho, o desenvolvimento de simulações para a destilação molecular do tipo filme descendente fazendo-se uso do simulador comercial Aspen Plus[®], que possui facilidades de pacotes termodinâmicos para a realização da tarefa. Dados experimentais já disponíveis foram usados para a análise e avaliação das simulações.

Palavras-chave: *Destilação Molecular, Petróleos Pesados, Processos Químicos, Simulação por Computador.*

ABSTRACT

The petroleum gotten in the Brazilian basins is of the types heavy and ultra-heavy, presenting high viscosities that make difficult its exploration (remove of the oil from submarine fields) and also the operations of refining for fuel attainment and other derivatives. The processes of refining, currently in activity, in the refineries, do not allow the heavy and ultra-heavy oil operation, so that these are mixed with light oils for its processing. This procedure leads to the dependence of Brazil in importation of oil, as well as not complete valuation of the oil found in the country. Inside this context, the use of molecular distillation is presented as an alternative to initial operation of heavy and ultra-heavy oil. Experiments carried through in the Laboratories of Development of Processes of Separation (LDPS) and Optimization, Project and Advanced Control (LOPCA) had shown the viability of this operation. However, is necessary an ample inquiry for development of operational politics that take the operation of molecular distillers with high performance for oil refining. For this purpose, the development of simulations that allow an extensive study covering the possible operational bands, that are functions of the characteristics of the oil, is necessary. It is considered thus, in this work, the development of a descendant filmed distiller simulations using the commercial simulator Aspen Plus[®], that possess easiness of thermodynamic packages for the accomplishment of the task. Available experimental data were used for the analysis and evaluation of the simulations.

Keywords: *Molecular Distillation, Heavy Petroleum, Chemical Processes, Computer Simulation.*

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO GERAL.....	VII
ABSTRACT	VIII
NOMENCLATURA.....	XII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS GERAIS.....	5
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	7
2.1. PETRÓLEO.....	8
2.1.1. Refino de Petróleo.....	10
2.1.2. Composição dos Petróleos Crus e seus Derivados.....	15
2.1.3. Curvas de Destilação PEV	19
2.2. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	23
2.2.1. Tipos de Destiladores.....	27
2.3. SIMULADORES DE PROCESSOS	33
2.3.1. Vantagens do Uso de Simuladores	34
2.3.2. Simulador de Processos Aspen.....	34
2.4. REFERÊNCIAS GERAIS.....	36
CAPÍTULO 3 – DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL TOOL FOR SIMULATING FALLING FILM MOLECULAR DESIGN.....	43
3.1. INTRODUCTION.....	45
3.2. METHODOLOGY, SIMULATION DEVELOPMENT AND RESULTS.....	46
3.3. SIMULATION DEVELOPMENT	47
3.3.1. Adjustment Of The Tool.....	48
3.4. CONCLUSIONS.....	51
3.5. ACKNOWLEDGMENTS	51
3.6. REFERENCES.....	51
CAPÍTULO 4 – A NEW COMPUTATIONAL TOOL FOR FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATION PERFORMANCE PREDICTION	53

4.1. INTRODUCTION.....	55
4.2. METHODOLOGY, SIMULATOR DEVELOPMENT AND VALIDATION	56
4.3. SIMULATOR DEVELOPMENT.....	57
4.3.1. <i>Adjustment Tool</i>	58
4.3.2. <i>Heavy Petroleum Simulation</i>	61
4.4. CONCLUSIONS.....	62
4.5. ACKNOWLEDGEMENTS.....	63
4.6. REFERENCES.....	63
 CAPÍTULO 5 – SIMULATION, ANALYSIS AND EVALUATION OF DIFFERENT METHODS FOR PREDICTION OF PROPERTIES FOR MOLECULAR DISTILLATION PROCESS.....	 65
5.1. INTRODUCTION.....	67
5.2. FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATOR.....	68
5.3. METHODOLOGY AND PROCEDURE DEVELOPMENT FOR PROCESS SIMULATION	69
5.3.1. <i>Simulation Development</i>	71
5.4. RESULTS AND DISCUSSION	74
5.5. CONCLUSIONS.....	76
5.6. ACKNOWLEDGEMENTS.....	77
5.7. REFERENCES.....	77
 CAPÍTULO 6 - SIMULATION OF MOLECULAR DISTILLATION PROCESS FOR HEAVY PETROLEUM FRACTIONS	 81
6.1. INTRODUCTION.....	83
6.2. FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATION (FFMD)	84
6.3. METHODOLOGY AND SIMULATIONS DEVELOPMENT.....	86
6.3.1. <i>Methodology to the Development of the FRAMOL Correlation</i>	86
6.3.2. <i>Flash Vessel and Radfrac Column</i>	88
6.3.3. <i>Implementation of the Characterization Curve of “Gama” Petroleum in the Simulation Environment</i>	90
6.4. RESULTS AND DISCUSSION	92
6.5. CONCLUSIONS.....	97
6.6. ACKNOWLEDGEMENTS.....	98
6.7. REFERENCES.....	98
 CAPÍTULO 7 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	 101

7.1. METODOLOGIA	102
7.2. RESULTADOS.....	103
7.2.1. <i>Efeito das Variáveis na resposta °API na Corrente de Destilado</i>	104
7.2.1. <i>Efeito das Variáveis na Resposta Massa Molar na Corrente de Destilado</i>	106
7.2.2. <i>Efeito das Variáveis na resposta Temperatura de Interface líquido-vapor no Interior da Coluna</i>	109
7.3. CONCLUSÕES	112
7.4. REFERÊNCIAS.....	113
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS...	115

NOMENCLATURA

Siglas e Abreviaturas

API - *American petroleum institute*;

°API – Grau API;

ANP – Agência Nacional do Petróleo;

ASPEN – *Advanced System for Process Engineering*;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

AT-DSCG – Destilação Simulada a Altas Temperaturas por Cromatografia Gasosa;

CE – Calefação Elétrica;

DBP – Dibutiftalato;

DBS – Dibutylsebacato;

DM – Destilação Molecular;

DMFD – Destilador Molecular de Filme Descendente;

DS-CG – Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa;

DS-CLAE – Destilação Simulada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;

FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado;

FEQ – Faculdade de Engenharia Química;

FFMD – *Falling Film Molecular Distillation*;

GLP – Gás Líquefeito de Petróleo;

K_w – Fator de Caracterização de Watson;

LDPS – Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação;

LOPCA – Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado;

PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro;

SARA – Saturatos, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos;

SG – Gravidade Específica;

Tb – Ponto de Ebulição Médio;

TBP – *True Boiling Point*.

Letras Gregas

α – nível de fator estatístico

η – grau de eficiência

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os combustíveis são os derivados de petróleo de maior demanda em todo o mundo, e para que seja possível abastecer o mercado consumidor, considerando a quantidade e qualidade dos produtos, são necessários processos de refino que permitam obter os derivados comercialmente otimizados. Sendo assim, é cada vez mais evidenciada a necessidade de processos capazes de produzir os produtos de petróleo necessários no mercado com o menor custo.

Este perfil de refino tem se alterado ao longo dos últimos anos, em função da política mundial de combustíveis, com reflexos no aumento dos investimentos feitos nestas áreas. Portanto, é estratégico o desenvolvimento de pesquisas que buscam uma melhora no rendimento e na qualidade do óleo, para garantir a competitividade e estimular o setor.

A evolução da qualidade dos derivados, simultaneamente à disponibilidade cada vez maior de petróleos pesados e ultra pesados, e com maior teor de contaminantes, acarreta a necessidade de uma caracterização mais detalhada do petróleo nacional bruto para o projeto de novos processos de refino, assim como seu desenvolvimento. Esta caracterização mais detalhada permite estabelecer estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Ainda, a redução do consumo geral de energia e a minimização da quantidade de resíduos ou produtos de baixo valor agregado diminuirão a possibilidade de contaminação no meio ambiente.

No cenário brasileiro, a otimização das unidades de refino é de grande importância devido às características do petróleo nacional, cuja fração de resíduos é cerca de 30% do óleo cru. Adicionalmente, para o processamento de óleos pesados sem a mistura com óleos leves, é necessário o desenvolvimento de processos de refinamentos alternativos para o aproveitamento completo desta matéria prima.

Isto tudo é devido, particularmente, ao tipo específico do petróleo nacional, necessitando, portanto, de desenvolvimento de equipamentos específicos, permitindo, desta forma, uma ampliação da caracterização do petróleo, ampliação devido também a um avanço da metodologia de análises químicas de frações pesadas, de forma a possibilitar melhor conhecimento molecular dos principais grupos de moléculas, e até

contaminantes de catalisadores, como certos metais, presentes nas frações obtidas por Destilação Molecular (DM).

Contudo, uma vez caracterizado o petróleo, é possível estabelecer condições operacionais em condições de uso industrial para que a DM seja um processo viável e competitivo para operações de refino de petróleo pesado. Estudos preliminares realizados nos Laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), pioneiros na área de DM no Brasil, mostraram a viabilidade de seu emprego. Porém é necessária uma ampla investigação para desenvolvimento de políticas operacionais que levem a operação de destiladores moleculares com alto desempenho para refino de petróleo.

Assim, nesta dissertação apresentam-se simulações realizadas para representar o processo de destilação molecular do tipo filme descendente, aplicado para destilar frações pesadas de petróleo. As simulações foram desenvolvidas utilizando o simulador comercial Aspen Plus® V7.0. Dados já disponíveis, obtidos em uma unidade laboratorial, foram utilizados para a realização das simulações.

No entanto, como é um processo que ainda não é empregado em grande escala industrial, o *software* ainda não disponibiliza a ferramenta específica que represente a DM. Por isto, foi necessário avaliar e escolher, entre as operações unitárias disponíveis no simulador, aquela que melhor reproduz os parâmetros da DM de filme descendente. Para isto, foram realizados extensivos estudos para verificação do impacto das variáveis operacionais no desempenho do processo.

Dentre as ferramentas estudadas no simulador, duas delas se destacaram por apresentarem os melhores resultados e por isto são apresentadas nesse trabalho: o sistema Flash e a coluna de destilação RadFrac.

Esta dissertação encontra-se organizada em ordem cronológica, ou seja, à medida que as simulações foram feitas, os capítulos foram redigidos.

Para conhecer quais os processos de refino existentes, o tipo de petróleo a ser processado, os princípios de funcionamento da DM e as maneiras de se trabalhar no software de simulação, foi realizada ampla revisão da literatura, como é mostrada no Capítulo 2.

As primeiras simulações foram realizadas utilizando-se o sistema Dibutilftalato – Dibutilsebacato, mistura considerada padrão para o processo de DM. Assim, no capítulo 3 são apresentadas simulações realizadas em um sistema com flashes em série, e simulações que avaliam o comportamento de apenas um flash.

No capítulo 4, além de verificar o desempenho sistema Flash para a mistura binária, é apresentado também o comportamento da unidade Flash aplicada ao processamento de petróleo pesado. Através de experiência prévia, sabe-se que na DM, pequenas variações nas condições operacionais do processo acarretam grandes alterações na eficiência de separação. No entanto, enquanto na DM o sistema é conduzido variando-se a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, nas simulações, variou-se a temperatura do Flash e fixou-se a vazão de alimentação, de acordo com dado experimental. Foi possível verificar o comportamento do processo através de análises de sensibilidade.

Para se ter maior precisão nos resultados, no capítulo 5 é apresentada uma detalhada investigação dos métodos das propriedades através de simulações feitas para a mistura binária padrão, tanto em sistema Flash como em coluna RadFrac. Dessa forma, foi possível escolher qual o método mais adequado para cada tipo de substância processada e também qual se encaixa dentro das condições de operação dos processos. Neste capítulo também é possível entender quais os métodos mais adequados para cada tipo de processo, em especial, para o processamento de petróleo.

Conhecido o melhor método das propriedades para o refino do petróleo, foram realizadas simulações através do sistema Flash e da coluna RadFrac. A coluna foi trabalhada tanto no modo Rate-Based (não-equilíbrio) quanto no modo de equilíbrio. O comportamento de cada caso é apresentado no capítulo 6. Também é apresentada construção da curva TBP (*True Boiling Point*) através da correlação FRAMOL, e como os dados dessa curva são inseridos no simulador.

No capítulo 7, foi realizado o estudo com o intuito de investigar a influência das variáveis de operação da coluna RadFrac no desempenho do processo. Assim, através de planejamento experimental, verificou-se a significância da temperatura de

alimentação, da taxa de destilação, e da interação entre estes dois parâmetros, nas características da corrente de destilado (°API e Massa Molar) e nas condições internas da coluna (temperatura).

1.1. OBJETIVOS GERAIS

Com base no que foi comentado na introdução, os objetivos deste trabalho podem ser enumerados da seguinte forma:

1. Desenvolvimento de simulações para o Destilador Molecular de Filme Descendente para o processamento de petróleo pesado;
2. Estabelecimento e montagem do processo de Destilação Molecular no simulador comercial Aspen Plus®;
3. Estabelecer condições operacionais, segundo o conceito de não-equilíbrio;
4. Levar em conta mecanismos de transferência de calor e massa;
5. Estudo do impacto das variáveis no comportamento do processo, visando uma operação de alto desempenho;
6. Avaliar os produtos das correntes de destilado e resíduo;
7. Estabelecer condições operacionais e econômicas para estabelecer possíveis restrições;
8. Investigar o efeito cruzado das variáveis fazendo-se uso de técnicas de planejamento de experimentos.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1. PETRÓLEO

De acordo com informações extraídas do Centro de Estudos de Petróleo – CEPETRO, o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora tenha sido alvo de muitas discussões no passado, hoje se sabe que a sua origem é orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio.

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

O petróleo não é uma mistura homogênea de hidrocarbonetos, e muito menos uma mistura uniforme. Do ponto de origem, a composição de um petróleo varia com a profundidade de onde ele é extraído e com a idade do reservatório.

Quimicamente, os óleos crus (petróleo bruto) são compostos por grande número de hidrocarbonetos, que vão desde os gases, compostos em sua maioria com até quatro carbonos, há compostos com até setenta carbonos, em várias conformações. Além de compostos orgânicos (elementos tais como carbono e hidrogênio), têm-se a presença de compostos orgânicos com outros elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (vanádio, ferro e cobre). Assim, o petróleo é uma mistura de compostos que podem ser divididos em termos gerais em:

- Hidrocarbonetos;
- Compostos nitrogenados;
- Compostos oxigenados;
- Compostos de enxofre;
- Constituintes metálicos.

O percentual de hidrocarbonetos presentes no petróleo varia, podendo ser superior a 97% em peso em um cru leve do tipo parafínico, ou inferior a 50% em peso em um óleo pesado (SPEIGHT, 1999), mas a presença dos outros tipos de compostos tem influência nas características dos produtos.

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser classificados em três grupos:

1 – Parafínicos – hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas, mas sem estruturas cíclicas;

2 – Naftênicos – hidrocarbonetos saturados contendo uma ou mais estruturas cíclicas, podendo ter uma ou mais cadeias parafínicas laterais;

3 – Aromáticos – hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos aromáticos tais como benzenos e naftenos, podendo ter cadeias parafínicas laterais através de substituição nos anéis.

O isolamento de um componente puro é extremamente difícil devido à existência de outros componentes cujas propriedades são praticamente semelhantes, principalmente o ponto de ebulição, tornando-se a separação por destilação inviável. Dessa maneira, o estudo do petróleo em termos de estrutura e propriedades torna-se extremamente importante, pois, o processamento em qualquer refinaria não requer somente o conhecimento do processo em si, mas também, o conhecimento de estruturas químicas, propriedades físicas e químicas de seus componentes nas condições de operação.

Devido à característica predominante dos grupos de hidrocarbonetos presentes na composição do petróleo, os óleos são classificados por bases, segundo a presença majoritária desses grupos em sua composição. Assim, um óleo de base parafínica é constituído, na grande maioria, de grupos de parafinas. Um óleo de base naftênica pela maior presença de grupos naftênicos e um óleo de base mista, com grande quantidade de ambos os grupos.

Sais e outros compostos orgânicos metálicos podem influenciar no processamento do petróleo. Mesmo presente no petróleo em pequenas quantidades, seu efeito é significativo já que sais nos equipamentos do processo podem provocar grandes problemas de corrosão e compostos contendo enxofre causam mau cheiro e também são corrosivos. Além do mais, compostos organometálicos são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores utilizados nos processos de refino.

2.1.1. Refino de Petróleo

O refino de petróleo é, basicamente, um conjunto de processos físicos e químicos que objetivam a transformação dessa matéria-prima em diversos derivados, já que o petróleo em seu estado bruto tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível.

Os produtos de petróleo são constituídos pelas chamadas frações de petróleo, obtidas a partir dos diversos processos de refino de diferentes petróleos. Em um produto de petróleo podem estar presentes uma ou mais frações de diferentes processos de refino (HERNÁNDEZ, 2009).

Em relação aos objetivos do refino, pode-se dizer que de um modo geral, uma refinaria, ao ser planejada e construída, pode-se destinar a dois objetivos básicos:

- ◆ Produção de produtos energéticos (combustíveis e gases em geral) destina-se a obtenção de GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, entre outros;
- ◆ Produção de produtos não-energéticos (parafinas, lubrificantes, etc) e petroquímicos. Estes produtos possuem valor agregado muito superior ao dos combustíveis, embora os investimentos envolvidos sejam também muito mais altos do que os necessários para o caso anterior.

2.1.1.1. Os Processos de Refino

Refinar petróleo nada mais é do que separar as frações desejadas, processá-las e transformá-las em produtos de maior interesse comercial (SANTOS, 2005). Os principais processos de refino de petróleo e seus principais produtos estão apresentados na Figura 1.

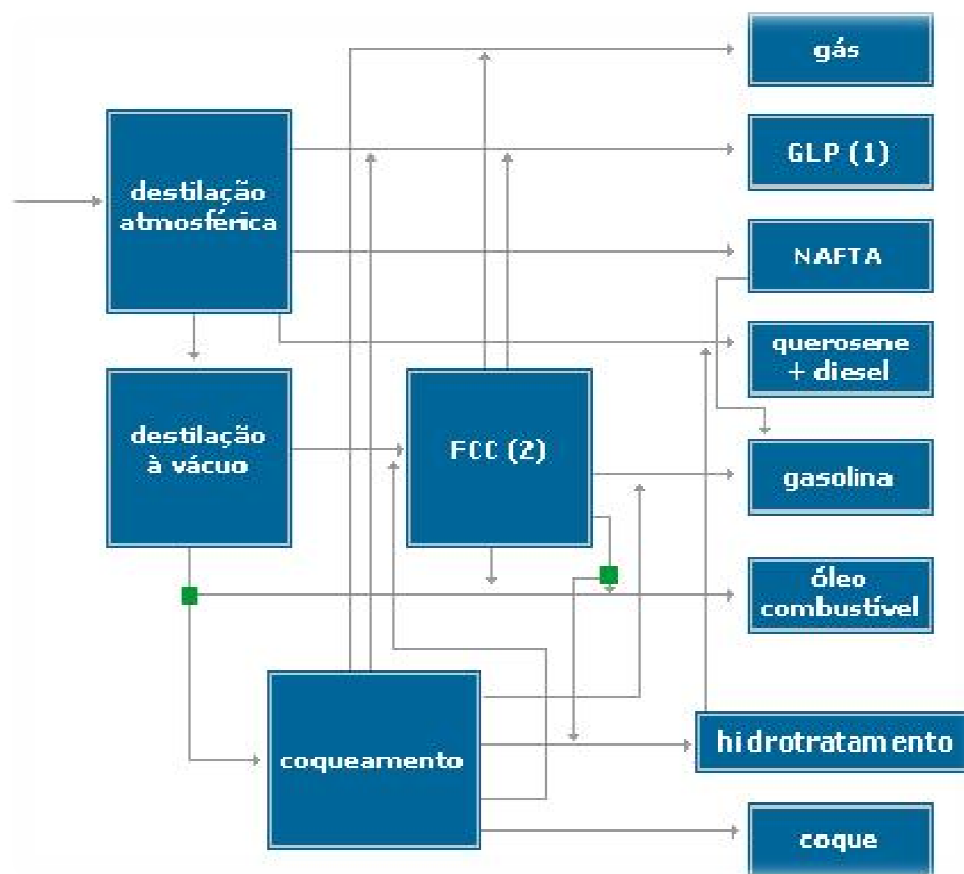


Figura 1. Fluxograma do processo de refino. (1) GLP – Gás Liquefeito de Petróleo; (2) FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado. Fonte: ANP, 2009.

Os processos são selecionados de acordo com os produtos que serão manufaturados e o mercado de interesse da refinaria. Os processos que geralmente estão incluídos em modernas refinarias são: destilação (atmosférica e a vácuo), craqueamento, polimerização, alquilação, dessulfurização, dessalinização, desidratação, hidrogenação (hidrotratamento) e o coqueamento (SANTOS, 2005;

GERDING, 1995 apud SANTOS 2005; LOPEZ et. al.,2003; ROCHA, 2009) , os quais são descritos resumidamente a seguir:

◆ **Destilação Atmosférica:** É a operação primária de refinaria. Consiste no fracionamento do óleo cru a ser processado em toda e qualquer refinaria, baseado na diferença das temperaturas de ebulição de seus componentes individuais. Tal operação é realizada em colunas de fracionamento, de dimensões variadas, que possuem vários estágios de separação, um para cada fração desejada (ANP, 2009). Como a parte inferior da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos sobem e se condensam ao passarem pelos pratos. Esse processo de aquecimento separa os diversos componentes presentes no petróleo em grupos que tem similar ponto de ebulição. Quando o vapor se condensa, esses grupos são condensados separadamente, formando os destilados, que podem ser utilizados dessa maneira ou processados para se obter um produto mais proveitoso ou de melhor qualidade.

Nesta etapa são extraídos, por ordem crescente de densidade, gases combustíveis, GLP, gasolina, nafta, solventes e querosenes, além do óleo diesel. Têm-se também, o óleo pesado, frações que não entraram em ebulição em uma temperatura abaixo de aproximadamente 343 °C e, que é extraído no fundo da torre, chamado de resíduo atmosférico.

◆ **Destilação a Vácuo:** O resíduo de fundo da destilação atmosférica, que não pode ser destilado sob pressão atmosférica sem sofrer decomposição térmica, é encaminhado para a unidade de destilação a vácuo. Nela ocorre a destilação das frações de petróleo a pressões muito baixas (0,001 a 0,005 atm), sub-atmosféricas. A redução das pressões promove uma conseqüente redução da temperatura de ebulição da carga. Numa menor temperatura (em torno de 538 °C), torna-se possível retirar as frações desejadas do resíduo atmosférico (gasóleos), sem que ocorra a decomposição térmica que ocorreria no caso de temperaturas maiores. Este gasóleo servirá como matéria-prima (craqueamento) para a produção de gases combustíveis, GLP, gasolina e outros.

O resíduo de fundo da destilação a vácuo é recolhido na parte inferior da coluna e servirá como matéria-prima para a unidade de coqueamento, assim como, pode ser usado também como óleo combustível pesado ou poderá ser destinado à produção de asfalto.

◆ **Craqueamento:** Processo no qual ocorre à quebra das moléculas de hidrocarbonetos pesados convertendo-os em gasolina e um série de destilados de maior valor comercial. Os dois tipos principais de craqueamento são o térmico e o catalítico. O craqueamento térmico usa calor e altas pressões para efetuar a conversão de grandes moléculas em outras moléculas menores e mais leves. O craqueamento catalítico faz uso de um catalisador, substância que realiza a conversão em condições de pressão mais reduzida, que facilita a quebra das moléculas. Os catalisadores mais usados são: platina, alumina, bentanina ou sílica.

◆ **Polimerização:** Processo de conversão no qual ocorre o oposto do craqueamento, ou seja, as moléculas de hidrocarbonetos mais leves do que a gasolina são combinadas com moléculas semelhantes para produzir gasolina com alta octanagem, elevando o seu valor de mercado. A polimerização pode ser feita de duas maneiras: a catalítica e a térmica. O uso de catalisadores, como no craqueamento, faz com que as condições exigidas na conversão não sejam tão severas.

◆ **Alquilação:** Semelhante à polimerização, porém, nesse processo ocorre a reunião de duas moléculas pequenas, usualmente uma olefina e uma isoparafina, a fim de originar uma terceira de massa molecular mais elevada e mais ramificada. Difere da polimerização, pois, neste processo podem ser combinadas moléculas diferentes entre si. Utilizada na produção de gasolina de alta octanagem, de grande importância como combustível de aviação.

◆ **Coqueamento:** É um processo de craqueamento térmico utilizado com o objetivo de aumentar a conversão dos resíduos da destilação (resíduos de vácuo, atmosféricos e óleos decantados), transformando-os em produtos de maior valor

agregado. Produz também um produto chamado coque, material sólido muito concentrado em carbono, utilizado na produção de ânodos para indústria de alumínio, eletrodos para indústria metalúrgica, entre outros.

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

◆ **Dessalinização e Desidratação:** Processos realizados para remover sal e água do óleo cru. O óleo é aquecido e é adicionado um componente que promove a quebra da emulsão. A massa resultante é decantada ou filtrada para retirar a água e o sal.

◆ **Hidrotratamento / Hidroprocessamento:** São processos similares usados para remover impurezas tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos e traços de metais, que podem desativar os catalisadores dos processos descritos anteriormente, envenenando-os.

◆ **Hidrogenação:** Técnicos alemães desenvolveram um processo para transformação de carvão em gasolina. Nele, as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e temperaturas entre 26 °C e 538 °C, em presença de catalisadores.

◆ **Visco-redução:** Caracteriza-se por um tipo de craqueamento realizado a temperaturas mais baixas que os demais processos da quebra da molécula. Tem como finalidade diminuir a viscosidade dos óleos combustíveis, bem como a obtenção de um maior rendimento em gasóleo, para posterior craqueamento catalítico e produção de gasolina.

◆ **Hidrocraqueamento Catalítico:** É um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais de hidrogênio elevadas. A presença do hidrogênio tem como finalidade reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando a sua decomposição, e hidrogenar as monos e diolefinas que são formadas durante o processo de craqueamento, aumentando, a estabilidade química dos produtos finais.

◆ **Isomerização:** Este processo é usado para promover a alteração da forma de uma molécula sem remover ou adicionar nada na molécula original.

◆ **Reforma Catalítica:** Processo que tem como objetivo o rearranjo da estrutura molecular dos hidrocarbonetos contidos em determinadas frações do petróleo, com o fim de se valorizar as mesmas.

◆ **Desaromatização a Furfural:** Processo típico de produção de lubrificantes e consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de elevada massa molar por um solvente específico, no caso o furfural.

◆ **Desparafinação:** Tem por objetivo a remoção de determinados compostos parafínicos mais específicos, as n-parafinas, caracterizados por altos pontos de fluidez. Esses compostos precisam ser retirados do óleo lubrificante, caso contrário, causariam dificuldades no seu escoamento, quando utilizado a baixas temperaturas, prejudicando sua capacidade de lubrificação.

2.1.2. Composição dos Petróleos Crus e seus Derivados

Os petróleos crus apresentam características físicas e químicas muito variáveis de um campo de produção a outro, inclusive dentro da mesma jazida. Uma classificação do óleo é feita a partir da sua densidade, já que a viscosidade é altamente influenciada pela temperatura. Tendo em conta estas propriedades os petróleos crus podem ser classificados como: leve, médio, pesado e ultra pesado.

Com a densidade do petróleo pode-se ter uma noção dos conteúdos de frações leves e pesadas dos óleos crus, já que esta é uma propriedade aditiva em base volumétrica. Óleos pesados são muito viscosos e têm elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, em geral com mais de 15 átomos de carbono por molécula. Também têm como característica, índices elevados de aromáticos, parafinas, asfaltenos, enxofre, nitrogênio e metais pesados. Além disso, os óleos pesados têm um ponto de ebulição bem maior que os óleos leves (OBREGÓN, 2001)

Na literatura, utilizam-se duas escalas usuais para identificar rapidamente se o óleo é leve, médio, pesado ou ultra pesado, conhecidas por grau API (*American Petroleum Institute*), que é uma escala expandida de densidade, e o fator de caracterização de Watson, que descreve a parafinicidade do petróleo.

Quanto menor for o grau API, mais pesado será o petróleo e menos atrativo para o mercado, já que não haverá tantos compostos leves, os quais apresentam maior valor comercial.

O °API é definido pela Equação 1:

$$API = \frac{141,5}{\text{Densidade a } 15,6\text{ }^{\circ}\text{C}} - 131,5 \quad (1)$$

Nessa escala, a água tem o valor 10, enquanto o metano líquido na pressão de saturação tem o valor igual a 340. Esta escala pode alcançar, para petróleos pesados e os resíduos valores inferiores a 10, incluindo valores negativos (óleos ultra pesados). No entanto, vale ressaltar novamente que a variação da densidade (ou variação do °API) é conseqüente de composições de famílias químicas muito diferentes.

Já o fator de caracterização de Watson (K_w) é expresso pela Equação 2:

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{SG} \quad (2)$$

Onde:

T_b – Ponto de ebulição médio, em R

SG – Gravidade específica a 15 °C

Este fator de caracterização apresenta valores inferiores a 10 para óleos muito aromáticos, e valores de até 15 para materiais parafínicos.

A Figura 2 ilustra os produtos extraídos do petróleo classificados em função do seu intervalo de destilação e do número médio de átomos de carbono que os compõem. De um cru a outro, as proporções das diferentes frações obtidas são muito variáveis. Além disso, pequenas quantidades de nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais são encontrados nessa mistura coloidal.

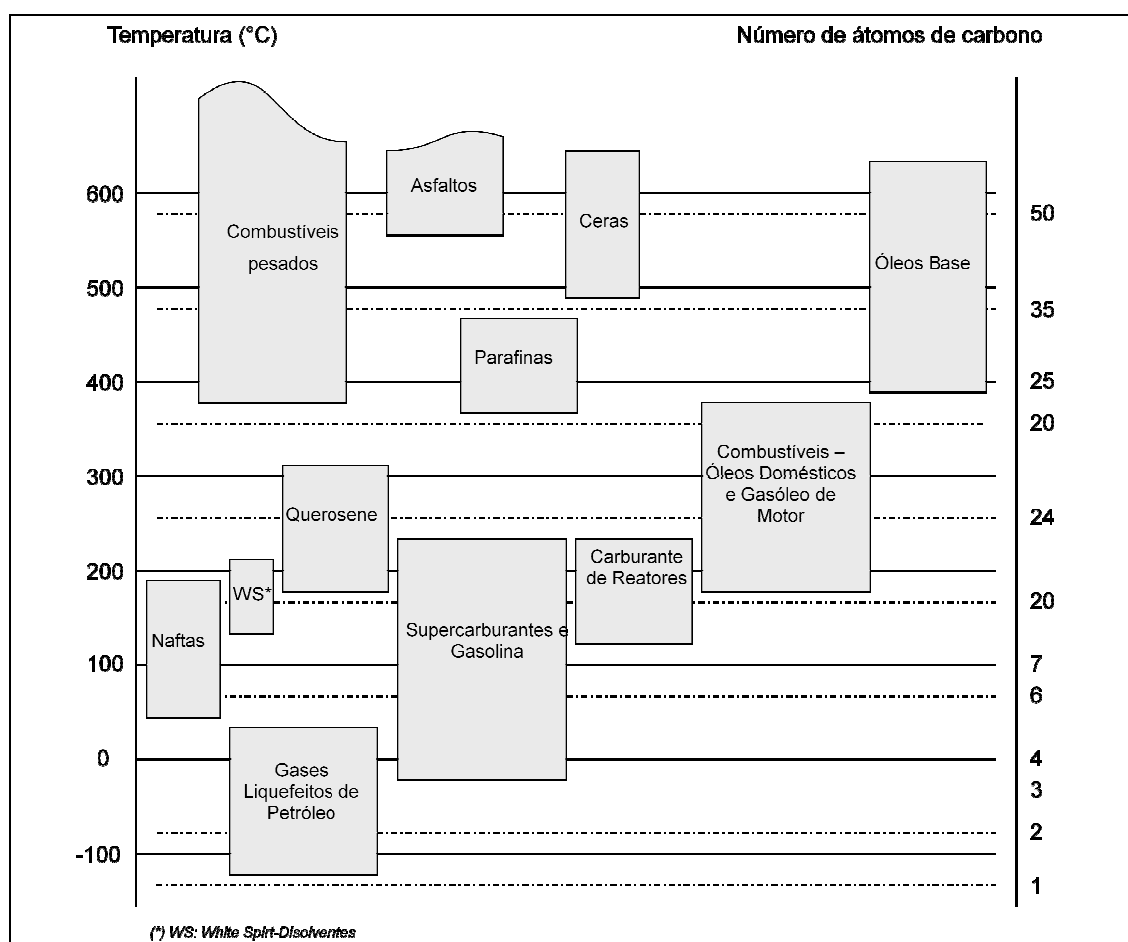


Figura 2 – Principais produtos petrolíferos, intervalos de temperatura de ebulição e de número de átomos de carbono. Fonte: WAUQUIER, 2005.

A Tabela 1 exibe a composição elementar média do petróleo.

Tabela 1 – Porcentagem em massa dos elementos químicos presentes no petróleo.

Elementos	% em massa
C	83 – 87
H	10 – 14
N	0,1 – 2
O	0,05 – 1,5
S	0,05 – 6
Metais (Ni e V)	<1000 ppm

Por apresentar uma composição extremamente complexa, caracterizar individualmente um componente torna-se inviável. Geralmente o petróleo é caracterizado segundo um conjunto de propriedades de interesse. De acordo com SPEIGHT (1999), são comuns as seguintes classificações:

- ◆ Segundo a família predominante dos hidrocarbonetos (parafinicos, naftênicos e aromáticos);
- ◆ Pelo rendimento em derivados (curva de ponto de ebulição verdadeiro – PEV);
- ◆ Densidade em escala API;
- ◆ Ponto de fluidez (superiores ou inferiores à temperatura de ambiente);
- ◆ Valor de acidez naftênica (acima ou abaixo de 0,5 mg KOH/g petróleo necessário para neutralização de acidez);
- ◆ Teor de enxofre total (menores ou maiores que 1% p/p);
- ◆ Fator de caracterização de Watson (diagrama de Watson de densidade versus ponto de ebulição);
- ◆ Índice de Huang (baseado no índice de refração);
- ◆ Análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).

Das caracterizações acima citadas, a classificação SARA é uma das mais usadas e é baseada na polaridade e solubilidade relativa de grupos de hidrocarbonetos em diferentes solventes e diferentes condições.

2.1.3. Curvas de Destilação PEV

Uma maneira de avaliar os petróleos é através de ensaios de destilação que chamados de curvas de destilação “PEV - Ponto de Ebulição Verdadeiro” (ou TBP – *True Boiling Point*), que constitui uma das propriedades de referência do mesmo (GERDING, 1995). A partir do gráfico de destilação do petróleo, gerado em função da temperatura versus a porcentagem de destilado, tem-se a noção dos rendimentos dos produtos que serão obtidos nos processos de refino, o que fornece importantes informações sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de iniciar o seu processamento.

No entanto, o conhecimento prévio dos grupos químicos presentes nas frações mais pesadas permite estipular estratégias operacionais de refino, como o tipo de craqueamento que mais se adequa, além de otimizações de processos. Assim, o conhecimento prévio da curva PEV é extremamente necessário para o estabelecimento de uma estratégia operacional. Ainda, a redução do consumo de energia e utilidades e a minimização da quantidade de resíduos ou produtos de baixo valor agregado diminuirão a possibilidade de contaminações no meio ambiente. A distribuição do ponto de ebulição é uma das propriedades críticas indispensáveis para tomada de decisões envolvendo a estimativa e processamento de óleos crus

Para frações destiladas até a temperatura de 565 °C, a determinação da curva PEV está bem estabelecida. Para a determinação da distribuição do ponto de ebulição dos óleos crus, são necessários dois métodos convencionais especificados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (BODUSZYNSKI e ALTGELT, 1994; SATOU et al., 2000). O primeiro deles, ASTM D2892, é empregado satisfatoriamente para destilação abaixo de 400 °C. Já o segundo, ASTM D5236, o qual opera a pressões

reduzidas (50 – 0,1 mmHg) pode ser empregado para evitar o craqueamento térmico, possibilitando que ocorra a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400 °C. Deste modo, a temperatura atmosférica máxima equivalente possivelmente atingida com o método ASTM D5236 é de 565 °C.

Existem também, métodos para a determinação da curva PEV acima da temperatura de 565 °C, que são os seguintes:

- ◆ Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa (DS-CG): apesar de ser um método padronizado, não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565 °C são analisados, por apresentarem grande quantidade de componentes com elevado peso molecular;

- ◆ Destilação Simulada a Altas Temperaturas por Cromatografia Gasosa (AT – DSCG) (MADHUSUDAN et al., 1998): a separação dos diferentes compostos presentes na amostra está relacionada com a interação desses com a fase estacionária (coluna). No entanto, é um método que apresenta problemas de decomposição térmica devido à sua elevada temperatura de operação, produzindo resultados com certo grau de incerteza, já que na fração pesada do petróleo os produtos possuem considerável sensibilidade térmica.

Seguindo a linha dos métodos descritos acima, existem outros sistemas que não estão padronizados, pois são técnicas recentes e não estão plenamente estabelecidas. Como exemplos, temos: a destilação simulada por cromatografia líquida de alta eficiência (DS – CLAE) a destilação simulada por fluido supercrítico (DS – CFS) (SATO et al., 2000).

Finalmente, tem-se o método de destilação molecular ou também chamado de “*short path*” (BODUSZYNSKI, 1987). Na literatura aberta não existia ainda um relação direta de sua condição operacional e os valores de PEV. Entretanto, em SANTOS (2005) e SBAITE et al.(2006) pode ser verificado o seu potencial para análise de componentes pesados, pois, este processo apresenta condições de temperatura suaves e tempos operacionais extremamente reduzidos, sendo ideal para o trabalho

com produtos sensíveis termicamente e de elevado peso molecular (BATISTELLA E MACIEL, 1998; MACIEL FILHO et al., 2006).

Como o petróleo pode sofrer craqueamento térmico se submetido a elevadas temperaturas, o método *short path* evita que isto ocorra, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. Estudos recentes, desenvolvidos no Laboratório de Otimização, Projeto e controle avançado – LOPCA e no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação – LDPS (FEQ/Unicamp), utilizando um destilador molecular de filme descendente, obtiveram com sucesso a extensão da curva PEV até os valores próximos a 700 °C (SANTOS, 2005; SBAITE et al., 2006).

A correlação adotada se apresenta bastante robusta, aplicada a qualquer um dos petróleos estudados, com propriedades importantes, como continuidade das curvas PEVs obtidas pelos métodos convencionais ASTMs para qualquer um dos petróleos avaliados, e também com resultados que tendem a valores assintóticos, conforme previsto por BODUSZYNSKI (1987) é consistente em relação ao grau API dos petróleos avaliados.

Esta correlação, FRAMOL, como foi chamada, permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, que são as que se utilizam nas curvas PEV convencionais, através da seguinte Equação 3:

$$PEV = 456,4 + 0,1677.T_{DM} + 1,64.10^{-4}.T_{DM}^2 + 4,13.10^{-6}.T_{DM}^3 \quad (3)$$

Onde:

PEV = Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C);

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

Considerando-se os petróleos estudados, o erro associado à expressão desenvolvida é menor do que +10 °C. Em adição, foram desenvolvidas metodologias de análises de caracterização físico-químicas das frações pesadas de petróleo obtidas no

fracionamento por destilação molecular. Estes estudos mostraram o potencial da destilação molecular aplicada à caracterização de petróleos (WINTER, 2006).

A correlação desenvolvida deveria ser robusta e que permitisse determinar pontos de ebulição verdadeiros para qualquer tipo de petróleo, de forma semelhante ao que ocorre com as normas padronizadas (ASTM), ou seja, uma única correlação deve permitir determinar os pontos de ebulição verdadeiros a partir dos dados de processo. A partir dos pontos de ebulição verdadeiros calculados pela expressão desenvolvida, é possível obter a curva PEV do petróleo incluindo-se também o trecho da curva PEV após 565 °C (ASTM 5236 e ASTM 1160), o qual foi determinado agora por meio da destilação molecular.

A Figura 3 mostra o procedimento para o desenvolvimento da expressão matemática para o cálculo do PEV.

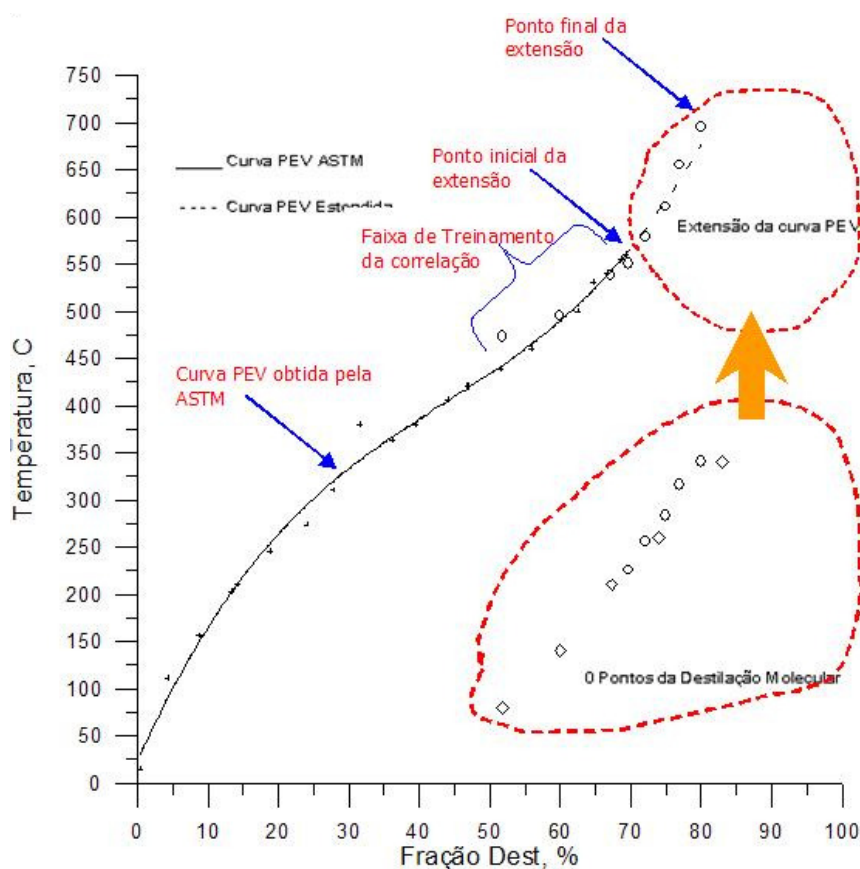


Figura 3: Curva PEV ASTM e determinada pelos trabalhos do LDPS/LOPCA, e sua extensão.

Para melhor entendimento de como é possível chegar até os valores necessários para o desenvolvimento da extensão da curva PEV, o item seguinte apresenta o que é e como funciona o processo de destilação molecular, além dos estudos de aplicabilidade e aperfeiçoamento da técnica ao longo dos anos.

2.2. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

A Destilação Molecular (Molecular Distillation), ou destilação de passo curto (*short path distillation*) como também é denominada, é um processo de separação não convencional indicado para a separação de misturas homogêneas que contenham substâncias termicamente sensíveis, alta massa molar (tipicamente superior a 180 g/mol) e possuam volatilidade baixa (ERCIYES et al., 1987).

A mistura a ser processada é alimentada em um destilador que possui um evaporador (onde o líquido destilando é espalhado em uma fina camada) de fácil aquecimento dotado de um condensador interno com facilidade para resfriamento. Este evaporador opera sob alto vácuo e fornece o calor necessário para volatilizar parte das moléculas do fluido de alimentação. As moléculas volatilizadas migram para o condensador, onde se liquefazem e são retiradas do equipamento. Assim, originam-se duas correntes efluentes que são retiradas do processo. Uma corrente é constituída de material que não se volatilizou, chamada de resíduo, e outra formada pelas moléculas que se volatilizaram e depois condensaram durante o processo, chamada de destilado (MARTINS, 2006).

Sendo considerado um caso particular de evaporação, a destilação molecular ocorre em pressões extremamente reduzidas. Para que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencie a taxa de evaporação, é necessário que a superfície de evaporação e a superfície de condensação estejam separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas que foram evaporadas. Assim, a taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido atingem facilmente o condensador, já que encontram um percurso relativamente

desobstruído. Deste modo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio. (HICKMAN, 1943 apud SANTOS, 2005)

Já destilação convencional, em qualquer momento, a superfície do fluido destilando é uma amostra verdadeira do líquido (devido à alta turbulência presente na fase líquida) e a difusão das moléculas voláteis para a superfície é rápida em comparação com a velocidade de evaporação. No entanto, na destilação molecular, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado; aí a convecção devido à ebulição não existe, e a difusão é dificultada pela viscosidade elevada e pelas altas massas molares. (PERRY e CHILTON, 1980 e BATISTELLA, 1996).

A destilação molecular difere da destilação convencional porque nem o ponto de bolha nem a formação de bolhas são fatores determinantes; e difere da evaporação pelo fato de que ela ocorre quando existe uma diferença de temperatura entre as superfícies de evaporação e de condensação, e é independente da condição termodinâmicas da fase vapor (GREENBERG, 1972).

Para que a destilação molecular seja eficiente é necessário que ocorra a renovação mecânica do filme a ser evaporado. Existem três formas de fazê-la:

- ◆ Com agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Um exemplo desse processo é o destilador com raspadores deslizantes. Estes raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos.

- ◆ Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O destilador de filme descendente é formado por dois cilindros concêntricos. O condensador é o tubo interno (ou espiral) enquanto que o tubo externo é o evaporador.

- ◆ Com o espalhamento mecânico do líquido, de modo a formar uma película muito fina. Assim, o líquido destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante a ação da força centrífuga. Essa é a forma preferida de evaporador. (PERRY E CHILTON, 1980).

Os destiladores moleculares usam a técnica de separação em alto vácuo, num intervalo de pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg, temperaturas reduzidas e altas taxas de evaporação ($20-40 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s})$) (CVENGROS *et al.*, 2000). Em virtude disto, o material passa por um curto tempo de exposição à temperatura de operação, minimizando as perdas por decomposição térmica. Bombas dosadoras e bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e um sistema de geração de vácuo formado normalmente por dois ou mais estágios, são os equipamentos constituintes dos sistemas periféricos. (BATISTELLA, 1996).

Ao longo dos anos, muitos pesquisadores tem se dedicado ao estudo e aprimoramento do processo de destilação molecular, investigando e reportando a teoria e os métodos para separação e purificação de vários materiais.

Os primeiros trabalhos foram apresentados por LANGMUIR (1913) (apud SANTOS, 2005) onde predisse a taxa de evaporação sob alto vácuo.

No entanto, a destilação molecular começou a ser aplicada comercialmente no início da década de 1930 quando HICKMAN (1936) produziu vitaminas a partir de óleos de peixe, utilizando um destilador molecular de filme descendente. Já na década seguinte, foram desenvolvidos novos equipamentos industriais como o destilador molecular de filme descendente com um sistema de raspagem e o destilador molecular centrífugo (HICKMAN, 1943), apresentando diversos processos aplicativos em destilação molecular, assim como os detalhes operacionais e mecânicos dos equipamentos desenvolvidos.

As principais aplicações da destilação molecular foram apresentadas de forma detalhada por HOLLÓ *et al.* (1971), com ênfase na obtenção de óleos essenciais de plantas.

MAA E TSAY (1973) estudaram a eficiência de separação do destilador molecular, considerando os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade, e da depleção do composto mais volátil. No entanto, não foram resolvidas simultaneamente as equações diferenciais para transferência de calor e massa.

A demonstração experimentalmente de que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura foi apresentada nos estudos de KAWALA (1974).

O processo de destilação molecular foi descrito por PERRY E CHILTON (1980), onde apresentaram tópicos teóricos e alguns esquemas de diversos equipamentos que são encontrados no mercado.

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

O desenvolvimento da modelagem de um destilador molecular de filme descendente foi apresentado por KAWALA E STEPHAN (1989), assim como, posteriormente fizeram BHANDARKAR E FERRON (1991).

De modo a complementar seus trabalhos acima citados, BHANDARKAR (1988) e BHANDARKAR E FERRON (1991), introduziram a proposta de FERRON (1986) para o cálculo da taxa de evaporação, considerando o comportamento não ideal do condensador para o destilador molecular centrífugo.

LUTISAN E CVENGROS (1995) desenvolveram o estudo sobre o efeito da pressão do gás inerte no processo de destilação molecular. O resultado deste estudo foi a descoberta de que quando a pressão do gás inerte é menor que a pressão de vapor dos componentes destilados, o efeito desse gás é considerado desprezível. Caso contrário, o efeito é significativo.

No ano seguinte, modelagens matemáticas e simulações dos destiladores moleculares centrífugos e de filme descendente foram apresentadas por BATISTELLA E MACIEL (1996a) e BATISTELLA (1996). Desenvolveram, também, um simulador chamado DISMOL. Também foi validado o sistema desenvolvido, considerando o sistema dietilftalato-dietilsebacato para o destilador molecular centrífugo e o sistema dibutiftalato-dibutylsebacato para o destilador molecular de filme descendente, pois, estes sistemas são considerados ideais sob o ponto de vista termodinâmico.

Ainda em BATISTELLA E MACIEL (1996a) foi feita a comparação entre os dois processos, enfatizando características particulares entre eles, como por exemplo, tempos relativos de destilação, condições e perfis de temperaturas, entre outros.

Os desempenhos dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo para a concentração de carotenos do óleo de palma foi o que apresentaram BATISTELLA E MACIEL (1998). Além disto, mostraram também as influências da temperatura de operação, da concentração e dos equipamentos na decomposição térmica dos carotenos.

A influência da introdução de uma peneira entre a superfície de evaporação e a superfície de condensação sobre a taxa de evaporação do destilador molecular foi mostrada por LUTISAN *et. al.* (1998). O trabalho mostra que a peneira diminui a taxa de destilação, porém, melhora a separação dos componentes, em especial, quando ocorre respingo do líquido do evaporador para o condensador.

Com relação à aplicação da destilação molecular na área de lipídeos, além da concentração de monoglicerídeos, um vasto número de trabalhos tem sido publicado na área, como a recuperação de carotenóides a partir do óleo de palma (BATISTELLA et al., 2002), recuperação de tocoferol a partir destilado da desodorização do óleo de soja (MORAES et al., 2004), purificação e desodorização de lipídeos estruturados (XU et al., 2002).

2.2.1. Tipos de Destiladores

Basicamente, existem dois tipos de destiladores moleculares: o destilador centrífugo e o destilador de filme descendente (BATISTELLA, 1996). Ambos os modelos têm como princípio de separação o alto vácuo e a formação de um filme líquido sobre a superfície do evaporador. Este filme é responsável por promover efetivas transferências de massa e calor.

Tais características permitem a utilização de temperaturas amenas de operação para a realização das separações, quando comparadas às temperaturas utilizadas em processos convencionais de destilação. Além disso, a formação do filme líquido sobre a superfície do evaporador permite que haja apenas um curto tempo de exposição do líquido a ser destilado às temperaturas de operação, devido ao reduzido tempo de residência das moléculas no interior do destilador.

2.2.1.1. Destilador Molecular Centrífugo

Os destiladores moleculares centrífugos utilizam a força centrífuga para promoverem a distribuição do filme líquido sobre o evaporador, que possui forma cônica. Suas correntes de saída são denominadas: corrente de destilado (formada pelas moléculas mais leves que são evaporadas e condensadas na superfície do condensador) e corrente de resíduo (formada pelas moléculas mais pesadas que permanecem no evaporador).

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

Como é apresentado na Figura 4, o evaporador tem um formato de disco cônico o qual exerce movimento de rotação com o auxílio de um motor elétrico. O evaporador está fixo na base por meio de rolamentos e um sistema de gaxetas e é aquecido por meio de um sistema de calefação elétrica (CE), que dispõe de isolantes para conservar o calor de uma melhor maneira (BATISTELLA, 1996).

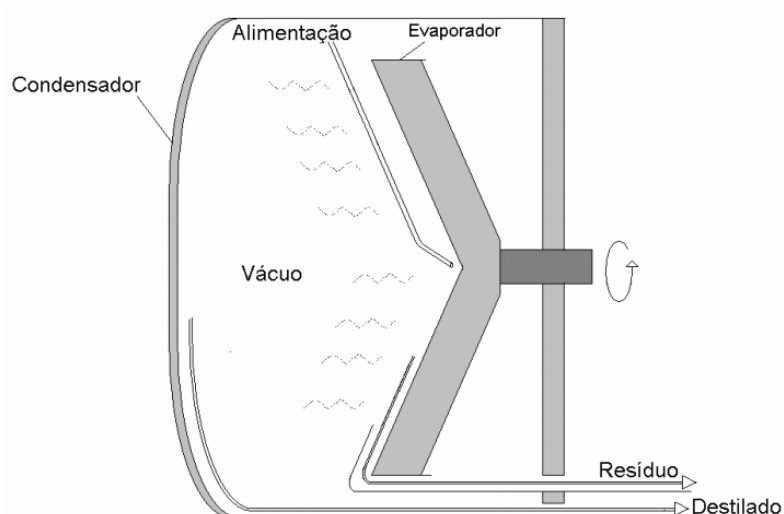


Figura 4: Ilustração simplificada de um destilador molecular centrífugo.
Fonte: FREGOLENTE, 2006

Não é necessário o uso de um sistema de agitadores, pois o fluxo de material no evaporador já é constantemente renovado pela ação da força centrífuga e é, portanto, independente da força gravitacional (BRUIN, 1969 apud HÁRNANDEZ, 2009)

O condensador tem a forma de um disco, de diâmetro parecido ao do evaporador e fica normalmente a uma distância média do evaporador descrita pelo livre percurso médio da molécula. Água circula pelo condensador através de uma chicana simples. (BATISTELLA, 1996).

Existe ainda uma tubulação envolvida por uma manta de aquecimento que serve para a retirada do vapor condensado que escoar pela região inferior do destilador. Esta manta é usada somente quando necessário, ou seja, quando o fluido destilado é muito viscoso. O escoamento se dá pela sucção de bombas que ficam na saída do destilador.

2.2.1.2. Destilador Molecular de Filme Descendente

Diferentemente do que ocorre nos destiladores centrífugos, os destiladores moleculares de filme descendente utilizam a força da gravidade para promoverem a formação do filme líquido sobre a superfície do evaporador cilíndrico, geralmente com agitadores responsáveis pela distribuição uniforme do filme sobre toda a superfície do evaporador (CVENGROS et al., 2001). Quando há a presença destes agitadores em destiladores de filme descendente, alguns autores preferem utilizar o termo “destiladores de filme agitado” (MARTINS, 2005)

As moléculas de vapor formadas encontram um caminho livre entre as superfícies do evaporador e condensador, ou seja, a distância entre estes dois componentes é menor do que o livre percurso médio das moléculas evaporadas. Nestas condições, teoricamente não há retorno de moléculas da fase vapor para a fase líquida devido à colisão entre moléculas (BATISTELLA et al., 2000). No entanto, em plantas industriais, a distância entre as superfícies do condensador e do evaporador é maior do que o livre percurso médio das moléculas de vapor. Neste caso, o processo passa a ser chamado de destilação de percurso curto (CHEN et al., 2005).

O processo deve ser realizado a pressões abaixo de 0,01 mmHg absoluto, o que é uma característica especial do sistema de destilação molecular. Com isso, torna-se possível que a evaporação ocorra em temperaturas mais baixas que em qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, o tempo de residência do fluido na superfície do evaporador aquecido é muito curto, isto é, menos de um minuto, devido à espessura do filme ser reduzida (entre 0,05 e 2 mm, dependendo da viscosidade do material processado). Assim, é possível produzir uma destilação muito branda, de forma que as frações podem ser destiladas sem chegar à faixa de temperatura que as decompõe. (SANTOS, 2005)

A geometria do evaporador, o tipo de condensador, e a presença de componentes entre as superfícies de evaporação e condensação são variáveis de projeto que definem a sua eficiência, pois estão diretamente ligadas aos rendimentos da destilação molecular (KAWALA e DAKINIEWICZ, 2002; CVENGROS et. al., 2000; LUTISAN et. al., 1998), além das condições de operação do processo, como pressão de operação, temperatura de alimentação da matéria prima, temperatura do condensador entre outras.

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

O *design* básico do destilador molecular de filme descendente é apresentado na Figura 5 de forma simplificada. A alimentação (1) com vazão pré-determinada e pré-aquecida é feita sobre um prato de distribuição giratório (2). A força centrífuga distribui o material de maneira uniforme sobre a superfície interna do evaporador (5), que também

se encontra em uma temperatura pré-estabelecida, feita através de fluidos de aquecimento (3 e 4). O material alimentado flui para baixo, devido à gravidade, e o sistema de pás de agitação (6) o redistribui de maneira uniforme e constante ao redor do evaporador até a extremidade inferior, na forma de um filme muito fino na parede onde ocorre a vaporização parcial. Esta é uma condição fundamental para que a relação área de evaporação por volume de destilante seja a máxima possível.

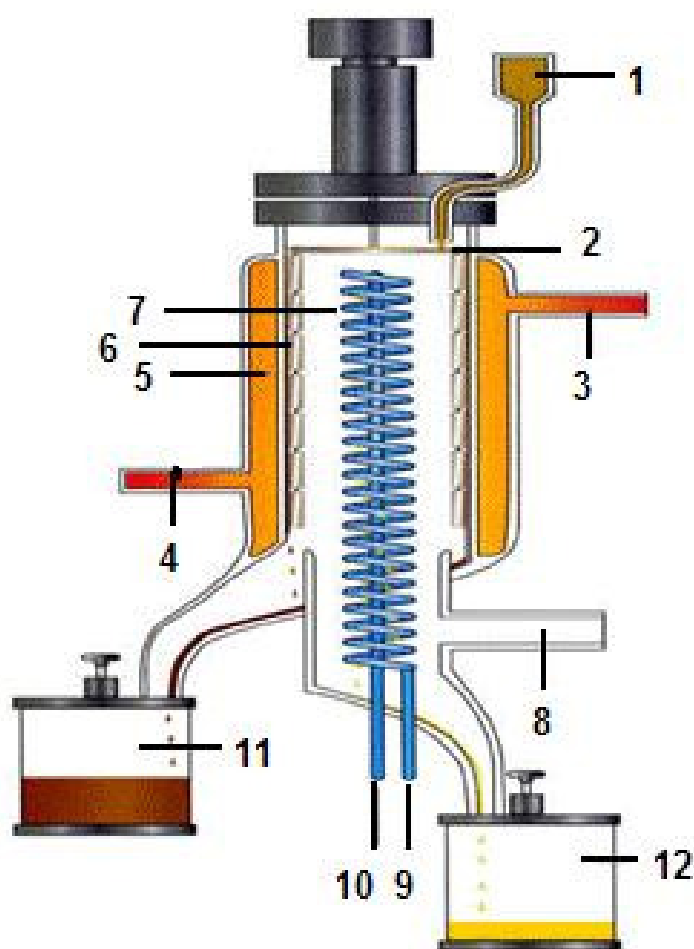


Figura 5. Representação esquemática do destilador molecular de filme descendente. 1 – alimentação, 2 – prato giratório, 3 – saída do fluido de aquecimento, 4- entrada do fluido de aquecimento, 5 – evaporador, 6 – pás de agitação, 7 – condensador, 8 – vácuo, 9 – entrada de água do condensador, 10 – saída de água do condensador, 11 – coletor de resíduo, 12 – coletor de destilado. Fonte: CHEMTECH SERVICES, 2008.

Já o condensador em vidro (7), é composto por um sistema de serpentinas colocado na parte central do destilador e, em seu interior, circula um fluido de refrigeração (9 e 10), geralmente água. Assim, os componentes mais voláteis vaporizam-se no filme fino e são condensados no condensador interno resfriado. Na parte inferior do equipamento, com a ajuda de chicanas, o resíduo e o destilado são conduzidos separadamente até os seus recipientes coletores (11 e 12). Os produtos do processo são coletados separadamente em cilindros reservatórios agrupados em dois carrosséis (cada carrossel consiste de seis cilindros que podem ser manejados sem interromper o processo), o que facilita a operação, uma vez que não há necessidade de quebra do vácuo (8) a cada temperatura do evaporador utilizada. Todo o sistema, inclusive os carrosséis, opera sob alto vácuo.

O destilador molecular de filme descendente que foi utilizado para o trabalho de tese de SANTOS (2005), a qual são extraídos os dados relevantes para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado, foi fabricado pela UIC–GmbH, modelo KDL 5, disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP. Este é constituído, basicamente, de vidro como mostra a Figura 6.



Figura 6. Foto do evaporador e do condensador do destilador molecular de filme descendente, modelo KDL-5. Fonte: UIC GmbH, 2009.

Os estudos realizados nessa dissertação se baseiam em dados produzidos experimentalmente em um destilador molecular de filme descendente, por isto, ele é apresentado de uma forma mais detalhada que o destilador centrífugo.

2.3. SIMULADORES DE PROCESSOS

Um fluxograma do processo, ou simplesmente um *Flowsheet*, pode ser definido como a identificação das correntes de alimentação, operações unitárias, correntes que conectam operações unitárias e correntes de produtos. Condições operacionais e outros detalhes técnicos são incluídos, dependendo do nível de detalhes do fluxograma.

O nível pode variar de um esboço simples até um esboço com muitos detalhes específicos, de uma planta complexa.

A complexidade de um fluxograma aumenta quando são adicionadas colunas de destilação, trocadores de calor, correntes de reciclo, entre outras operações. Nesses casos, resolver o conjunto de equações algébricas se torna um desafio em si. Para problemas dessa complexidade, existem aplicações computacionais conhecidas como simuladores de processos, especializados em resolver esses tipos de sistemas de grande número de equações. Alguns simuladores de processos são conhecidos: Aspen Plus[®], ChemCad[®] e PRO/II[®]. Estes produtos foram altamente desenvolvidos, usando interfaces de usuário e dados *on-line* de componentes e propriedades. Eles são usados, em geral, a partir de interpretação de dados em escala de laboratório para acompanhamento de uma planta em escala real (indústria).

2.3.1. Vantagens do Uso de Simuladores

O uso de um simulador é importante nos três estágios da planta: pesquisa/desenvolvimento, design e produção. Na parte de pesquisa e desenvolvimento, o simulador ajuda a reduzir os experimentos em laboratório e o funcionamento da planta piloto. No estágio de design, o simulador permite um desenvolvimento mais rápido com simples comparações entre várias alternativas. Finalmente, no estágio de produção, o simulador pode ser usado para análise de riscos em vários cenários.

2.3.2. Simulador de Processos Aspen

Em 1970 os pesquisadores do Laboratório de Energia do MIT (*Michigan Institute of Technology*) desenvolveram um protótipo de simulação de processos. Chamaram-no de Sistema Avançado de Engenharia de Processos - ASPEN (*Advanced System for Process Engineering*). Este sofisticado *software* pode ser usado em quase todos os

aspectos do processo de engenharia, desde a fase de projeto, análise de custos até a rentabilidade. Ele contém, em sua biblioteca, modelos para colunas de destilação, separadores, trocadores de calor, reatores, entre outros. Também podem ser criados outros modelos, através de sub-rotinas em Fortran ou planilhas do Excel, e adicionado à biblioteca do programa. O simulador tem um banco de dados contendo propriedades e parâmetros termodinâmicos e físicos. Durante o cálculo do processo, a falta de qualquer parâmetro pode ser estimada automaticamente por vários métodos de contribuição (MICHIGAN ENGINEERING, 2009)

O uso de simulador Aspen nos processos de engenharia química vem sendo cada vez mais constantes, devido a sua enorme gama de ferramentas, as quais permitem:

- ◆ Prever o comportamento de um processo;
- ◆ Projetar melhores instalações pilotos e/ou industriais;
- ◆ Analisar simultaneamente vários casos, variando valores de variáveis;
- ◆ Otimizar condições operacionais de instalações já existente ou novas.

Além de todas essas ferramentas, o Aspen nos permite realizar inúmeras tarefas no que diz respeito ao uso da simulação em processos de projeto, como:

- ◆ Previsão de propriedades com um grande conjunto de relações;
- ◆ Comparação de alternativas de projeto;
- ◆ Desenvolver balanços de massa e energia;
- ◆ Avaliar os custos;
- ◆ Otimizar as condições de operação;
- ◆ Dimensionar equipamentos;
- ◆ Avaliar rendimentos em condições diferentes de operação.

Desta maneira um simulador de processos consiste em:

- 1 - Definição da configuração de um diagrama de operações envolvendo:
Definição das operações unitárias do processo e sua seqüência;

Definição das correntes que fluem entre essas operações unitárias;

Seleção de um modelo que represente (simule) bem as operações unitárias.

2 - Especificações dos componentes químicos do processo que pode ser efetuado a partir de banco de dados do simulador ou ser dada pelo utilizador.

3 - Escolha de modelos termodinâmicos apropriados que representem as propriedades dos componentes puros e suas misturas.

4 - Especificação das correntes e das condições termodinâmicas das correntes.

5 - Especificação das condições operacionais das operações unitárias do diagrama de processos.

O Aspen é uma ferramenta de muita utilidade nos processos de engenharia, abrangendo inúmeras áreas como: petroquímica, processamento de gases, químicas, eletroquímicas, farmacêutica, sólidos, etc.

Levando em consideração todas essas vantagens do simulador, optou pela sua utilização na realização deste projeto.

2.4. REFERÊNCIAS GERAIS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP:
<http://www.anp.gov.br/petro/refino_editorial.asp> Acessado em 04/08/09 – 20:40
<http://www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp> Acessado em 05/08/09 – 10:41

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

BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W., Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., pp. S19-S24, 1996a.

BATISTELLA C.B. e MACIEL, M.R.W., Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.

BATISTELLA, C. B.; Wolf Maciel, M. R.; Maciel Filho, R. Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 1309-1315, 2000.

BATISTELLA, C. B., Moraes, E. B., Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M. R. Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2002.

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

BHANDARKAR, M., University of Rochester, Rochester, NY, 1988, Tese (Doutorado).

BODUSZYNSKI, M.M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400oF (760oC). *Energy & Fuels*, v. 1 (1), p. 1-11, 1987

BODUSZYNSKI, M.M., e ALTGELT, K.H. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. *Marcel Dekker, Inc.*, NY, 1994

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

CENTRO DE ESTUDOS DE PETRÓLEO – CEPETRO:
<http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/index_petroleo.html> Acessado em 03/08/09 – 19:56

CHEMTECH SERVICES, INC: <<http://www.chemtechservicesinc.com/short-path-distillation.html>> Acessado em 25/10/2008 – 21:45.

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* 70 47-53, 2005.

CVENGROS, J., MIKOV, M., LUTISAN, J., Modelling of Fractionation in a Molecular Evaporator With Divided Condenser, *Chemical Engineering and Processing*, v39, 191-199, 2000.

CVENGROS, J., POLLÁK, S., MIKOV, M., LUTISAN, J., Film Wiping in the Molecular Evaporator, *Chemical Engineering Journal*, v81, 9-14, 2001.

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

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

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

FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M. R. Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production. *Journal of the American Oil Chemists Society (JAOCS)*, v. 82, 2005.

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

GREENBERG, D. B. A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AIChE Journal*, v. 18, p. 269-276, 1972.

HÉRNANDEZ, J. A. B., Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo, Faculdade de Engenharia Química, FEQ /UNICAMP, 2009, Tese (Mestrado).

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

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

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

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

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

KAWALA, Z., DAKINIEWICZ, P., Influence of Evaporation Space Geometry on Rate of Distillation in High-Vacuum Evaporator, *Separation Science & Technology*, v37, 1877-1895, 2002.

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

LOPEZ, S. V., SOUZA, Jr. M. B., ARANDA, D. A. G., LIMA, E. L., CAMPOS, C. M. M., Modelagem por Redes Neurais de Um Processo Industrial de Coqueamento Retardado de Óleos Nacionais Pesados, *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás*, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

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

LUTISAN, J., MICOV, M., CVENGROS, J., The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation, *Separation Science & Technology*, v33, 83-96, 1998.

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

MACIEL FILHO, R., BATISTELA C. B., SBAITE, P., WINTER, A., VASCONCELOS C. J. G., WOLF MACIEL, M. R., GOMES A., MEDINA, L. C., KUNERT R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation an optimization. *Petroleum Science and Technology*, v. 24, p. 275-283, 2006.

MADHUSUDAN, K.R. High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, v. 43, p. 187-202, 1998.

MARTINS, P. F., Implantação das Metodologias de Caracterização e Estudo da Remoção de Ácidos Graxos Livres dos Destilados Desodorizados de Óleos Vegetais por Meio da Destilação Molecular, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005 Tese (Mestrado).

MICHIGAN

ENGINEERING:

<<http://www.engin.umich.edu/~cre/course/lectures/eight/aspenv10.2/resources/asasp.pdf>> acessado em 13/03/2009 - 09:23.

MORAES, E. B., BATISTELLA, C. B., ALVAREZ, M. E. T., MACIEL FILHO, R., MACIEL, M. R. W., Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v113, 689-711, 2004.

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

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

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

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

SATOU, M., ITOH, D., HATTORI, H., YOSHIDA, T. Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions. *Fuel*, v. 79, (3-4), p. 339-348, 2000.

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

SPEIGHT, J.G. *The Chemistry and Technology of petroleum*. Third edition, 1999.

UIC GmbH: <http://www.uic-gmbh.de/index.php?lang=en&goto=02_produktedienst&sel=verdampfer/kurzwdest&type=file> Acessado em 14/08/09 – 17:18.

WAUQUIER, J. P., El Refino del Petróleo; Petróleo Crudo Productos Petrolíferos Esquemas de Fabricación. Madrid, *Instituto Superior de la Energia (ISE)*,. 453p. 2005

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

XU, X., JACOBSEN, C., NIELSEN, N. S., HEINRICH, M. T., ZHOU, D., Purification and Deodorization of Structured Lipids by Short Path Distillation, *European Journal of Lipid Science and Technology*, v104, 745-755, 2002.

CAPÍTULO 3 – DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL TOOL FOR SIMULATING FALLING FILM MOLECULAR DESIGN

Publicado na série do livro Computer Aided Chemical Engineering, Vol 26, editora Elsevier: 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE19, 2009, Cracóvia.

DEVELOPMENT OF A COMPUTATIONAL TOOL FOR SIMULATING FALLING FILM MOLECULAR DESIGN

Evandro S. Mallmann, Caliane B. B. Costa, Maria Regina Wolf Maciel and Rubens Maciel Filho

School of Chemical Engineering, University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6066,
13083-970, Campinas – SP, Brazil, mallmanneq@feq.unicamp.br,
maciel@feq.unicamp.br

Abstract: In a previous work, a software named DISMOL was developed in order to simulate molecular distillation (MD). However, due to the restricted access to this tool, and to the importance of having a computational tool available for future investigations of operational policies in oil refinery, in the present work, it is proposed the development of a general procedure for this highly specific process in the commercial simulator Aspen Plus®. Since no single unit operation is available in the commercial simulator that can appropriately simulate a falling film distillator, the proposal, in a preliminary approach, makes use of a sequence of Flash vessels corrected with process efficiency, in order to accomplish the task of MD simulation. Experimental data of a binary system distilled in a falling film molecular distillator are used for the validation of the developed procedure. The results indicate the potential of the proposed procedure to represent a MD equipment for the system evaluated, making possible the study of different operational policies in conducting this high vacuum distillation operation for high-value products, such as the derived from oil refining.

Keywords: *Molecular Distillation, Aspen Plus® , Model Validation, Flash, Petroleum*

3.1. INTRODUCTION

The petroleum obtained in several reservoirs around the world is of heavy and ultra-heavy types, presenting high viscosities which make difficult its exploration (oil removal from submarine reservoirs) and also the refining operations for fuel and production of other derivatives. The refining processes currently in activity in refineries usually do not allow the heavy and ultra-heavy oil processing, so that they are mixed with light oils (of the Arab type) for their refining. In this context, an alternative to the initial heavy and ultra-heavy oil operation is the use of molecular distillation, a process conducted at high vacuum. Molecular distillation technology, also known as short-path distillation, is an operation for effective separation or purification of products of high molecular weight. It is a special vaporization operation at very low pressures and, consequently, relatively low temperatures, which make this operation also suitable for thermally sensitive products [1]. Besides that, no external component needs to be introduced into the system in order to perform the operation.

Previous experiments [2, 3-4] showed the viability of the molecular distillation (MD) operation also for heavy and ultra-heavy oil refining. Nevertheless, a deep knowledge of the process is required in order to obtain the desired product streams: small process variations may result in product streams with completely different characteristics [5]. A wide investigation for the development of operational policies that lead to high performance of the molecular distillation (MD) operation for oil refining is necessary. For this purpose, the development of simulators that allow an extensive study covering the possible operational ranges, that are functions of the characteristics of the oil, is very much welcome. In this context, it is interesting to develop a simulation tool based on commercial simulator since components data bank and facilities to integrate with other unit operation are available.

Basically, two pieces of equipment are available for MD operations: the falling film and the centrifugal ones. Rigorous modeling and simulation are necessary in order to establish the viability as well as the operational conditions so as to improve the final product yield and purity and to establish the process flexibility level.

Bearing all these in mind, the main objective of this work is the development of a simulator of a falling film MD piece of equipment in Aspen Plus® for heavy and ultra-heavy oil processing. The developed tool turns possible an evaluation of the process variables impact on process behavior and characteristics of obtained product streams (residue and distillate). As Aspen Plus® does not include a MD piece of equipment, it is necessary to choose, among the available unit operations, the one that better suits to the MD parameters. A sequence of Flash vessels coupled with process efficiency is selected to represent the process and experimental data are used to validate the model. This is a preliminary approach used to develop a MD simulation procedure in the Aspen simulator, since it is easier to start the procedure development with flash operation than use straight way the mass transfer models, as a rate base system.

3.2. METHODOLOGY, SIMULATION DEVELOPMENT AND RESULTS

Initially, data from the binary system Dibutyl phthalate – DBP (278.35 g/mol) and Dibutyl sebacate – DBS (314.14 g/mol) were used for MD process simulation [5]. This binary system was chosen due to its simplicity when compared to the petroleum (multicomponent system), to its high molecular weight and to the availability of published experimental data. Since Aspen Plus® does not possess a MD operation tool, a sequence of flash vessels, operating at equilibrium, were proposed to emulate the molecular distillation. As MD process is ruled by mass transfer rates [6] (non-equilibrium) [7], efficiency considerations must be done in the developed tool in order to fit the simulator outputs to the experimental data.

The idea to use a sequence of flashes corrected with process efficiency is a preliminary approach since relatively well established mass-transfer models could be used into Aspen environment to develop the simulator. However, the proposed approach has the advantage to be simpler and be dependent upon only the efficiency values rather than the uncertainties of the mass transfer models and the need to identify which could be the more suitable one. This is an important issue to develop the whole simulation methodology and, once it has been considered suitable, the next step should be the use of rate-based approach.

The parameters used for the efficiency and simulator validation were distillation mass ratio (distillate mass/inlet mass) and the molar compositions of distillate and residue. The operation temperature was the analyzed parameter, since it is the limiting factor for the great majority of MD applications [8].

3.3. SIMULATION DEVELOPMENT

In the simulations performed, 50 kg/h of an equimolar mixture were feed to the system, operated at 0.001 mmHg. For the MD operation, this process conditions lead to temperature operation of 95.85 °C and a distillation mass ratio of 21.2% (i.e., 21.2% of the mass feed to the falling film molecular distillation unit is obtained as distillate), with molar fraction of DBP equal to 0.775 in distillate and 0.429 in residue streams (DISMOL results). The MD simulation first built in Aspen Plus® is shown in Fig. 1, in which, three flash vessels are connected.

The condensed vapor streams obtained with the simulated process depicted in Fig. 1 have, together, a mass rate greater than that obtained with DISMOL simulation. Also, the molar fraction of DBP in “Distill” stream (Fig. 1) is higher than the real MD one (simulated with DISMOL).

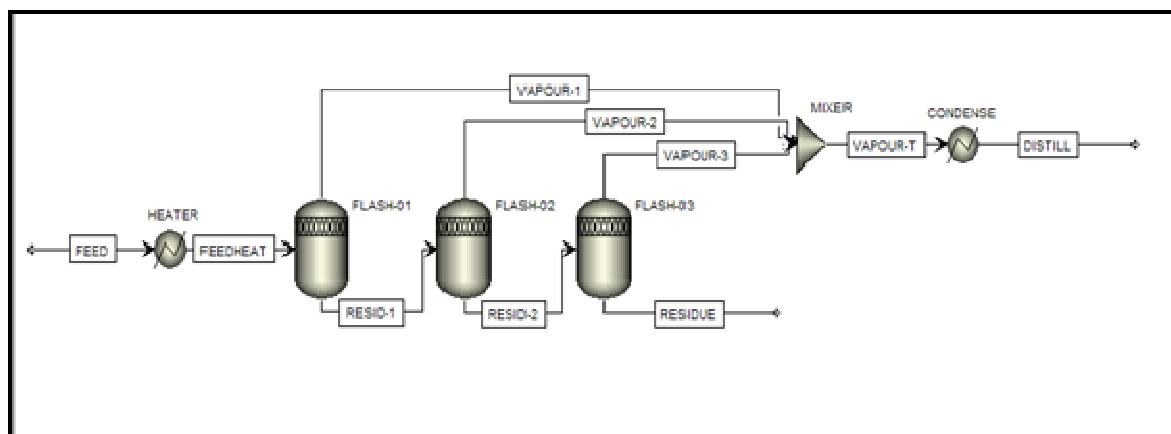


Figure 1. Sequence of flash vessels for DM process simulation in Aspen Plus® Environment.

Furthermore, the operation temperatures of each flash vessel (61.5 °C, 63.0 °C and 64 °C for FLASH-01, FLASH-02 and FLASH-03 respectively) were lower than the real MD temperature for the defined operation pressure. These results are presented in Table 1. The differences in simulation results are due to the fundamental differences with the two unit operations: while a MD process is governed by mass transfer limitations, an ideal flash vessel, as the ones illustrated in Fig. 1, is an equilibrium stage and with an efficiency of 100%.

Table 1. Simulation results for DISMOL and the developed Aspen Plus[®] tool.

	DISMOL	ASPEN PLUS[®]	
Distillation mass ratio	0.2120		0.2854
Distillate DBP molar fraction	0.7750		0.8700
Residue DBP molar fraction	0.4290		0.3420
Operation temperature (°C)	95.85	FLASH-01	61.50
		FLASH-02	63.00
		FLASH-03	64.00

The flash sequence leads to a better separation of components since it is an equilibrium operation. However, since MD process is a mass transfer ruled process, it is expected that just one flash vessel may be used (since the more number of flash vessels, the greater the distance of simulation results from non-equilibrium processes results) coupled to an adjusting equation, used to translate flash simulation results to MD process results. Therefore, the final MD tool built in Aspen Plus[®] processes just one flash vessel and an adjustment equation to take into consideration that a rate-based process is been emulated by an equilibrium approach.

3.3.1. Adjustment Of The Tool

Using just one flash vessel, with the selected operation pressure, operation temperature was manipulated in order to evaluate in which operation temperature a

distillation mass ratio equals to the one of a real MD process was obtained. Figs. 2 and 3 show the vapor (which emulates MD distillate) mole fractions and mass flows both for DBP and DBS as a function of temperature. Fig 2 represents the mass flow of the DBP and DBS components on the vapor stream as a function of flash temperature, while Fig. 3 shows the molar fraction variation of DBP and DBS on the vapor stream when the flash temperature is changed. From these Figures it is possible to observe that the better separation of system components occurs when flash temperature is 61.5°C . If the flash temperature gets higher, the DBS molar fraction increases and the DBP molar fraction decrease, lowering the vapor purity grade. The condenser turns into liquid all the vapor stream coming from the flash vessel. However, in order to obtain the same distillation mass ratio of the DISMOL (21.2 %), the flash equipment has to operate at temperature of 63.1°C . This temperature, nevertheless, results in a higher molar fraction of DBP in the distillate (0.875) and a lower molar fraction of DBP in the residue (0.329).

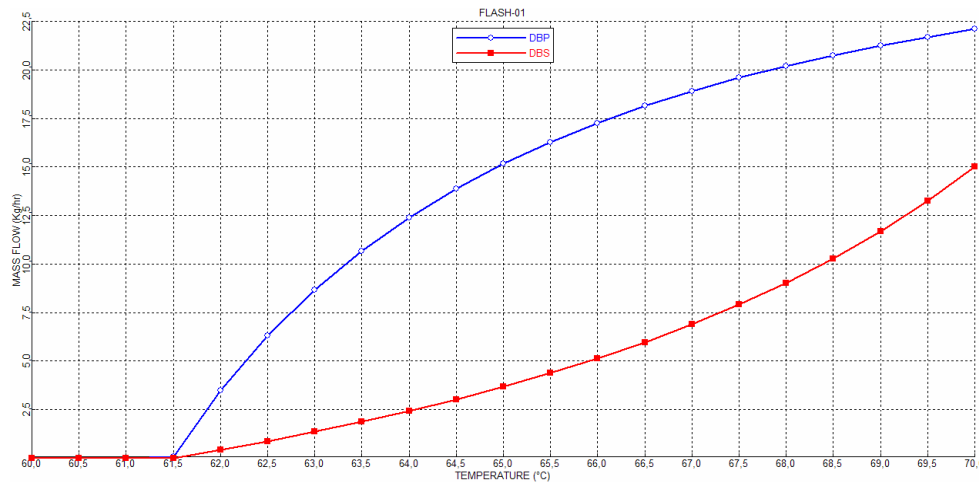


Figure 2. Mass flow of distilled stream as a function of flash vessel operation temperature.

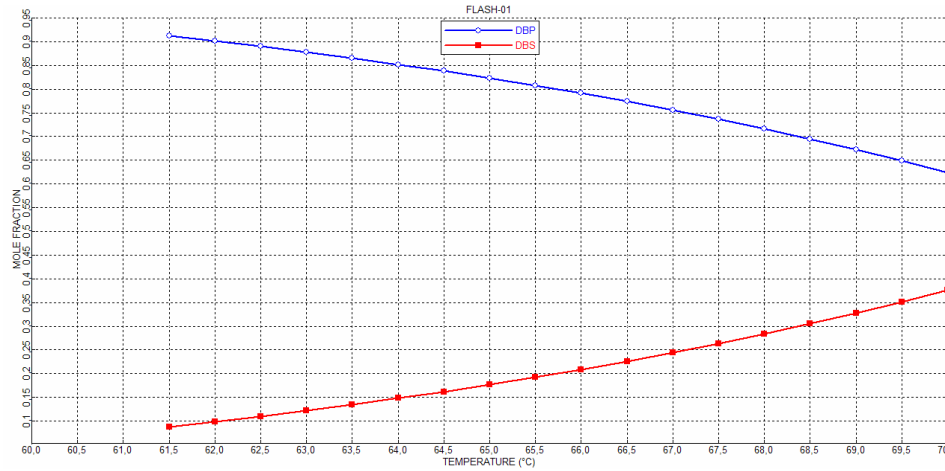


Figure 3. Mole fractions of distilled stream as a function of flash vessel operation temperature.

An adjusting equation, which quantifies an efficiency measurement, is then formulated in order to convert flash results into MD ones, that means to correct the fact that a rate-based process is represent by an equilibrium operation unit. This equation correlates the MD unit operation temperature (given by DISMOL) to the flash operation temperature, so as to provide the same emergent flows composition. The efficiency is calculated, then, dividing flash by DISMOL operation absolute temperatures (Kelvin scale), as depicted in Eq. (1).

$$\eta = \frac{T_{\text{flash}}(\text{K})}{T_{\text{DISMOL}}(\text{K})} = \frac{336,26}{369} = 0,91 = 91\% \quad (1)$$

The adjusted molar fraction is then calculated multiplying the efficiency factor ' η ' to the DBP molar fraction of flash exit vapor stream. The new (corrected) DBP molar fraction in residue is found by mass balance. Table 2 brings DISMOL results compared to the results generated by the developed tool (one flash vessel coupled to an efficiency factor calculated by Eq. (1)). In principle, the proposed procedure is general and may be used to any system including multicomponent ones.

Table 2. DISMOL and corrected simulated data (by Eq. 1) for the binary mixture molecular distillation.

	DISMOL	ASPEN PLUS®
Distillation mass ratio	0.2120	0.2120
Distillate DBP molar fraction	0.7750	0.7900
Residue DBP molar fraction	0.4290	0.4090

3.4. CONCLUSIONS

A new tool was developed with the software Aspen Plus® available unit operations to represent MD. As a preliminary approach it is proposed the use of flash operation corrected with process efficiency since MD is a mass transfer limited process. This tool simulates with a good prediction capability literature data for a binary system. The best tool structure was found with the use of one flash vessel coupled to an efficiency factor. The results generated with the developed tool indicated it can be applied to more complex systems, like heavy and ultra-heavy petroleum.

3.5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to FAPESP (2007/06833-3 and 2006/55177-9) for the financial support.

3.6. REFERENCES

- [1] A.T. Erciyas, H. Ishikawa, M. Inuzuka, S. Hiraoka, H. Mori and I. Yamada, I. Chem. E. Symposium Series, 1 (1987) A359

- [2] J. A. B. Hernández, L. Z. Linan, A. Jardin, M. R. W. Maciel, R. M. Filho and L. C. M. Oliveira, Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP2712_08 (2008)
- [3] E. R. L. Rocha, M. R. W. Maciel, R. M. Filho, C. B. Batistella and L. C. M. Oliveira, Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP2724_08 (2008)
- [4] R. S. Rocha, M. R. W. Maciel, R. M. Filho, C. B. Batistella and L. C. M. Oliveira, Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP2730_08 (2008)
- [5] C. B. Batistella and M. R. W. Maciel, Computers Chem. Engng., 20 (1996) S19.
- [6] J. Lutisan, J. Cvengros, M. Micoslav, Chemical Engineeering Journal, 85 (2002) 225
- [7] K.C.D. Hickman, A Review. Chem. Rev., 34 (1943) 51
- [8] J. Lutisan, J. Cvengros, M. Micoslav, Chemical Engineeering Journal, 78 (2000) 61

CAPÍTULO 4 – A NEW COMPUTATIONAL TOOL FOR FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATION PERFORMANCE PREDICTION

Publicado na série do livro Computer Aided Chemical Engineering, Vol 27, editora Elsevier: 10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE2009.-.2009, Salvador - Bahia

A NEW COMPUTATIONAL TOOL FOR FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATION PERFORMANCE PREDICTION

**Evandro S. Mallmann^a, Caliane B. B. Costa^a, Maria R. W. Maciel^a and Rubens
Maciel Filho^a**

*^aSchool of Chemical Engineering, University of Campinas, UNICAMP, P.O.Box 6066,
13083-970, Campinas – SP, Brazil, engqui.butia@gmail.com, maciel@feq.unicamp.br*

Abstract: In a previous work, a software named DISMOL, was developed in order to simulate molecular distillation. However, due to the restricted access to this tool and the easiness to make use of data bank and physical properties, in the present work, it is proposed the development of general procedure for this highly specific process in the commercial simulator Aspen Plus[®]. Since no single unit operation is available in the commercial simulator that can appropriately simulate a falling film molecular distillator (MD), the proposal, in a preliminary approach makes use of a sequence of flash vessels in order to accomplish the task of MD simulation. Experimental data of a binary system distilled in a MD are used for the validation of the developed tool. The results indicate the high potential of this tool in representing a MD equipment, making possible the evaluation of different operational policies in conducting this high vacuum distillation to achieve products with the desired quality and properties. The development of the proposed computational tool is an important step for the investigations of operational policies for MD application in oil refining since no industrial data of such equipment is available.

Keywords: *Process Model, Molecular Distillation, Aspen, Model Validation*

4.1. INTRODUCTION

The petroleum obtained from Brazilian reservoirs is of heavy and ultra-heavy types, presenting high viscosities that make difficult its exploration (oil removal from submarine reservoirs) as well as the refining operations for fuel and other derivatives production. The refining processes currently in activity in the Brazilian refineries do not allow the heavy and ultra-heavy oil processing, so that they are mixed with light oils (of the Arab type) for their processing. In fact this is usually the general strategy adopted worldwide to deal with such type of crude oil. This procedure leads to the dependence of Brazil on oil importation, as well as to the not complete valuation of the oil found in the country. In this context, an alternative to the initial heavy and ultra-heavy oil operation is the use of molecular distillation, a process conducted at high vacuum. Molecular distillation technology, also known as short-path distillation, is an operation for effective separation or purification of products of high molecular weight. It is a special vaporization operation at very low pressures and, consequently, relatively low temperatures, which make this operation also suitable for thermally sensitive products [1], and in particular for the oil refining, avoiding cracking and undesired reactions. Besides that, no external component needs to be introduced into the system in order to perform the operation that can be an advantage for cost reduction in further separation units and in the quality of final product.

Previous experiments [2, 3-4] showed the viability of the MD operation also for heavy and ultra-heavy oil refining. Nevertheless, a deep knowledge of the process is required in order to obtain the desired product streams: small process variations may result in product streams with completely different characteristics [5]. A wide investigation for the development of operational policies that lead to high performance of the molecular distillation (MD) operation for oil refining is necessary. In this context, it is interesting to develop a simulation tool based on commercial simulator since components data bank and facilities to integrate with other unit operation are available.

Bearing all these in mind, the main objective of this work is the development of a simulator of a falling film MD piece of equipment in Aspen Plus® for heavy and ultra-

heavy oil processing. The developed tool turns possible an evaluation of the process variables impact on process behavior and characteristics of obtained product streams (residue and distillate). As Aspen Plus[®] does not include a MD piece of equipment, it is necessary to choose, among the available unit operations, the one that better suits to the MD parameters. A sequence of flash vessels coupled with process efficiency is selected to represent the process and experimental data are used to validate the model.

4.2. METHODOLOGY, SIMULATOR DEVELOPMENT AND VALIDATION

In this investigation, data from the binary system Dibutyl phthalate – DBP (278.35 g/mol) and Dibutyl sebacate – DBS (314.14 g/mol) were used for MD process simulation [5]. This binary system was chosen due to its simplicity when compared to the petroleum (multicomponent system), to its high molecular weight and to the availability of published experimental data. Since Aspen Plus[®] does not possess a MD operation tool, a sequence of flash vessels, operating at equilibrium, were proposed to emulate the molecular distillation. As MD process is ruled by mass transfer rates [6] (non-equilibrium) [7], efficiency considerations must be done in the developed tool in order to fit the simulator outputs to the experimental data. The idea to use a sequence of flashes corrected with process efficiency is a preliminary approach since relatively well established mass-transfer models could be used into Aspen environment to develop the simulator. However, the proposed approach has the advantage to be simpler and be dependent upon only the efficiency values rather than the uncertainties of the mass transfer models. Additionally, to use mass-transfer approach is necessary to identify which could be the more suitable one. This is an important issue to develop the whole simulation methodology and, once it has been considered suitable, the next step should be the use of rate-based approach.

The parameters used for the efficiency and simulator validation were distillation mass ratio (distillate mass/inlet mass) and the molar compositions of distillate and residue, since such data are ready available. The operation temperature was the

analyzed parameter, since it is the limiting factor for the great majority of MD applications [8]. These parameters were chosen because independently of the equipment model they are always available and with good accuracy.

4.3. SIMULATOR DEVELOPMENT

In the simulations performed, 50 kg/h of an equimolar mixture were feed to the system, operated at 0.001 mmHg. For the MD operation, this process conditions lead to temperature operation of 95.85°C and a distillation mass ratio of 21.2% (i.e., 21.2% of the mass feed to the falling film molecular distillation unit is obtained as distillate), with molar fraction of DBP equal to 0.775 in distillate and 0.429 in residue streams (DISMOL results). The MD simulation first built in Aspen Plus® is shown in Fig. 1, in which, three flash vessels are connected.

The condensed vapor streams obtained with the simulated process depicted in Fig. 1 have, together, a mass rate greater than that obtained with DISMOL simulation. Also, the molar fraction of DBP in “Distill” stream (Fig. 1) is higher than the real MD one (simulated with DISMOL).

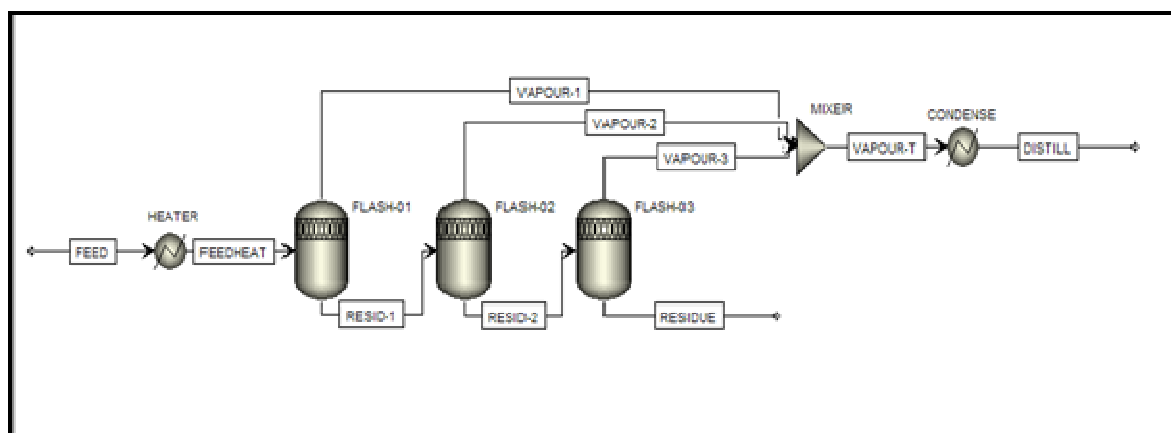


Figure 1. Sequence of flash vessels for DM process simulation in Aspen Plus® Environment.

Furthermore, the operation temperatures of each flash vessel (61.5 °C, 63.0 °C and 64 °C for FLASH-01, FLASH-02 and FLASH-03 respectively) were lower than the real MD temperature for the defined operation pressure. These results are presented in Table 1. The differences in simulation results are due to the fundamental differences with the two unit operations: while a MD process is governed by mass transfer limitations, an ideal flash vessel, as the ones illustrated in Fig. 1, is an equilibrium stage and with an efficiency of 100%.

Table 1. Simulation results for DISMOL and the developed Aspen Plus® tool.

	DISMOL	ASPEN PLUS®	
Distillation mass ratio	0.2120	0.2854	
Distillate DBP molar fraction	0.7750	0.8700	
Residue DBP molar fraction	0.4290	0.3420	
Operation temperature (°C)	95.85	FLASH-01	61.50
		FLASH-02	63.00
		FLASH-03	64.00

The flash sequence leads to a better separation of components since it is an equilibrium operation. However, since MD process is a mass transfer ruled process, it is expected that just one flash vessel may be used (since the more number of flash vessels, the greater the difference between simulation results from non-equilibrium processes results) coupled to an adjusting equation, used to translate flash simulation results to MD process results. Therefore, the final MD tool built in Aspen Plus® possesses just one flash vessel and an adjustment equation to take into consideration that a rate-based process is being emulated by an equilibrium approach.

4.3.1. Adjustment Tool

Using just one flash vessel, with the selected operation pressure, operation temperature was manipulated in order to evaluate in which operation temperature a

distillation mass ratio equals to the one of a real MD process can be obtained. Figs. 2 and 3 show the vapor (which emulates MD distillate) mole fractions and mass flows both for DBP and DBS as a function of temperature. Fig 2 represents the mass flow of the DBP and DBS components on the vapor stream as a function of flash temperature, while Fig. 3 depicts the molar fraction variation of DBP and DBS on the vapor stream when the flash temperature is changed. From these Figures it is possible to observe that the better separation of system components occurs when flash temperature is 61.5° C. If the flash temperature gets higher, the DBS molar fraction increases and the DBP molar fraction decrease, lowering the vapor purity grade. The condenser turns into liquid phase all the vapor stream coming from the flash vessel. However, in order to obtain the same distillation mass ratio of the DISMOL (21.2 %), the flash equipment has to operate at temperature of 63.1° C. This temperature, nevertheless, results in a higher molar fraction of DBP in the distillate (0.875) and a lower molar fraction of DBP in the residue (0.329).

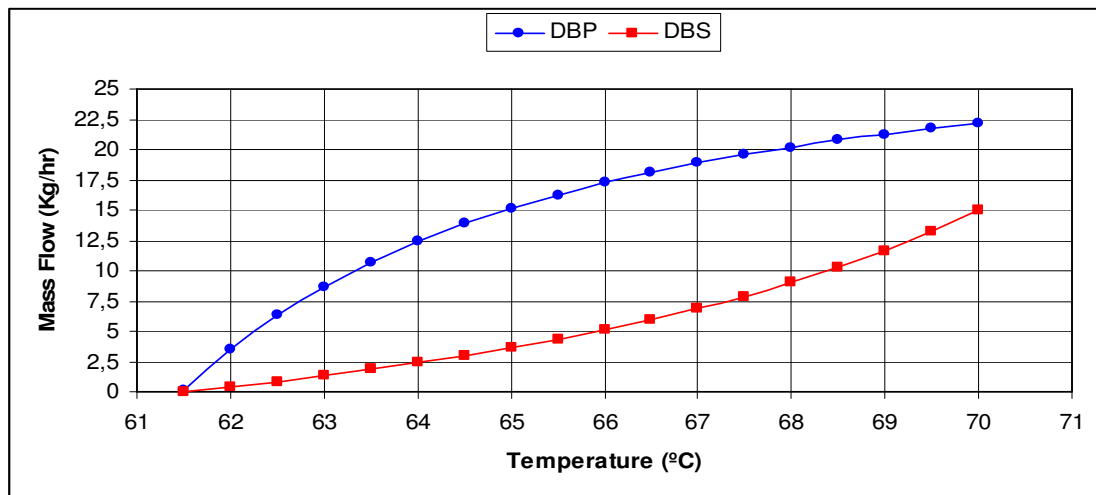


Figure 2. Mass flow of distilled stream as a function of flash vessel operation temperature.

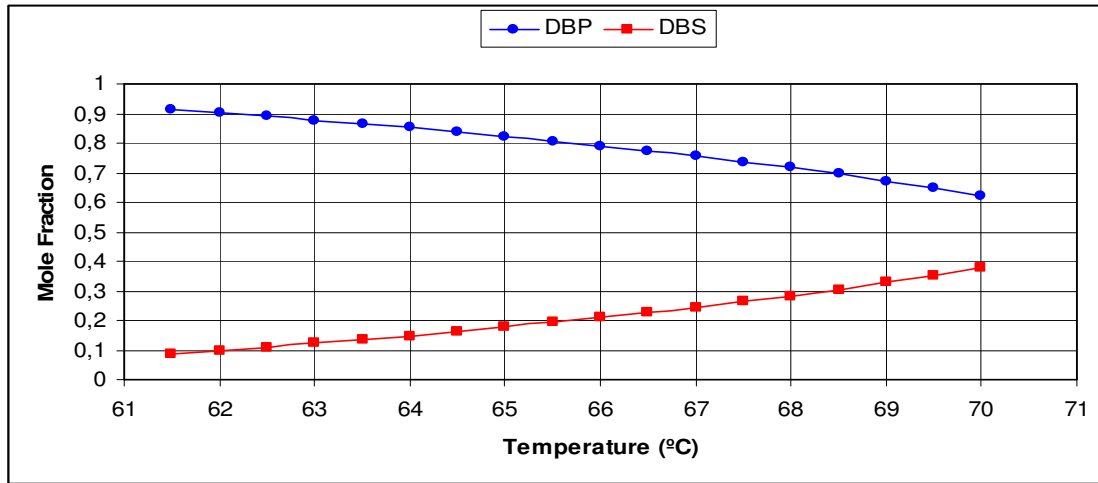


Figure 3. Mole fractions of distilled stream as a function of flash vessel operation temperature.

An adjusting equation, which quantifies an efficiency measurement, is then formulated in order to convert flash results into MD ones, that means to correct the fact that a rate-based process is represented by an equilibrium operation unit. This equation correlates the MD unit operation temperature (given by DISMOL) to the flash operation temperature, so as to provide the same emergent flows composition. The efficiency is calculated, then, dividing flash by DISMOL operation absolute temperatures (Kelvin scale), as depicted in Eq. (1).

$$\eta = \frac{T_{\text{flash}}(\text{K})}{T_{\text{DISMOL}}(\text{K})} = \frac{336,26}{369} = 0,91 = 91\% \quad (1)$$

The adjusted molar fraction is then calculated multiplying the efficiency factor ' η ' to the DBP molar fraction of flash exit vapor stream. The new (corrected) DBP molar fraction in residue is found by mass balance. Table 2 brings DISMOL results compared to the results generated by the developed tool (one flash vessel coupled to an efficiency factor calculated by Eq. (1)). In principle, the proposed procedure is general and may be used to any system including multicomponent ones.

Table 2. DISMOL and corrected simulated data (by Eq. 1) for the binary mixture MD.

	DISMOL	ASPEN PLUS®
Distillation mass ratio	0.2120	0.2120
Distillate DBP molar fraction	0.7750	0.7900
Residue DBP molar fraction	0.4290	0.4090

4.3.2. Heavy Petroleum Simulation

For the evaluation of the heavy oil behavior (multicomponent) in the flash system, the experimental data reported by Santos [9] was used, through the MD. The oil used is called 'Gama' petroleum (fantasy name), proceeding from residue at 420°C+. From the distillate and residue percent data produced in MD, the simulation of the flash system could be carried out, determining different operation temperatures for one system to another, as shown in the Table 3.

Table 3. Comparison between experimental data (MD) and the simulation data (Flash).

SANTOS (MD)			ASPEN PLUS® (FLASH)		
Temp.(°C)	Distill. (%)	Resid. (%)	Temp. (°C)	Distill. (%)	Resid. (%)
80	27.16	72.84	101	27.30	72.70
140	30.15	69.85	106	30.10	69.90
200	34.94	65.06	115	34.90	65.10
260	47.14	52.86	139	47.22	52.78
340	63.30	36.70	171	63.49	36.51

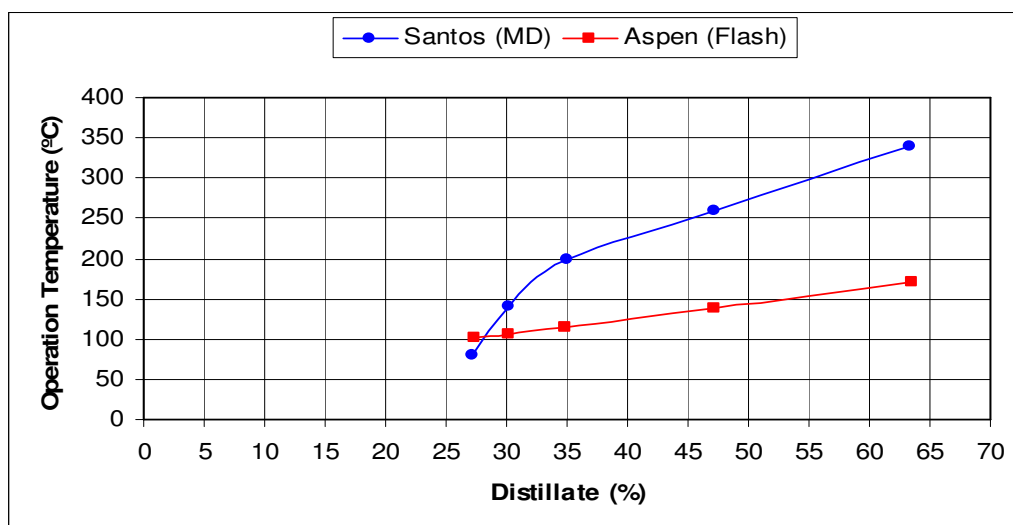


Figure 4. Behavior of the distillate and the residue percent as function of operation temperatures for MD and flash.

From the experimental values, studies and simulations was made for the behavior evaluation of the flash system operation temperature as function of the simulator response variables (distillate and residue percent), similar to the experimental percents.

The difference in the behavior of the curves showed in the Figure 4 is because the residence time in the MD system, which needs elevated temperatures to promote the lighter compounds separation. However, the flash needs a variation in the operation temperature lower than MD to produce practically equal distillation indexes.

4.4. CONCLUSIONS

A new tool was developed with the software Aspen Plus[®] available unit operations to represent MD. As a preliminary approach it is proposed the use of flash operation corrected with process efficiency since MD is a mass transfer limited process. This tool simulates with a good prediction capability literature data for a binary system. The best tool structure was found with the use of one flash vessel coupled to an efficiency factor.

The results generated with the developed tool indicated it can be applied to more complex systems, like heavy and ultra-heavy petroleum.

4.5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to FAPESP (2007/06833-3 and 2006/55177-9) for the financial support.

4.6. REFERENCES

- [1] A.T. Erciyas, H. Ishikawa, M. Inuzuka, S. Hiraoka, H. Mori and I. Yamada, I. Chem. E. Symposium Series, 1 (1987) A359
- [2] J. A. B. Hernández, L. Z. Linan, A. Jardin, M. R. W. Maciel, R. M. Filho and L. C. M. Oliveira, Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP2712_08 (2008)
- [3] E. R. L. Rocha, M. R. W. Maciel, R. M. Filho, C. B. Batistella and L. C. M. Oliveira, Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP2724_08 (2008)
- [4] R. S. Rocha, M. R. W. Maciel, R. M. Filho, C. B. Batistella and L. C. M. Oliveira, Rio Oil & Gás Expo and Conference, Rio de Janeiro, Brazil, IBP2730_08 (2008)
- [5] C. B. Batistella and M. R. W. Maciel, Computers Chem. Engng., 20 (1996) S19.
- [6] J. Lutisan, J. Cvengros, M. Micoslav, Chemical Engineering Journal, 85 (2002) 225
- [7] K.C.D. Hickman, A Review. Chem. Rev., 34 (1943) 51
- [8] J. Lutisan, J. Cvengros, M. Micoslav, Chemical Engineering Journal, 78 (2000) 61
- [9] P.S.D. Santos, *Sc. D. These*, Laboratory of Separation Process Development, School of Chemical Engineering, State University of Campinas, São Paulo, Brasil, 2005

CAPÍTULO 5 – SIMULATION, ANALYSIS AND EVALUATION OF DIFFERENT METHODS FOR PREDICTION OF PROPERTIES FOR MOLECULAR DISTILLATION PROCESS

Artigo a ser submetido em periódico internacional.

SIMULATION, ANALYSIS AND EVALUATION OF DIFFERENT METHODS FOR PREDICTION OF PROPERTIES FOR MOLECULAR DISTILLATION PROCESS

Evandro Stoffels Mallmann and Rubens Maciel Filho

*School of Chemical Engineering, University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6066,
13083-970, Campinas – SP, Brazil, mallmanneq@feq.unicamp.br,
maciel@feq.unicamp.br*

Abstract

In this paper, the development of simulation procedure and the evaluation of different methods for the prediction of properties and their impact on the results for molecular distillation process are present. A falling film molecular distillation (FFMD) process is considered and experimental data are used to validate the simulations. Commercial simulator Aspen Plus[®], which has facilities to implement different thermodynamic packages to perform the tasks, was used. A binary system, with compounds of high molecular weight, was studied in order to evaluate the best properties methods to be used in the simulator, and also to fully investigate what unit operation has the best performance to represent molecular distillation, since the Aspen software does not contain this process item. Simulator performance evaluation was made by comparing operating temperatures and compositions of product streams for different processes, and checking results reported in the literature. The development of the proposed computational tool is an important step for investigation of operating policies for the application of molecular distillation processes involving multicomponent mixtures such as those met in refining processes.

Keywords: Molecular Distillation, Aspen Plus[®], Simulator Performance, Binary System.

5.1. INTRODUCTION

Molecular distillation, also known as *short path distillation* is a non conventional separation process suitable for homogeneous mixtures containing heat-sensitive, high molecular weight (typically above 180 g/mol) and low volatility substances (Erciyes et al., 1987). This is a process that uses high vacuum in a range of pressure of 0.001 to 0.0001 mmHg, low temperatures and high evaporation rates (20-40 g/m²s) (Cvengros et al., 2000). The material passes a short period of exposure to operating temperature, minimizing losses by thermal decomposition. When compared to the temperatures used in conventional distillation processes, this process allows the use of brand operation temperatures to carry out the separation. With all these features and advantages, the development of a procedure that allow the investigation of the molecular distillation process behavior using the commercial process simulator as Aspen Plus[®] is welcome. Although the process has potential to be used in industrial scale, comercial softwares, including Aspen, do not have a tool that simulates the molecular distillation straight way. Bearing this in mind, it is necessary to evaluate and choose among the unit operations available, the one that best reproduces the parameters of molecular distillation.

Thus, the objective of this work, besides the development of simulation procedure and the evaluation of different methods for the prediction of properties and their impact on the results, is to analyze rates distillation between falling film molecular distillation (FFMD) and conventional processes, evaluate the operating temperatures required in each one to reach pre-determined rates values, and also the composition of product streams, for the same initial operation conditions. Thermodynamic methods were applied to compare the simulation results with data available in literature for a binary system of higher molecular weight and low volatility (Batistella, 1996; Batistella & Maciel, 1996).

5.2. FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATOR

The FFMD still has a cylindrical evaporator where the boiling liquid is spread in an easy heating thin layer. The gravity force promotes the formation of liquid film on the evaporator surface; rotatory devices called wipers are responsible for film distribution over entire evaporation area. In the center of the distiller is the condenser with easy cooling (Batistella et al., 2002; Cvengros et al., 2001). Figure 1 presents a design of a typical FFMD.

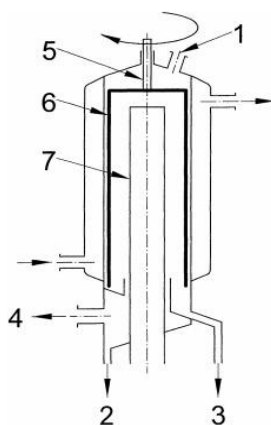


Figure 1. Scheme of a FFMD. 1 – feed, 2 – distillate stream, 3 – residue stream, 4 – vacuum source, 5 – wiper frame, 6 – wiper, 7 – condenser. Source: Cvengros et. al.(2001)

The feed is introduced at the top of the column, on a rotatory plate responsible for a uniform distribution of liquid on the evaporation surface. This process operates under high vacuum and provides the heat needed to vaporize part of the feed streams, the lighter molecules. The vapor molecules reach a clear path between evaporator and condenser surfaces, *i. e.*, the distance between these two parts is less than the mean free path of evaporated molecules. So, theoretically, there is no virtually return of vapor molecules to liquid phase due to collision between molecules (Batistella et al., 2000). So, molecular distillation is considered a non-equilibrium process (Hickman, 1943). However, in industrial plants, the distance between the evaporator and condenser

surfaces is greater than the mean free path of vapor molecules. In this case, the process is to be called *short course distillation* (Chen et al., 2005).

Two effluent streams results in the process; one consists of non volatilized material, called residue, and another formed by molecules that volatilized and then are condensed during the process, defined as distillate (Martins, 2005). The evaporator geometry, the condenser type, and the presence of a structure between the surfaces of evaporation and condensation are design variables that define its efficiency, since they are directly linked to yield of molecular distillation (Kawala & Dakiniewicz, 2002; Cvangros et al., 2000; Lutisan et al., 1998). Moreover, the process operating conditions, such as operating pressure, feed and condenser temperatures, among others, also affect the system efficiency.

5.3. METHODOLOGY AND PROCEDURE DEVELOPMENT FOR PROCESS SIMULATION

In this work, data of binary system dibutyl phthalate (DBP) + dibutyl sebacate (DBS) was used as case study for the procedure development of FFDM simulation through commercial Aspen simulator. These substances are often used as a test mixture for molecular distillation, because they are considered standard components for this process (Batistella et al., 2000). The choice of this system is also due to its simplicity compared to multicomponent systems. Since the intention is to develop a procedure for process simulation, a less complex system with suitable and reliable data should be preferred. There exists a considerable amount of data available for this mixture. Some properties of the system are listed in Table 1.

Table 1. DBP + DBS system properties.

Property	Symbol	Unit	DBP	DBS
Molecular weight	M	g/gmol	278,35	314,14
Boiling Point	T	K	613,15	617,15
Vapor Pressure	P ^{sat}	Pa	$0.13 \cdot 10^{(13.58 - 4450/T)}$	$0.13 \cdot 10^{(14.1 - 4850/T)}$

Fonte: Kawala (1974); Batistella, (1996); Aspen Tech., (2008).

Studies using the simulator Aspen Plus[®] to represent the FFMD for separation of the binary system DBP-DBS, are already available in the literature (Mallmann et al., 2009a,b), but only recently and more deep studies have to be carried out. In these works were proposed a procedure based on a sequence of flash vessels and a system using only one flash unit, both operating in equilibrium. The choice of flash vessels in sequence was made in order to maximize the amount of lighter component into distillate. However, as the number of flashes (equilibrium) used in the process increases, more the system moves away from the non-equilibrium that is characteristic of FFDM. As the molecular distillation process is governed by rates of mass transfer (non-equilibrium) (Hickman, 1943; Lutusan et al., 2002) efficiency concerns were made on the results presented to adjust the response of the simulator with reference data. Thus, the use of a sequence of flashes was a preliminar approach. On the other hand, the representation of the process composed of a flash with output data corrected by applying the efficiency degree, lead to a results very close to the results obtained from simulations carried out through a tailor made software and experimental data of FFMD process.

The approaches proposed by Mallmann (2009a,b) have the advantage of being simpler as well as dependent only on efficiency values than the uncertainties of mass transfer models. However, it is extremely important to know which models that suit the process operating characteristics in the simulator. So, the evaluation of different responses that the simulator provides for different properties methods was made. This study includes the analysis of the flash products characteristics, hence operating in equilibrium, and the data produced by similar simulation, but without specifying the model used, corrected only by the degree of efficiency (Mallmann, 2009a,b). It also includes the simulations by different models of a distillation column operating in non-equilibrium using the concept of rate-based model. Because they are distinct processes (different unit operations), distillation mass ratio was taken as the calculus basis. For flash vessel study case, distillation ratio was used as closest to the reference value. For the rate-based process, the distillation ratio should be exactly equal to the defined value. In all cases the operating temperature is the analyzed variable, because it is the operation limiting factor for most of applications in molecular distillation. The mole fractions of DBP on the distillate and residue streams were also analyzed.

5.3.1. Simulation Development

For future comparisons, the following process conditions were taken into account:

- feed flow of 50 kg/h of an equimolar mixture DBP – DBS;
- operating pressure of 0.001 mmHg.

These are the same conditions adopted by Batistella (1996), Batistella & Maciel (1996) and Mallmann (2009a,b) and, therefore, taken as a reference for this work. Batistella (1996) used operating temperatures of 369 K and distillation mass ratio of 21.2%, i. e., 0.2120 is the mass ratio between distillate and feed. The mole fractions of DBP are equal to 0.775 and 0.429 for distillate and residue, respectively. The process using the flash tool is primarily composed of a heat exchanger, for pre-heating the mixture that is feed into the system. It also has another heat exchanger into the distillate stream to condense the steam produced by the flash. For process involving distillation column, the simulator provides a column called “RadFrac”, which can work both in equilibrium or non-equilibrium (rate-based). The choice of this column is due the fact that it works in rate-based, once molecular distillation process is strictly non-equilibrium. A column with only 2 stages was adopted. In stage 1, the system feed is locating; in stage 2, the heating of the mixture occurs on the re-boiler. All vapor produced in the column is condensed in an external heat exchanger, without condensed reflux.

The traditional approach for distillation columns uses the concept of equilibrium or theoretical stages. This concept assumes that the vapor and liquid phases are in thermodynamic equilibrium. In practice, this balance only truly exists at the interfaces that separate two phases. Efficiencies are used to try to account for deviations from equilibrium, but these empirical factors are very limited and prediction methods are not reliable.

The rate-based distillation is based directly on mass and heat transfer rates of the process through a system of equations that represents the separation unit. In the Aspen Plus[®] library (Aspen Tech., 2008) is readily the Aspen Rate-Based Distillation and the rate-based mode of RadFrac which are sufficient to model the simultaneous mass and heat transfer rate phenomena, and accounts for the multicomponent interactions

between simultaneously diffusing species. For non-reacting systems, rate-based calculations include:

- Mass and heat balances around vapor and liquid phases;
- Mass and heat transfer rate models to determine interphase transfer rates;
- Vapor-liquid equilibrium relations applied at the interface;
- Correlations to estimate mass and heat transfer coefficients and interfacial areas;
- In systems with electrolytes, there are additional equations to enforce electronegativity conditions.

For rate-based simulations, it is necessary to solve much more equations for a given model than in equilibrium mode. Computing times are usually larger than for equilibrium mode for the same problems. An efficient, Newton-based simultaneous correction approach is used. Solution times increase with the square of the number of components.

As DBP + DBS system is a mixture of real compounds with nonpolar characteristics, the choice of the thermodynamic tool (equation, model and/or method) used in simulations were made by the diagram shown in Figure 2.

Analyzing the diagram, the possible methods that may be used are: PENG-ROB, RK-SOAVE; LK-PLOCK; PR-BM, RKS-BM and BK10. Therefore the methods employed on flash and radfrac simulations are:

- LK-PLOCK: based on the Lee-Kesler-Plöcker virial-type equation of state (Plöcker et al., 1978);
- PR-BM: uses Peng-Robinson equation of state (Peng & Robinson, 1976) with Boston-Mathias alpha function (Boston & Mathias, 1980);
- RKS-BM: uses the Redlich-Kwong-Soave equation of state (Soave, 1972) with Boston-Mathias alpha function;
- BK10: uses the Braun K-10, with K-value correlations (Aspen Tech., 2008). The correlations were development from the K10 charts for both real components and oil fractions. The real components include 70 hydrocarbons and light gases.

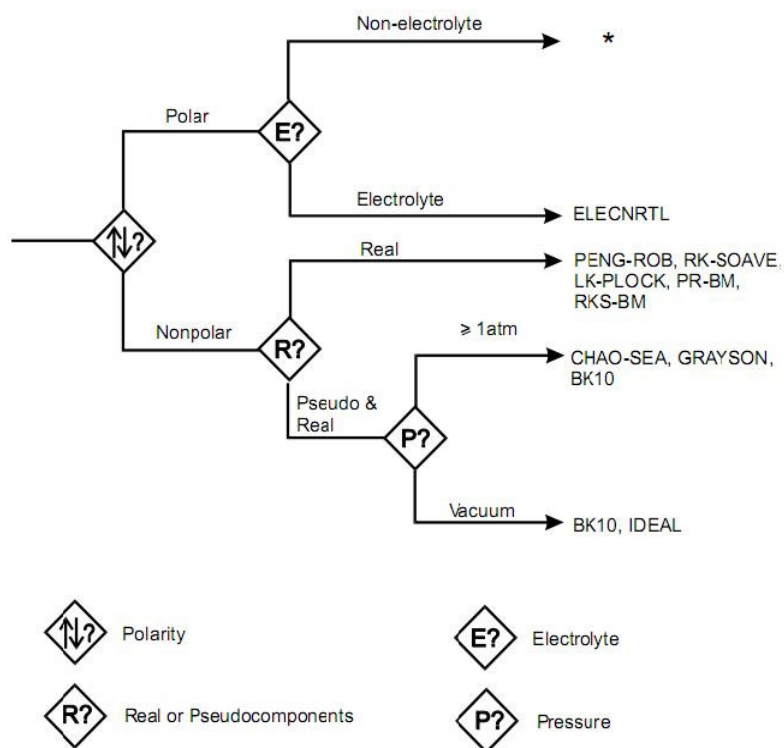


Figure 2. Methods for Methods of Properties (Aspen 12.1 - user guide).

The methods PENG-ROB (Peng-Robinson equation of state) and RK-SOAVE (Redlich-Kwong-Soave equation of state) were not considered in the simulations, because they are not suitable to the process operating conditions, since parameters of these methods are particularly fitted for systems that operate at high pressures and high temperatures. These equations need an additional information, to know the $\alpha(T)$ parameter of Boston-Mathias to represent the operation conditions adopted in FFMD. The first three methods are used for mixing non-polar or moderately polar substances and provide good results for all ranges of pressure and temperature. The BK10 method is applied for temperatures extending from 133 to 800 K, but also can be used up to 1100 K. It is employed in the low pressures (vacuum) and is commonly used in simulations with petroleum.

5.4. RESULTS AND DISCUSSION

The simulations developed in both flash and RadFrac column systems give quite similar results. However, in flash simulations, it was necessary to manipulate the flash vessel operating temperature to reach the distillation mass ratio as close as possible to the reference value, presented in Table 2 (Batistella, 1996; Batistella & Maciel, 1996; Mallmann et al., 2009a,b). The distillation mass ratios and the mole fractions of DBP in distillate and residue streams obtained in this work are also shown in this Table.

Table 2. Simulation results for DBP-DBS with Flash at 0.001 mmHg and flow feed 50 kg/h.

Simulation	Distillation Mass Ratio	DBP mole fraction		Temperat. (K)
		Distillate	Residue	
Batistella & Maciel (1996)	0.2120	0.7750	0.4290	369.00
Mallmann et. al. (2009a,b)	0.2120	0.7900	0.4090	336.25
LK-Plock	0.2054	0.7306	0.4381	339.75
PR-BM	0.1945	0.7162	0.4459	336.65
RKS-BM	0.2090	0.7463	0.4323	344.75
BK10	0.2167	0.6423	0.4690	327.80

The simulation results closer to that obtained by FFMD mathematical modeling is given by RKS-BM property method. With this property method, the results obtained for distillation mass ratio and DBP mole fractions in distillate and residue are the closest to the reference data. The variation of DBP mole fraction in distillate, related to the change in flash operating temperature, is shown in Figure 3, which was constructed according to flash sensitivity analysis for each property method. It is also verified the difference in FFMD temperature used by Batistella and Maciel (1996) and the flash operating temperatures of the different methods.

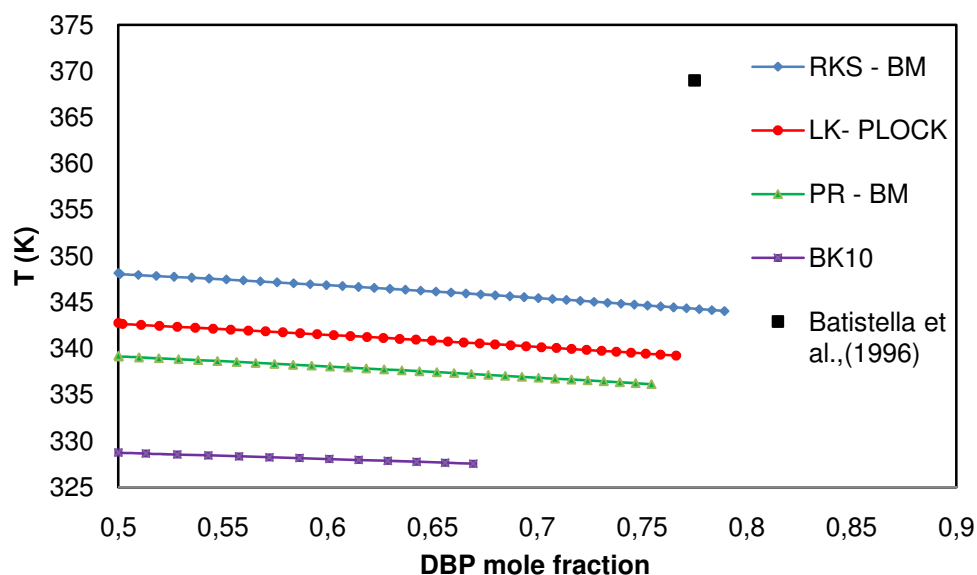


Figure 3. Mole fractions of distilled stream as a function of flash vessel operation temperature.

The LK-PLOCK property method does not produce good results for mixtures where the components have similar molecular weights and hence is not indicated for this case.

For BK10 property method, the best results are obtained with purely aliphatic or purely aromatic mixtures with normal boiling ranging from 450 to 700 K (Aspen Tech., 2008). It is generally employed for pseudocomponents in petroleum refining process.

PR-BM presents reasonable results for all pressure and temperature ranges, although in this case study, the simulation behavior given by this property method is less satisfactory than the predictions provided by the RKS-BM method.

It was observed that in all simulations, the operating temperature of the flash was less than the operating temperature of the FFMD and this is because the former is an equilibrium calculation procedure.

In RadFrac column simulations, a rate based operation method, a distillation mass ratio of 21.20% for all cases is kept constant. Besides the properties methods already mentioned, simulations considering the ideal system were also carried out. These simulations show results very close to those obtained by FFMD mathematical modeling (Batistella, 1996) for DBP mole fractions on distillate and residue streams, respectively.

Disregarding ideal system, the property method RKS-BM was again the best one and gave more satisfactory predictions results.

Table 3. Simulation results for DBP-DBS with RadFrac Column at 0.001 mmHg and flow feed 50 kg/h.

Simulation	DBP mole fraction		Temperatura (K)
	Distillate	Residue	
Batistella & Maciel (1996)	0.7750	0.4290	369.00
Mallmann et. al. (2009a,b)	0.7900	0.4090	336.25
LK-Plock	0.7399	0.4330	338.85
PR-BM	0.7273	0.4366	335.86
RKS-BM	0.7596	0.4272	343.57
BK10	0.6473	0.4595	327.45
Ideal	0.7718	0.4237	334.42

For comparison, the property methods applied in the RadFrac procedure was also used for an ideal system. It is interesting to note that DBP mole fractions determined are very closer to those obtained by Batistella and Maciel (1996). However, the temperatures are still lower. In fact, the same occurs for the others properties methods.

It is worthwhile mentioning that the intention of this work it is not the verification of the behavior of vapor phase in the different processes, or to find mathematical equations of evaporation to verify the similarity between the FFMD and systems proposed by simulator Rather the idea is to examine the proximity of simulation answers presented by different methods applied to the same process conditions (pressure and feed flow) without an specific simulator that usually is time consuming to be developed.

5.5. CONCLUSIONS

In this work was presented a possible procedure to predict the response of a molecular distillator through a commercial simulator. Whereas a FFMD mathematical modeling is available Batistella and Maciel (1996), no simulation work have been

presented in literature using commercial simulator for molecular distillation and the facilities to obtain predictions to this last approach are interesting since they are available and with a large set of thermodynamic models and property data bank.

The predictions obtained by commercial simulator, in general, presented showed good agreement in the separation of the mixture DBP-DBS when compared either to experimental data or FFMD mathematical modeling. When the property methods RKS – BM are used for both, flash system and RadFrac column, the DBP mole fractions in the product streams were very close to those reported in the experimental data and specific simulator (FFMD mathematical modeling). It is important to observe that the operating temperatures for the Flash and RadFrac column were below the temperature adopted for the FFMD by Batistella and Maciel (1996). This is explained mainly by the differences between the geometries of the flash and column in relation to FFMD. The results obtained can be considered excellent, for equilibrium process as well for non-equilibrium process, once the effluent compositions are similar.

5.6. ACKNOWLEDGEMENTS

The author are grateful to FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – process 2007/06833 – 3) for the financial support.

5.7. REFERENCES

- [1] Aspen Technology, Inc. Aspen Plus™ 12.1: Physical Property Methods and Models. USA, Cambridge: 2003.
- [2] Aspen Technology, Inc. Aspen Plus™ V7.0: Physical Property Methods. USA, Burlington: 2008.
- [3] Batistella, C. B. Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo. *Tese de Mestrado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.

- [4] Batistella, C. B.; Maciel, M. R. W. Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., pp. S19-S24, 1996.
- [5] Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R.; Maciel Filho, R. (2000). Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 1309-1315.
- [6] Batistella, C. B., Moraes, E. B., Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M. R. (2002a). Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*.
- [7] Boston, J. F.; Mathias, P. M. Phase equilibria in a third-generation process simulator. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries*, West Berlin, March 17-21, 1980; pp 823-849; DECHEMA: Frankfurt/Main, 1980.
- [8] 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* 70 (2005) 47-53.
- [9] Cvengros, J., Mikov, M., Lutisan, J., Modelling of Fractionation in a Molecular Evaporator with Divided Condenser, *Chemical Engineering and Processing* 39 (2000) 191-199.
- [10] Cvengros, J., Pollák, S., Mikov, M., Lutisan, J., Film Wiping in the Molecular Evaporator, *Chemical Engineering Journal* 81 (2001) 9-14.
- [11] Erciyes, A.T., Ishikawa, H., Inuzuka, M., Hiraoka, S., Mori, H. E Yamada, I., Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, v.1, A359-A371, 1987.
- [12] Hickman, K. C. D. High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev.*, v.34, p.51-106, 1943.

- [13] Kawala, Z. A Dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns. *International Chemical Engineering*, v. 14, p. 536-543, 1974.
- [14] Kawala, Z., Dakiniewicz, P., Influence of Evaporation Space Geometry on Rate of Distillation in High-Vacuum Evaporator, *Separation Science & Technology* 37 (2002) 1877-1895.
- [15] Lutisan, J., Micov, M., Cvengros, J., The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation, *Separation Science & Technology* 33 (1998) 83-96.
- [16] Lutisan, J., Cvengros, J., Micov, M. Heat and mass transfer in evaporating film of a molecular evaporator, *Chemical Engineering Journal*, v. 85, p. 225-234, 2002.
- [17] Mallmann, E. S.; Costa, C. B. B.; Maciel, M. R. W; Maciel Filho, R. Development of a Computational Tool for Simulating Falling Film Molecular Distillation, *Computer-Aided Chemical Engineering*, 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2009a, v. 26, p. 473-478.
- [18] Mallmann, E. S.; Costa, C. B. B.; Maciel, M. R. W.; Maciel Filho, R. A New Computational Tool for Falling Film Molecular Distillation Performance Prediction. 10th International Symposium on Process Systems Engineering - PSE2009, 2009b, Salvador - BA.
- [19] Martins, P. F., Implantação das Metodologias de Caracterização e Estudo da Remoção de Ácidos Graxos Livres dos Destilados Desodorizados de Óleos Vegetais por Meio da Destilação Molecular. Thesis (Master Degree in Chemical Engineering) – School of Chemical Engineering, State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.
- [20] Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 15(1), pp 59-64, 1976.
- [21] Plöcker U.; Knapp, H.; Prausnitz, J. M. Calculation of High-pressure Vapor-Liquid Equilibria from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 3, pp 324-332, 1978.
- [22] Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 27, pp 1197-, 1972.

CAPÍTULO 6 - SIMULATION OF MOLECULAR DISTILLATION PROCESS FOR HEAVY PETROLEUM FRACTIONS

Artigo a ser submetido em periódico internacional.

SIMULATION OF MOLECULAR DISTILLATION PROCESS FOR HEAVY PETROLEUM FRACTIONS

Evandro Stoffels Mallmann and Rubens Maciel Filho

*School of Chemical Engineering, University of Campinas, UNICAMP, P.O. Box 6066,
13083-970, Campinas – SP, Brazil, mallmanneq@feq.unicamp.br,
maciel@feq.unicamp.br*

Abstract

Molecular Distillation (MD) is a process that holds great potential for the characterization of heavy oils and an important requirement is the choice of the properly operating conditions. The quicker and cheaper way to find out suitable conditions for different types of oils is through process simulation. Bearing this in mind, in this work is proposed and discussed a procedure to simulate the MD process. The simulation are developed and validated with Falling Film Molecular Distillation process (FFMD) experimental data produced with Brazilian oil. For this, a commercial simulator Aspen Plus[®] V7.0 which has thermodynamic packages with facilities for this task was used. For the simulation development extensive investigations of which are the suitable unit operations to represent the MD process was carried out since the software does not present this kind of process. A set of Flash vessel and a distillation column called RadFrac seemed to be very suitable to represent the process and the performance evaluation process was done comparing the operating temperatures and compositions of the streams with experimental data. Since oil is a multicomponent complex mixture, it is evaluated mainly in terms of its True Boiling Point (TBP).

Keywords: Molecular Distillation, Aspen Plus[®], Simulator Performance, Heavy Petroleum, True Boiling Point.

6.1. INTRODUCTION

The use of True Boiling Point (TBP) is a common practice for analysis of distillation and it is very useful for refining operations. Using the TBP distillation curve, it is possible to evaluate the performance of the products obtained in refineries, to establish operational strategies and to carry out process optimization. Consequently, the evaluation of TBP distillation has contributed to science and technology of petroleum and for the development oil characterization procedures. The determination of TBP is well established for heavy fractions of oil reaching the TBP to 565 °C through the ASTM D2892 and D5236 (American Society for Testing and Materials). However, for heavy fractions of oil and higher temperatures, there was not a well established method. On the other hand, studies have shown that it is possible to extend the TBP curve through the process of Molecular Distillation (MD), with a very good accuracy. Thus, instead of methods and correlations based on ASTM methods a correlation called FRAMOL developed by SBAITE *et al.* (2006) make possible the extension of the TBP curve.

MD also known as 'short path distillation' is a non conventional separation process suitable for homogeneous mixtures containing heat-sensitive, high molecular weight (typically above 180 g/mol) and low volatility substances (Erciyes *et al.*, 1987). This is a process that uses high vacuum in a range of pressure of 0.001 to 0.0001 mmHg, low temperatures and high evaporation rates (20-40 g/m²s) (Cvengros *et al.*, 2000). The material experiments a short period of exposure to operating temperature, minimizing losses by thermal decomposition. When compared to the temperatures used in conventional distillation processes (atmospheric pressures), this process allow the use of brand operation temperatures to carry out the separation.

Since heavy petroleum fractions have high molecular weight and are easily cracked, the MD process is a suitable approach to be used for petroleum characterization (Maciel Filho *et al.*, 2006).

MD is a multivariable processes and, so, in order to obtain high performance operation, it is important to define operating strategies focused on the product desired characteristics identifying the effect of each process variable. This can be done

experimentally but it is expensive and time consuming. On the other hand, process simulation may be very useful to explore and to define process operating ranges and to help in the operational policy. The simulation may be carried through commercial process simulation. This is interesting since thermo physical data bank and a large number of unit operations are usually available. This is the case of the Aspen Plus® that will be used in the work in the version V7.0.

As the MD process is not yet used in large industrial scale and is relatively less studied than conventional separation processes as distillation columns, the software does not have a specific tool that simulates the MD straight way. Therefore, it is necessary to evaluate and choose among the unit operations available, those ones that are able to reproduce the main MD features. After an extensive study a Flash vessel and one kind of column called RadFrac was selected. The RadFrac column operates both in equilibrium and in the non-equilibrium (Rate-Based) fashion. The Flash vessel operates only in equilibrium

Bearing this in mind, the objectives of this work are to analyze rates distillation between FFMD and conventional processes, evaluating the operating temperatures required in each one to reach pre-determined rates values, and also the composition of product streams, for the same initial operation conditions. Experimental data were used for simulation development procedure as well as for MD process simulation validation.

6.2. FALLING FILM MOLECULAR DISTILLATION (FFMD)

The FFMD has a cylindrical evaporator where the boiling liquid is spread in an easy heating thin layer. The force of gravity promotes the formation of liquid film on the surface of the evaporator; “agitators” are responsible for film distribution over entire evaporation area. In the center of the distiller is the condenser with efficient cooling (Batistella et al., 2002; Cvengros et al., 2001). Figure 1 presents a schematic of a FFMD:

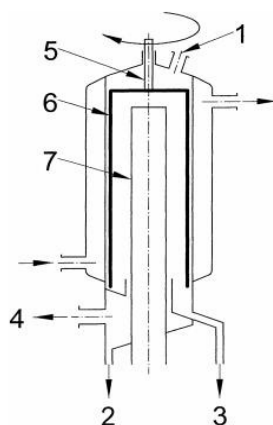


Figure 1. Scheme of a FFMD. 1 – feed, 2 – distillate stream, 3 – residue stream, 4 – vacuum source, 5 – wiper frame, 6 – wiper, 7 – condenser. Source: Cvengros et. al.(2001).

The feed is introduced at the top of the column, on a rotatory plate responsible for a uniform distribution of liquid on the evaporation surface. This process operates under high vacuum and provides the heat needed to vaporize part of the molecules of the feed. The vapor molecules reach a clear path between evaporator and condenser surfaces, *i. e.*, the distance between these two parts is less than the mean free path of evaporated molecules. So, theoretically there is no virtually return of vapor molecules to liquid phase due to collision between molecules (Batistella et al., 2000). So, molecular distillation is considered a non-equilibrium process (Hickman, 1943).

Two effluent streams are obtained in the process, one consists of non volatilized material, called residue, and another formed by molecules that volatilized and then condensed during the process, called distillate (Martins, 2005). The evaporator geometry, the condenser type, and the presence of a structure between the surfaces of evaporation and condensation are design variables that define its efficiency, since they are directly linked to yield of MD (Kawala & Dakiniewicz, 2002; Cvengros et al., 2000; Lutisan et al., 1998). Moreover, the process operating conditions, such as operating pressure, feed and condenser temperatures, among others, also affect the system efficiency. The final temperature is a limitation of the equipment.

It is important to know some technical information about the FFMD unit used: the size is approximately 2x2x1 m, the feed flow rate capacity is 0.3 to 1.5 kg/h, the

evaporator area is 0.048 m², the evaporator diameter is 10 cm, the high of the evaporator is 23 cm, the evaporator temperature ranged from 70 to 350 °C, the condenser area is 0.065 m², the condenser temperature ranged from -20 to 120 °C, the feed temperature ranged from 40 to 200 °C, the residue temperature of exit ranged from 50 to 300 °C.

6.3. METHODOLOGY AND SIMULATIONS DEVELOPMENT

To perform the simulations were adopted data produced experimentally by Santos (2005). The Molecular Distiller used was Falling Film KDL5 Unit (UIC-GmbH).

The experimental operating conditions are the same used in simulations and are:

Pressure: 0.001 mmHg;

Feed flow rate: 0.5 kg/h;

Feed flow temperature: 130 °C.

The atmospheric residue Gama 420°C+ (fictitious name) was used. The term atmospheric residue describes the material at the bottom of the atmospheric distillation tower which has an atmospheric equivalent boiling point (AEBP) above 380°C (Madhusudan, 1998).

For the simulations were used heavy oils with different °API (8,10 and 12). However, it was found that the results were very similar with insignificant variation in the responses of the process. So, it was decided that only the 10°API oil would showed.

6.3.1. Methodology to the Development of the FRAMOL Correlation

The distillate and residue fractions were obtained from molecular distiller and temperature values were converted to atmospheric equivalent temperature (AET) through FRAMOL correlation (Sbaite et al., 2006). It is robust, of easy use and applied to heavy oil.

The methodology used is based on two procedures, data training and simulated distillation, which allow to convert the data from MD process to AET. Furthermore, it

allows extending the True Boiling Point (TBP) curve. Figure 2 shows the procedure for the development of the correlation.

The data obtained through the molecular distillation process, represented in Figure 2 as “Molecular Distillation Points” are correlated in such way that they compose the TBP curve obtained by ASTM, represented in the Figure as “Extension of the TBP curve”.

Atmospheric residues 420°C+ were distilled in the FFMD. From 420°C to 540°C, the temperatures obtained from the experiments are easily converted to AET using the conventional ASTM. This step constitutes the so called “Training range of the correlation”.

For cuts of 540°C+, the following procedure was carried out: it was verified in which temperature the evaporation started in the molecular distiller. This temperature represents the correspondent value of the AET. This is the first point of the extended curve. The other points of this extended curve were obtained through the use of simulated distillation (SIMDIS) technique, considering the distillate stream.

The FRAMOL correlation was developed to values above 565°C, but here was applied to Gama residue 420°C+ to prove the efficacy when compared to the TBP curve in the range already known (between 420 and 540°C).

So, following the procedure described above, FRAMOL correlation was development:

$$AET = 456.4 + 0.1677T_{MD} + 1.64 \times 10^{-4}T_{MD}^2 + 4.13 \times 10^{-6}T_{MD}^3 \quad (1)$$

Were:

AET = Atmospheric Equivalent Temperature, °C.

T_{MD} = Molecular Distillation Operating Temperature, °C.

In this case, five distillate and residue fractions were produced through MD, namely 80°C, 140°C, 200°C, 260°C and 340°C molecular distillation temperatures that corresponds to 473°C, 494°C, 530°C, 583°C and 695°C, respectively (converted values

of molecular distillation temperature to TBP through FRAMOL correlation (Sbaite *et al*, 2006)).

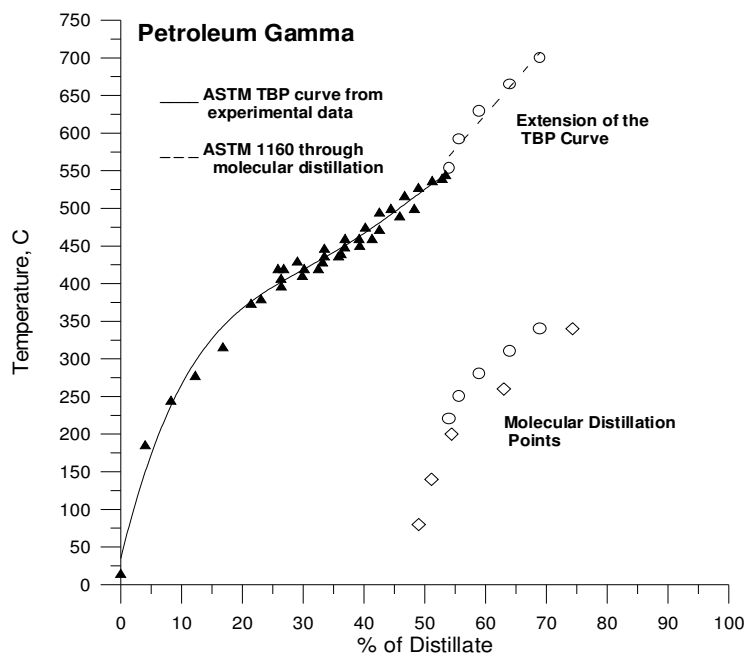


Figure 2. ASTM, new correlation and extended TBP curves. Source: Sbaite, 2006.

The new method to extend the TBP curve using FRAMOL correlation allows improvement between 10-20 % of distillate accumulated and it is of great importance for the optimization of refining processes, product performance evaluation and environmental issues.

Through the experimental data obtained by Santos (2005) it was possible to simulate the MD process using ASPEN commercial simulator with Flash vessel and RadFrac Column as unit operations.

6.3.2. Flash Vessel and Radfrac Column

This study includes the analysis of Flash system product features, operating in equilibrium. It also includes the simulations by different models of a distillation column operating in non-equilibrium, Rate-Based mode. Because they are distinct processes (different unit operations), percentages of distillate were taken as the calculus basis.

For Flash vessel study case, percentages of distillate were used as closest to the reference value.

For the Rate-Based process, the distillation rate should be exactly equal to the default value. In all cases the operating temperature is the analyzed variable, because it is the operation limiting factor for most of applications in molecular distillation.

For process involving distillation column, the simulator provides a column called “RadFrac”, which can work both in equilibrium or non-equilibrium (Rate-Based). The choice of this column is due the fact that it works in Rate-Based, once molecular distillation process is strictly non-equilibrium. A column with only 2 stages was adopted. In stage 1, the system feed is locating; in stage 2, the heating of the mixture occurs on the re-boiler. All vapor produced in the column is condensed in an external heat exchanger, without condensed reflux.

The traditional approach for distillation columns uses the concept of equilibrium or theoretical stages. This concept assumes that the vapor and liquid phases are in thermodynamic equilibrium. In practice, this balance only truly exists at the interfaces that separate two phases. Efficiencies are used to try to account for deviations from equilibrium, but these empirical factors are very limited and prediction methods are not reliable. On order with Aspen Plus[®] library (Aspen Tech., 2008), the Rate-Based distillation is based directly on mass and heat transfer rates in the process through a system of equations that represents the separation unit. Aspen Rate-Based Distillation, the Rate-Based mode of RadFrac, models the simultaneous mass and heat transfer rate phenomena, and accounts for the multicomponent interactions between simultaneously diffusing species. For non-reacting systems, Rate-Based calculations include:

- Mass and heat balances around vapor and liquid phases;
- Mass and heat transfer rate models to determine interphase transfer rates;
- Vapor-liquid equilibrium relations applied at the interface;
- Correlations to estimate mass and heat transfer coefficients and interfacial areas;
- In systems with electrolytes, there are additional equations to enforce electronegativity conditions.

For Rate-Based simulations, the software must solve many more equations for a given model than in equilibrium mode. Computing times are greater than for equilibrium mode for the same problems. An efficient, Newton-based simultaneous correction approach is used. Solution times increase with the square of the number of components.”

For the development of simulation was chosen the primary method BK-10 as suitable for both atmospheric distillation and vacuum distillation. To justify the choice, we can mention the full scope of application of this method, which is suitable for vacuum operation, as required by the conditions of the process being studied and is commonly used in simulations involving the use of oil. The method of property BK-10 uses the correlation of partition coefficient K-10 to the liquid phase and ideal gas model for the vapor phase.

For BK10 property method, the best results are obtained with purely aliphatic or purely aromatic mixtures with normal boiling ranging from 450 to 700 K (Aspen Tech., 2008). It is generally employed for pseudocomponents in petroleum refining process.

For the development of simulations using Flash and column RadFrac, we opted for the use of extern condenser in both cases. This configuration was used to that did not happen the return of condensate, as occurs in the FFMD. The column operates with only 2 stages.

6.3.3. Implementation of the Characterization Curve of “Gama” Petroleum in the Simulation Environment

For implementation of the characterization curve of petroleum “Gama” in a simulated environment, it was used the process simulator Aspen Plus® V7.0. The simulator has a pre-setting selection of units for presentation of results, and a pre-selection of components and methods of numerical calculations, specific to various processes. Such pre-configuration are known as "Templates", and the choice is available when you run a new simulation. For all simulations presented in this paper

was chosen the use of a specific template for petrochemical processes, referred to as "petroleum with metric units".

For implementation of petroleum and the characterization of the same, we use the simulation mode "assay data analysis". Once entered the data of oil that you want to work in software and after run the simulation we have the characterized oil, with pseudocomponents and properties for use in processes.

The calculation of properties of a fluid such as petroleum (oil) and its derivatives cannot be performed for each component. Based on parameters such as molecular weight, critical temperature and acentric factor for complex mixtures such as oil are defined so-called pseudocomponents. These pseudocomponents include, in fact, a number of compounds with boiling points in a small temperature range.

The selection of pseudocomponents was made considering the need to represent the behavior of the mixture in relation to data availability. A reasonable procedure is to define how many cuts, or products, determinate oil will be fractionated. According to the cuts, the pseudocomponents are defined within it, trying to get through them a good representation of the cut in question.

For petroleum fractions were estimated the Pseudocritical Temperature and pressure of mixture, along with molecular weight and Acentricity factor with correlations involving boiling point and average ° API.

Thus, it was made the integration of the TBP curve (input data - see Figure 2) in the process simulator to see how the software makes the distribution of cuts, which can be found in Figure 3. So, it was possible to verify that the cuts distribution curve (simulator processes autocuts) follows the trend of oil TBP curve "Gama", without show a significant change.

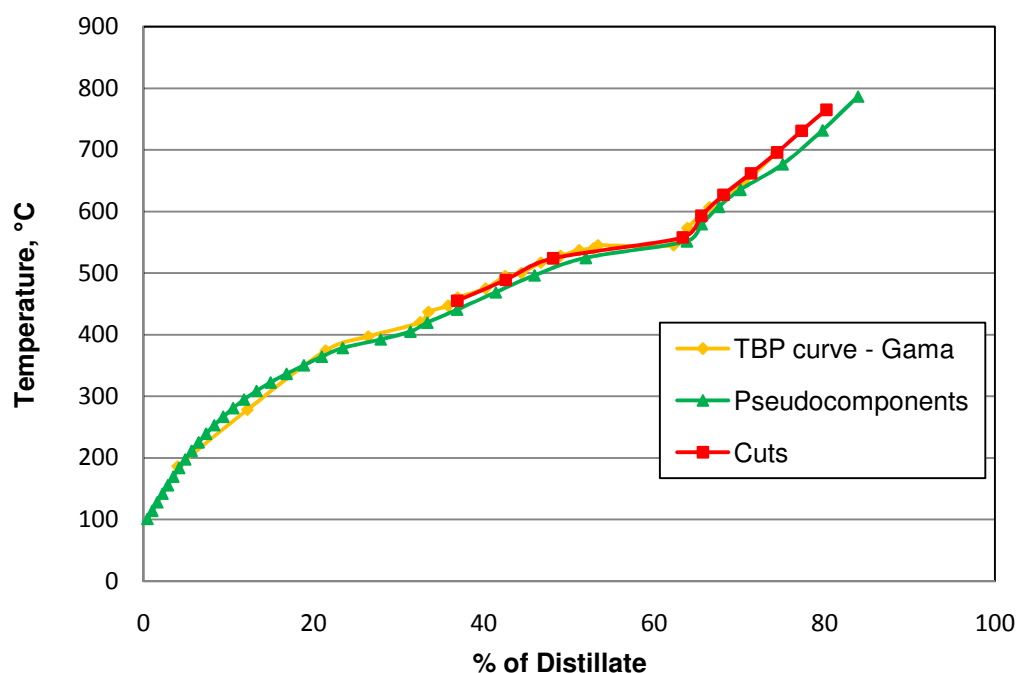


Figure 3. TBP curve of “Gama” petroleum, Pseudocomponents curve and their cuts.

As the oil used for simulation is the residue of atmospheric distillation process (420 °C+), to facilitate the analysis of the process developed in the system RadFrac was made a reduction of the number of cuts. Thus, it was determined the partition curve in just 10 cuts (red curve in Figure 3), from the temperature of 420 °C.

6.4. RESULTS AND DISCUSSION

For the evaluation of the heavy oil behavior (multicomponent) in the Flash system and RadFrac column (Rate-Based mode and equilibrium), the experimental data reported by Santos (2005) was used, through the FFMD. From distillate and residue percentage data produced in FFMD, the simulation of the Flash system could be carried out, determining different operation temperatures for one system to another, as shown in the Table 1.

Table 1. Behavior of the percentage of distillate and residue stream as function of operation temperatures for FFMD and Flash.

FFMD			ASPEN PLUS® (FLASH)		
Temp.(°C)	Distill. (%)	Resid. (%)	Temp. (°C)	Distill. (%)	Resid. (%)
80	27.16	72.84	101	27.30	72.70
140	30.15	69.85	106	30.10	69.90
200	34.94	65.06	115	34.90	65.10
260	47.14	52.86	139	47.22	52.78
340	63.30	36.70	171	63.49	36.51

From the experimental values, studies and simulations were made for the behavior evaluation of the Flash system operation temperature as function of the simulator response variables (distillate and residue percentage), similar to the experimental percentages, as shown in Figure 4.

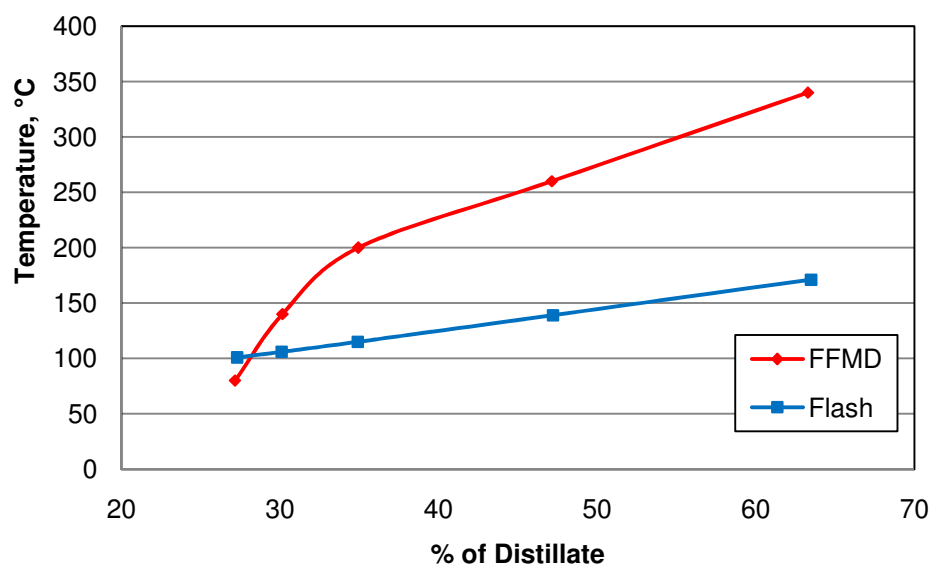


Figure 4. Comparison between experimental data (FFMD) and the simulation data (Flash).

In the simulations performed using the Flash vessel, it was possible to obtain a very good extraction, with percentages of distillate nearly equal those obtained by

FFMD. However, for the purposes of validation and comparison, the operating temperatures of the Flash system were lower than the temperatures used in FFMD, except for the first point. Analyzing the graphic in terms of energy loss, it can be said that the process carried out in the simulation with Flash vessel requires a lesser amount of thermal energy to accomplish the separation and this can be considered a great advantage.

For simulations carried out with column RadFrac, the analysis of the system behavior was made by comparing the operating temperatures of FFMD, temperatures of liquid-vapor interface within the column (region of non-equilibrium) and the temperature of the vapor phase. Although with the column operating in equilibrium, the variable analyzed was the operating temperature of the column, as can be given in Table 2.

Table 2. Comparison between experimental data (FFMD) and the simulation data (RadFrac Column at 0.001 mmHg and flow feed 0.5 kg/h).

FFMD		RADFRAC	
% of Distillate	T _{FFMD}	T _{INTERFACE}	T _{VAPOR}
27,16	80	130,02	130,02
30,15	140	130,12	130,22
34,94	200	135,46	138,38
47,14	260	153,57	164,6
63,3	340	179,44	205,44

The reason for the differences between Flash and RadFrac simulation is that while for the first case the manipulated variable is the operating temperature of the system the RadFrac column makes use of the distillation rate as the manipulated, *i.e.*, the variables of handling and response are reversed in both cases.

As well as the Flash vessel, it is possible to note that in the case of RadFrac column the operating temperatures of the system continue to be lower than the temperatures employed in FFMD.

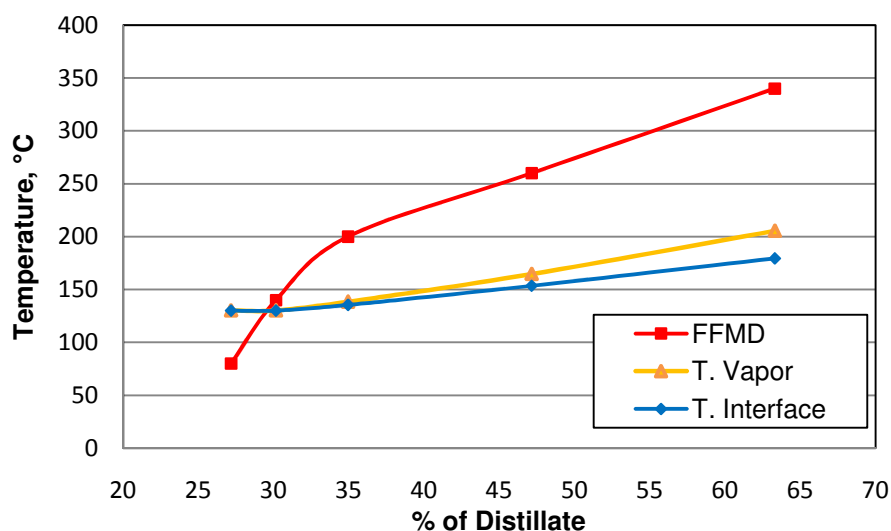


Figure 5. Comparison between experimental data (FFMD) and the simulations data (Flash).

For the column operating in the mode Rate-Based (non-equilibrium), the first two points of the curve have a tendency to the equilibrium. This is due to the fact that in these points, the temperatures of liquid-vapor interface are very close to the temperatures of the vapor phase. For the column operating in the mode equilibrium it is possible to realize that the behavior of the system follows a similar profile to the processes shown previously, as shown in Figure 6.

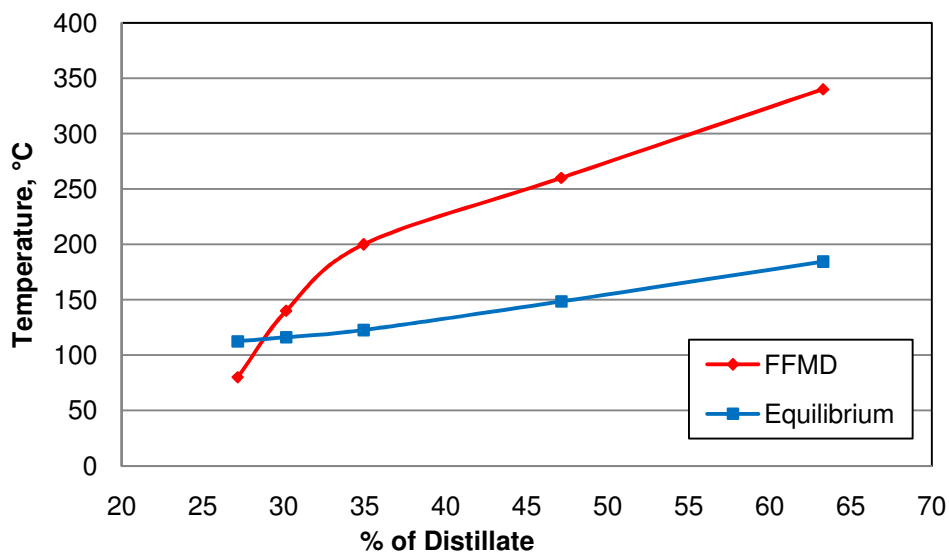


Figure 6. Comparison between experimental data (FFMD) and the simulation data with RadFrac (equilibrium).

To better visualize the behavior of the various processes developed in the simulator Aspen Plus® was built a graphic showing three distillation curves together, according to Figure 7.

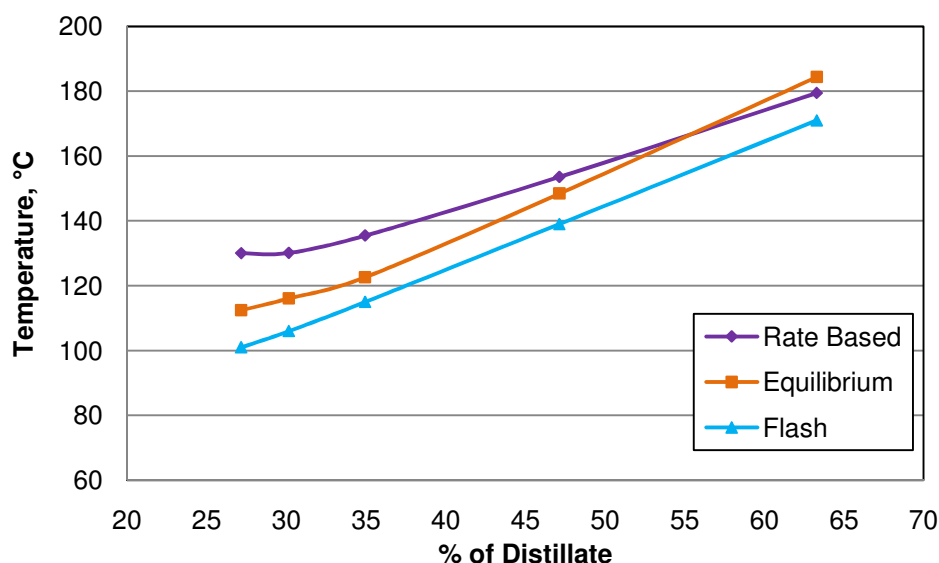


Figure 7. Comparison of the behavior of Flash and RadFrac column separation (equilibrium and Rate-Based).

So, it is possible to notice that the process using the Flash system is that has the lowest temperatures for the separation. For RadFrac column, the first distillation points, the equilibrium mode requires less heat than the Rate-Based calculation procedure. However, the slope of the curve is greater, making that the last point of separation requires higher temperature.

It is important to emphasize that in all the simulations while the system pressure was increased, the distillation curves have moved up, but always maintained the same slope.

To better analyze distillate and residue streams was chosen an extraction point to verify how is the distribution of pseudocomponents in the effluent streams. As FFMD is governed by non-equilibrium, it was adopted the point of greatest percentage of simulated distillation in the column RadFrac (mode Rate-Based). These results can be

seen in Table 3, which shows the flow rate of each pseudocomponents in the effluent streams.

Table 3. Pseudocomponents and their respective mass flow rates in distillate and residue streams.

Pseudocomponents	Distillate (kg/h)	Residue (kg/h)
PC455	0,18	0
PC489	0,03	0
PC524	0,03	0
PC558	0,07	0,01
PC593	0,01	0,01
PC627	0	0,02
PC662	0	0,02
PC696	0	0,01
PC731	0	0,01
PC765	0	0,10

In Table 3, the numbers after the letters “PC” are the average temperature of cuts. In this way, it is possible to note that the cut of pseudocomponents with lower temperatures were removed from the distillate, remaining the upper temperatures cuts in the residue. For this case, the distillate has 18°API. Both in practice and in simulations, to the distillate stream when increasing the percentage of distillation, °API decreases.

6.5. CONCLUSIONS

In this paper it is proposed a way to simulate and analyse the MD process by a commercial simulator, in this case the Aspen Plus®. It was possible to verify the behavior of different separation processes used to reach the same percentages of products. Both systems (Flash and RadFrac column) operating in the Rate-Based (non-equilibrium) or equilibrium showed excellent results. The three cases studied showed

significant difference in operating temperatures for the temperatures used in the experiments produced by FFMD. This is explained mainly by the differences between the geometries of the Flash and column in relation to FFMD. Likewise, the mathematical equations that govern each of the cases are also different. The results obtained can be considered excellent, for equilibrium process as well as non-equilibrium process, once that streams show similar rates of separation.

6.6. ACKNOWLEDGEMENTS

The author are grateful to FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – process 2007/06833 – 3) for the financial support.

6.7. REFERENCES

- [1] Aspen Technology, Inc. Aspen Plus™ V7.0: Physical Property Methods. USA, Burlington: 2008.
- [2] Batistella, C. B., Moraes, E. B., Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M. R. (2002). Molecular Distillation Process for Recovering Biodiesel and Carotenoids from Palm Oil. Applied Biochemistry and Biotechnology.
- [3] Batistella, C. B.; Wolf Maciel, M. R.; Maciel Filho, R. (2000). Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase. Computers and Chemical Engineering, 24, 1309-1315.
- [4] 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 70 (2005) 47-53.
- [5] Cvengros, J., Mikov, M., Lutisan, J., Modelling of Fractionation in a Molecular Evaporator with Divided Condenser, Chemical Engineering and Processing 39 (2000) 191-199.

- [6] Cvengros, J., Pollák, S., Mikov, M., Lutisan, J., Film Wiping in the Molecular Evaporator, *Chemical Engineering Journal* 81 (2001) 9-14
- [7] Erciyas, A.T., Ishikawa, H., Inuzuka, M., Hiraoka, S., Mori, H. E Yamada, I., Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure. *I.CHEM.E. Symposium Series*, v.1, A359-A371, 1987.
- [8] Hickman, K. C. D. High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev.*, v.34, p.51-106, 1943.
- [9] Kawala, Z., Dakiniewicz, P., Influence of Evaporation Space Geometry on Rate of Distillation in High-Vacuum Evaporator, *Separation Science & Technology* 37 (2002) 1877-1895.
- [10] Lutisan, J., Micov, M., Cvengros, J., The Influence of Entrainment Separator on the Process of Molecular Distillation, *Separation Science & Technology* 33 (1998) 83-96.
- [11] Maciel Filho, R., Batistela C. B., Sbaite, P., Winter, A., Vasconcelos C. J. G., Wolf Maciel, M. R., Gomes A., Medina, L. C., Kunert R. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation an optimization. *Petroleum Science and Technology*, v. 24, p. 275-283, 2006.
- [12] Madhusudan, K.R., High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today* 43, pp. 187-202, 1998.
- [13] Martins, P. F., Implantação das Metodologias de Caracterização e Estudo da Remoção de Ácidos Graxos Livres dos Destilados Desodorizados de Óleos Vegetais por Meio da Destilação Molecular. Thesis (Master Degree in Chemical Engineering) – School of Chemical Engineering, State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.
- [14] SANTOS, P. S. D. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. Thesis (PhD in Chemical Engineering) — LPDS, School of Chemical Engineering, State University of Campinas (UNICAMP), Campinas, 2005.

- [15] Sbaite P, Batistella CB, Winter A, Vasconcelos CJG, Maciel MRW, Maciel R, Gomes A, Medina L, Kunert R. True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation. *Petroleum Science and Technology* 24 (3-4): 265-274 mar-apr 2006.

CAPÍTULO 7 – PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

7.1. METODOLOGIA

Nos capítulos anteriores foram desenvolvidas diversas simulações para avaliar o desempenho do sistema flash e da coluna RadFrac em relação ao destilador molecular de filme descendente. Como a destilação molecular é um processo de não equilíbrio e a coluna RadFrac (modo Rate-Based) é a ferramenta de simulação que também trabalha em não equilíbrio, esta foi a ferramenta escolhida para realizar um estudo mais detalhado do processo, buscando sua otimização.

Assim, neste capítulo é apresentado o planejamento experimental para a coluna RadFrac com os parâmetros: Temperatura de Alimentação e Taxa de Destilação. Em função da variação desses parâmetros, obtiveram-se as respostas para °API e Massa Molar (MM) na corrente de destilado e, também, a Temperatura de Interface líquido-vapor no interior da coluna.

Com o auxílio do *software* STATISTICA 7.0[®] (STATSOFT, 2004), realizou-se um planejamento experimental 2² com dois pontos centrais para verificar a influência das variáveis taxa de destilação e temperatura de alimentação no processo. Os níveis dos fatores e a matriz do planejamento deste estudo estão mostrados na Tabela 1. Sendo que os níveis foram escolhidos assemelhando-se aos dados experimentais (capítulos anteriores), considerando-se as limitações do simulador Aspen Plus[®].

Tabela 1. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial.

Fatores	Níveis				
	- α	-1	0	1	α
Temperatura de Alimentação (°C)	108,79	115	130	145	151,29
Taxa de Destilação (kg/h)	0,1993	0,22	0,27	0,32	0,3407

A metodologia de avaliação do planejamento experimental consiste na verificação do efeito de cada variável nas respostas estudadas, dada por um coeficiente de regressão, bem como os desvios padrão obtidos através do erro puro (dado pelos resultados no ponto central). Onde os diagramas de Pareto foram utilizados para indicar o quanto as variáveis são significativas.

Já os coeficientes de regressão foram utilizados na construção de modelos matemáticos empíricos. Para verificar o ajuste deste modelo fez-se a análise de variância, onde se avaliaram as previsões feitas no modelo em relação aos valores observados, obtendo-se o R^2 (coeficiente de determinação do modelo), indicando quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste do modelo às respostas observadas.

Para avaliar se o modelo é significativo ou não, utilizou-se o valor de F (com seus respectivos graus de liberdade e nível de confiança). Assim comparou-se o valor de F calculado com o tabelado na literatura sendo que quanto maior o calculado, em relação ao tabelado, mais significativo o modelo obtido (BARROS NETO et al., 2001).

7.2. RESULTADOS

A matriz com valores codificados, reais e respostas estudadas está representada na Tabela 2. Em seguida são apresentados os resultados do planejamento experimental para cada uma das respostas: °API e Massa Molar (corrente de destilado) e temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna.

Tabela 2. Matriz de planejamento experimental completo de primeira ordem (valores codificados e reais) e as respostas.

Ensaio	T. Alim. (°C)	Tx. Dest. (kg/h)	°API	MM (g/gmol)	T. Interf. (°C)
1	(-1) 115	(-1) 0,22	22,1	248,9	126,07
2	(-1) 115	(+1) 0,32	17,9	293,3	153,21
3	(+1) 145	(-1) 0,22	22,2	248,8	145,79
4	(+1) 145	(+1) 0,32	17,9	293,3	166,68
5	(-α) 108,79	(0) 0,27	19,8	272,4	136,25
6	(+α) 151,29	(0) 0,27	19,8	272,4	159,22
7	(0) 130	(-α) 0,1993	23,3	238,6	131,05
8	(0) 130	(+α) 0,3407	17,1	301,9	165,63
9	(0) 130	(0) 0,27	19,79	272,39	147,18
10	(0) 130	(0) 0,27	19,81	272,41	147,19

A seguir são apresentados os resultados do planejamento para cada uma das respostas: °API e Massa Molar (corrente de destilado) e temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna.

7.2.1. Efeito das Variáveis na resposta °API na Corrente de Destilado

Para avaliar a influência das variáveis Temperatura de Alimentação e Taxa de Destilação na resposta °API na corrente de destilado, primeiramente observa-se o gráfico de pareto, o qual, mostra que a taxa de destilação é significativa no processo. As letras 'L' e 'Q' presentes no diagrama indicam fator na equação linear e fator na equação quadrática, respectivamente.

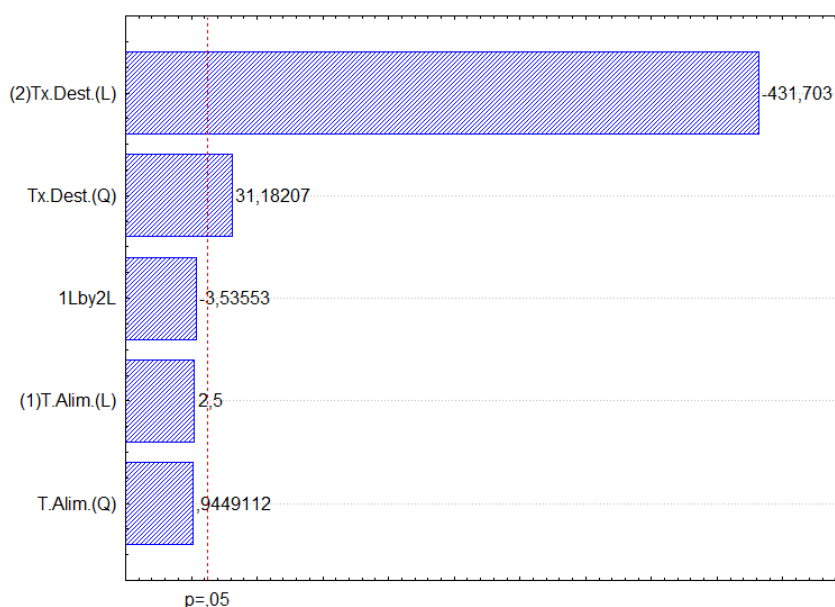


Figura 1. Diagrama de Pareto para a resposta °API na corrente de destilado.

A Tabela 3 apresenta o efeito das variáveis na resposta do °API, os quais foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$), corroborando o diagrama de pareto. Como observou-se que a temperatura de alimentação, bem como a interação com a taxa de destilação não teve significância estatística, estes fatores foram retirados do modelo matemático, para simplificação do mesmo.

Tabela 3. Efeito das variáveis no planejamento fatorial para a resposta °API.

	Coefficiente de Regressão	Erro Puro	t (4)	p
Média	36,6613	0,6840	53,5931	0,0118
T. Alim. (L)	0,0026	0,0080	0,3238	0,8006
T. Alim. (Q)	0,0000	0,0000	0,9449	0,5180
Tx. Dest. (L)*	-83,3870	1,8850	-44,2359	0,0143
Tx. Dest. (Q)*	82,5000	2,6457	31,1821	0,0204
T.Alim.(L)xTx. Dest.(L)	-0,0333	0,0094	3,5355	0,1754

* Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Assim, o modelo matemático empírico para o °API na corrente de destilado em função do efeito da variável taxa de destilação é:

$$^{\circ}\text{API} = 36,6613 - 83,3870(\text{Tx. Dest.}) + 82,5(\text{Tx. Dest.})^2 \quad (1)$$

Com a análise de variância para a resposta °API (Tabela 4), obtêm-se o valor de $F_{\text{calculado}}$, o qual é bem maior que o F_{tabelado} , o que mostra que o modelo é considerado bom, ou seja, representa um ajuste adequado ao modelo quadrático utilizado.

Tabela 4. Análise da variância para o °API da corrente de destilado.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	37,506	2	18,753	8409,33
Resíduo	0,0156	7	0,002	
Falta de ajuste	0,0154	6	0,003	
Erro puro	0,0002	1	0	
Total	37,521	9		

Resíduo = Falta de Ajuste + Erro Puro $R^2 = 99,96$; $F_{(0,95;2;7)} = 4,74$

A superfície de resposta apresentada na Figura 2 mostra que com menores taxas de destilação obtêm-se produtos com maior °API. Esta é a resposta desejada, uma vez que quanto maior o °API, mais leves os compostos obtidos na corrente de destilado. Com taxas de destilação mais elevadas o °API dos produtos obtidos é mais baixo, ou seja, são mais pesados.

Ressalta-se que o interesse é na separação de produtos com °API devido ao interesse do mercado por frações de petróleo mais leves.

Neste caso, a temperatura de alimentação não influencia no processo de separação.

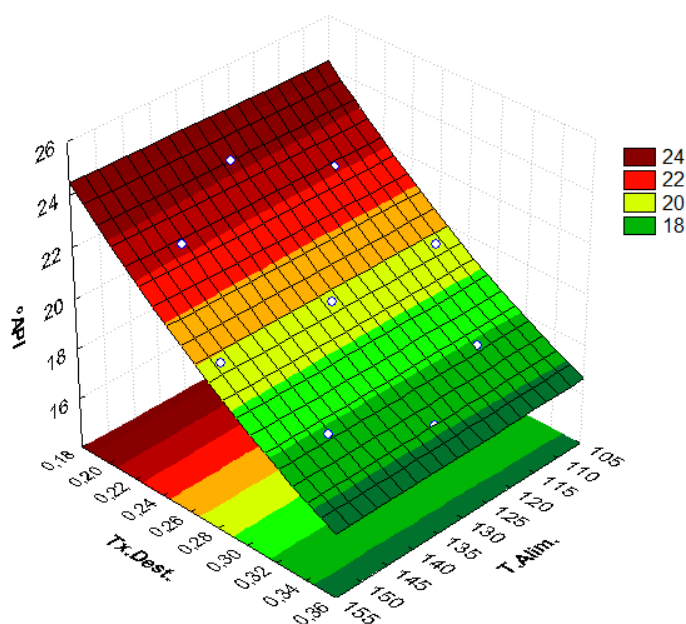


Figura 2. Superfície de resposta para o °API na corrente de destilado.

7.2.1. Efeito das Variáveis na Resposta Massa Molar na Corrente de Destilado

O diagrama de Pareto (Figura 3) apresenta a influência das variáveis na resposta da massa molar da corrente de destilado. É possível perceber que três variáveis encontram-se acima da linha que delimita a significância ($p < 0,05$). Como essas três

variáveis não apresentam significância estatística relevante, elas foram desconsideradas na construção do modelo matemático.

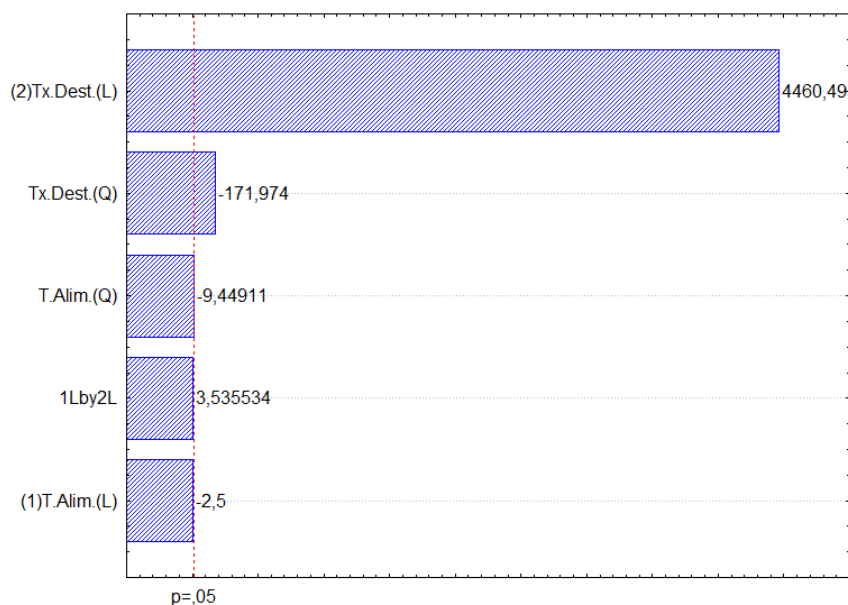


Figura 3. Diagrama de Pareto para a resposta Massa Molar na corrente de destilado.

Assim, como foi feito para a resposta do °API, para a massa molar na corrente de destilado, foi construída a Tabela de regressão (Tabela 5), e em seguida a construção do modelo matemático.

Tabela 5. Efeito das variáveis no planejamento fatorial para a resposta massa molar na corrente de destilado.

	Coefficiente de Regressão	Erro Puro	t (4)	p
Média	115,38	0,684	168,669	0,037
T. Alim. (L)	0,062	0,008	7,738	0,081
T. Alim. (Q)	0	0	-9,449	0,067
Tx. Destil. (L)*	687,416	1,885	364,667	0,001
Tx. Destil. (Q)*	-455,000	2,645	-171,974	0,003
T. Alim.(L) x Tx. Destil (L)	0,033	0,009	3,536	0,175

* Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

Da posse dos coeficientes de regressão para as variáveis com os efeitos significativos na resposta, foi possível construir o seguinte modelo matemático empírico:

$$\text{Massa Molar} = 115,38 + 687,416(\text{Tx. Dest.}) - 455,0(\text{Tx. Dest.})^2 \quad (2)$$

Verificou-se que, assim como na resposta do °API, apenas a taxa de destilação (comportamento linear e quadrático) foi significativo para a MM.

Através da Tabela 6 é possível observar a análise da variância, onde conclui-se que o modelo quadrático é adequado, já que o valor de $F_{\text{calculado}}$ é expressivamente maior que o valor de F_{tabelado} , ou seja, houve um ajuste adequado do modelo aos dados experimentais, assim como na resposta °API.

Tabela 6. Análise da variância para a Massa Molarna corrente de destilado.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	3986,108	2	1993,054	71107,94
Resíduo	0,1962	7	0,028	
Falta de ajuste	0,1960	6	0,033	
Erro puro	0,0002	1	0	
Total	3986,304	9		
Resíduo = Falta de Ajuste + Erro Puro		$R^2 = 99,995$	$F_{(0,95;2;7)} = 4,74$	

No caso da resposta MM, a região de interesse é onde a resposta se apresenta menor, indicando que existem componentes mais leves (menores massas molares) na corrente de destilação, demonstrando um adequado processo de separação. Com a superfície da resposta (Figura 4) observa-se que esta região de interesse ocorre com menor taxa de destilação, assim como o comportamento da resposta °API. Em relação à temperatura de alimentação, esta variável não tem influência significativa no processo, bem como para a resposta °API.

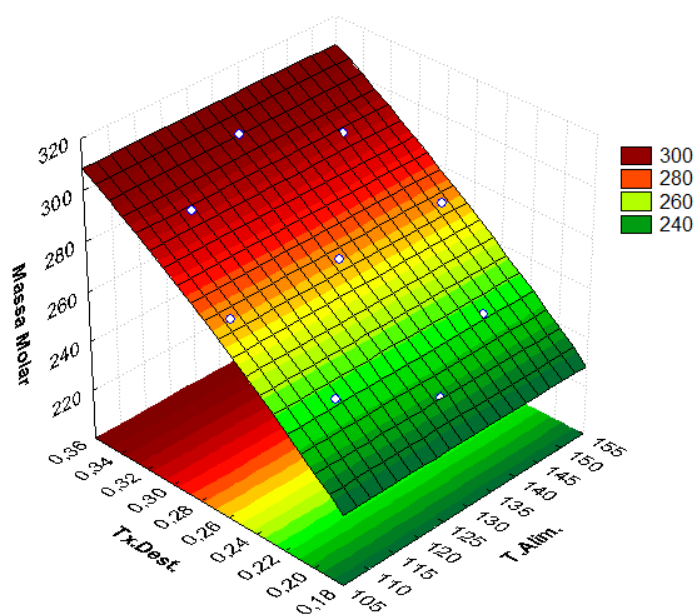


Figura 4. Superfície de resposta para a massa molar na corrente de destilado.

7.2.2. Efeito das Variáveis na resposta Temperatura de Interface líquido-vapor no Interior da Coluna

Para o caso de análise da temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna RadFrac, é possível perceber através do diagrama de Pareto (Figura 5), que todas as variáveis são significativas estatisticamente, inclusive a interação entre elas, pois, todas apresenta o $p > 0,05$. É possível perceber também que os fatores em equação linear apresentam maior significância.

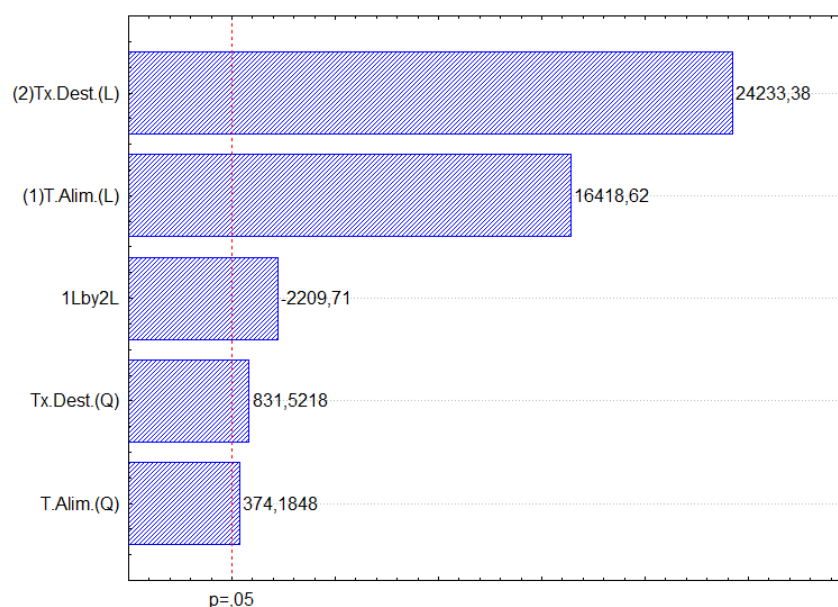


Figura 5. Diagrama de Pareto para a resposta da temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna.

O efeito das variáveis na resposta foi calculado, obtendo-se os coeficientes de regressão para cada variável (Tabela 7). A partir destes, o modelo matemático empírico foi construído logo em seguida, considerando-se todos os fatores, inclusive a interação entre eles.

Tabela 7. Efeito das variáveis no planejamento fatorial para a resposta da temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna.

	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (4)	p
Média	-27,8845	0,0684	-407,63	0,0015
T. Alim. (L)*	0,8238	0,0008	1021,70	0,0006
T. Alim. (Q)*	0,0011	0,0000	374,18	0,0017
Tx. Destil. (L)*	394,3671	0,1885	2092,08	0,0003
Tx. Destil. (Q)*	220,0000	0,2645	831,52	0,0007
T. Alim. (L) x Tx. Destil (L)*	-2,0833	0,0009	-2209,71	0,0002

* Fatores estatisticamente significativos ($p < 0,05$)

O modelo matemático empírico para a temperatura de interface no interior da coluna em função do efeito das variáveis é:

Temperatura de Interface

$$= -27,8845 + 0,8238(T. \text{ Alim. }) + 394,3671(Tx. \text{ Dest. }) \quad (3)$$

$$+ 0,0011(T. \text{ Alim. })^2 + 220(Tx. \text{ Dest. })^2 - 2,0833(T. \text{ Alim. } Tx. \text{ Dest. })$$

Novamente pela análise da variância (Tabela 8), é possível perceber que o modelo quadrático proposto é considerado adequado, já que o valor de $F_{\text{calculado}}$ é maior que o valor de F_{tabelado} , assim como no comportamento das demais respostas

Tabela 8. Análise da variância para a temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$
Regressão	1724,804	5	344,96	7751,84
Resíduo	0,178002	4	0,045	
Falta de ajuste	0,178000	3	0,059	
Erro puro	0,000002	1	0,00	
Total	1724,982	9		

Resíduo = Falta de Ajuste + Erro Puro $R^2 = 99,97$; $F_{(0,95;5;4)} = 6,26$

Na superfície de resposta apresentada na Figura 6, verifica-se que as mais baixas Temperaturas de Interface líquido-vapor no interior da coluna são obtidas com temperaturas de alimentação de médias a baixas, assim como médias a baixas taxas de destilação.

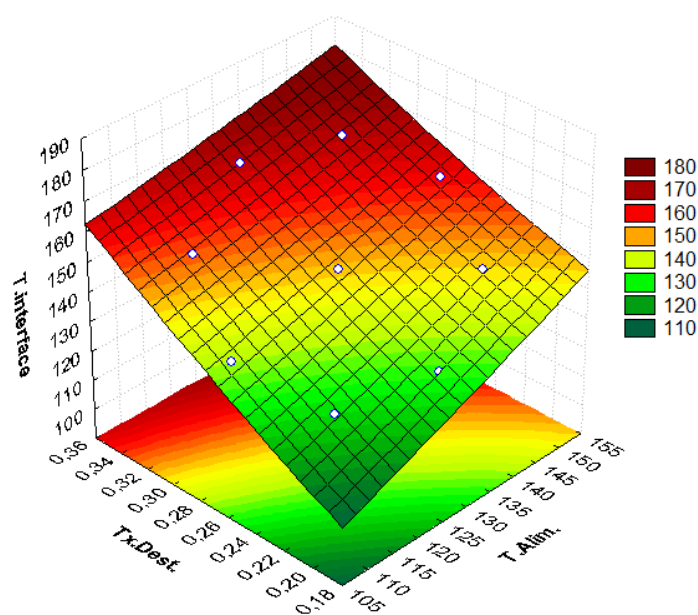


Figura 6. Superfície de resposta para a temperatura de interface líquido-vapor no interior da coluna.

7.3. CONCLUSÕES

Através dos estudos estatísticos é possível definir as melhores condições do sistema, indicando os parâmetros que mais influenciam e como eles influenciam no processo. Assim, é possível ter informações sobre quais são as melhores condições para operar o processo.

Para a coluna RadFrac, ficou bem claro que a variação da taxa de destilação tem grande importância nas características da corrente de destilado em relação ao °API e a massa molar. Salienta-se que quanto menor a taxa de destilação, maior o °API e a MM dos produtos presentes na corrente de destilado, o que é de interesse do mercado, logo, é o que visa o processo de separação.

A temperatura de alimentação e a taxa de destilação, além da interação entre elas, têm influência sobre a temperatura de interface líquido-vapor (região da coluna onde ocorre o não equilíbrio).

7.4. REFERÊNCIAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos - Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 401p.

STATSOFT, Inc. **STATISTICA**. (data analysis software system), version 7. Tulsa, USA: <<http://www.statsoft.com>> acessado em 16/11/2009 as 8:45.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação foram propostas e apresentadas formas de simular e analisar o processo de destilação molecular (DMFD), através do simulador comercial Aspen Plus®V7.0. Considerando as simulações e a modelagem matemática para o DMFD disponível em BATISTELLA E MACIEL (1996), nenhum trabalho até agora trata o processo de destilação molecular no *software* citado.

Algumas considerações na montagem das simulações tiveram que ser tomadas, e conseqüentemente, alguns parâmetros dos resultados (temperatura, por exemplo) não representaram de forma exata o comportamento do processo experimental. No entanto, foi possível verificar o comportamento dos diferentes processos de separação utilizados para atingir as mesmas percentagens de produtos.

Ambos os sistemas estudados, Flash (equilíbrio) e coluna RadFrac (equilíbrio e não-equilíbrio), apresentaram excelentes resultados para a separação dos produtos desejados.

Os três casos estudados mostraram diferenças significativas nas temperaturas de operação em relação às temperaturas utilizadas nos experimentos produzidos através do DMFD principalmente pelas diferenças entre o '*design*' e as geometrias do Flash e da coluna RadFrac em relação ao DMFD.

Nas simulações em coluna RadFrac através do modo Rate-Based, modo este que segue os conceitos de não equilíbrio foi possível estabelecer as condições de operação, tanto no processamento da mistura padrão, como no processamento do petróleo, levando sempre em conta, mecanismos de transferência de calor e massa.

Em todos os casos simulados, foram realizados extensivos estudos do impacto de cada variável no comportamento do processo, sempre visando operações com alto desempenho.

Nas simulações com mistura binária DBP – DBS pôde-se avaliar de forma detalhada a composição das correntes de destilado e de resíduo. Já no processamento do petróleo pesado, as correntes efluentes foram analisadas avaliando-se um número de compostos com pontos de ebulição em uma pequena faixa de temperatura, separadas por cortes, definindo os pseudocomponentes.

Através do planejamento experimental, foi possível estabelecer condições de operação da coluna RadFrac, e assim, definir a melhor maneira de otimizar os resultados o processo.

Durante a execução deste trabalho, algumas idéias e questionamentos foram surgindo que, além das atividades realizadas, levaram a proposição das seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- ◆ Desenvolvimento de sub-rotinas em FORTRAN, para estabelecer reais condições de operação e a cinética do processo de destilação molecular. Essas sub-rotinas podem ser inseridas no simulador Aspen Plus®, já que os dois softwares são compatíveis fazendo uso dos conceitos de Cape Open;

- ◆ Baseando-se nas simulações apresentadas nessa dissertação desenvolver o processo e o procedimento operacional experimental, através do acoplamento de operação Flash e coluna de destilação RadFrac que opere segundo o princípio de não-equilíbrio;

- ◆ Implementar as equações matemáticas do destilador no Aspen Costumer Modeler como uma forma alternativas de representar o processo no simulador Aspen Plus;

- ◆ Caracterizar de forma mais detalhada o petróleo estudado, a fim de obter informações mais precisas para poder analisar melhor o comportamento dos processos e assim, verificar de forma mais concreta as composições das correntes dos produtos.