

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS

**CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES ULTRA
PESADAS DE PETRÓLEO NACIONAL POR MEIO
DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Alessandra Winter

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

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

Campinas – São Paulo

Abril de 2007

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

W734c Winter, Alessandra
Caracterização de frações ultra pesadas de petróleo
nacional por meio do processo de destilação molecular /
Alessandra Winter.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

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

Título em Inglês: Characterization of petroleum heavy fractions through
molecular distillation process.

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, Molecular Distillation Process.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

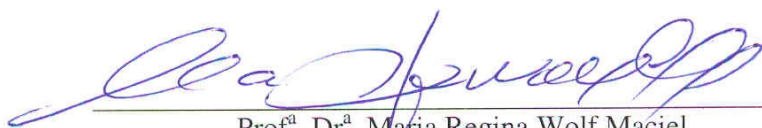
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Sérgio Nascimento Bordalo e César Benedito Batistella.

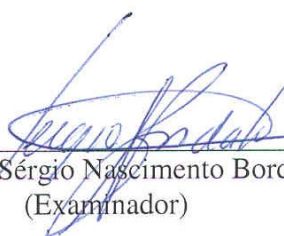
Data da defesa: 16/04/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

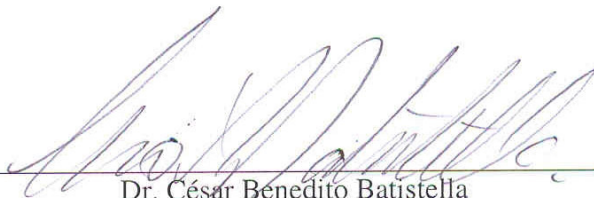
Dissertação de Mestrado defendida por Alessandra Winter e aprovada em 16 de abril de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel
(Orientadora)

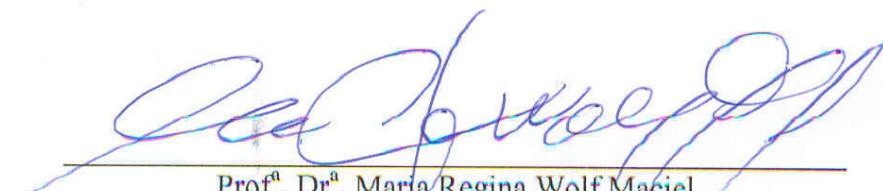


Prof. Dr. Sérgio Nascimento Bordalo
(Examinador)



Dr. César Benedito Batistella
(Examinador)

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



Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel
(Orientador)

Dedico este trabalho
aos meus pais, Décio e Ivone,
pelos ensinamentos de vida e amor
que me tornaram a pessoa que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial a Deus, por me carregar no colo nos momentos mais difíceis.

A professora Maria Regina minha gratidão por ter me recebido no laboratório, pela orientação, incentivo e amizade.

Ao Batistella agradeço por todas as idéias, disposição e colaboração, me ajudando com o destilador inúmeras vezes.

Ao Professor Rubens pelo apoio, incentivo e confiança.

A Paulinha meu agradecimento especial por ter me ensinado tudo o que foi possível, e pela amizade que construímos durante estes anos.

A Lílían Carmen Medina pela oportunidade e apoio para realização deste trabalho.

A PETROBRAS e a todos do CENPES/PETROBRAS que me ajudaram nas análises de caracterização e no envio de amostras, agradeço a todos que estiveram envolvidos de uma forma ou outra para que este trabalho fosse adiante. Em especial ao Alexandre Gomes e a Juliana pelos ensinamentos.

Agradeço a FAPESP pela bolsa de mestrado, sem este auxílio a realização deste trabalho certamente não seria possível.

Ao Prof. Dr. Watson Loh, por permitir a realização das análises de peso molecular em seu laboratório.

A Andréia, que sempre esteve disposta a ajudar, me ensinando e apoiando nas análises de cromatografia. Sou muito grata.

A todos da FEQ/UNIACAMP em especial a Silvana e a Eunir.

As amigas Danieli, Daniela, Mariana, Consuelo, Maria Cecília, Cilene, Aline, Carol e Aninha e as Linas: Lorena, Kika e Rílvia pelas conversas, risadas e bons momentos vividos.

A todos os amigos dos laboratórios LOPCA e LDPS, em especial a Nívea e ao Elmer pelos conhecimentos trocados e por me aturarem todos os dias.

As minhas queridas amigas Érika, Vá e Rê que além de me ajudarem com inúmeras informações e discussões são minhas grandes amigas. Obrigada pela paciência, pelas conversas e pelo apoio, vocês estão no meu coração.

Aos meus Pais, Décio e Ivone que tantas vezes deixaram de ter para me dar. Agradeço por terem me ensinado que os bens mais valiosos que podemos ter são o amor a honestidade e a sabedoria. Muito obrigado meus amores, vocês são o meu porto seguro.

Meus queridos irmãos Jack e Rafa e minhas cunhadas Sandra e Tânia, que mesmo longe sempre me incentivaram. E ao meu sobrinho Léu, pelo amor e momentos alegres quando estamos juntos. Sinto saudades todos os dias!

Ao Carlos, que ilumina o meu sorriso e que está sempre ao meu lado me dando forças, me incentivando e me fazendo feliz. Muito obrigada por confiar em mim!

Não poderia deixar de agradecer as minhas princesas Nika, que esta no céu, e Brida, por serem a minha alegria de viver.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma colaboram na realização deste trabalho. Muito Obrigada!

RESUMO

No Brasil, grandes reservas de petróleo encontradas são de óleos pesados. As altas viscosidades destes óleos dificultam a exploração, escoamento, transferência, processamento primário e refino. Se por um lado, a realidade brasileira de óleos pesados é grande, por outro, a necessidade por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando e isto exige novos desenvolvimentos, de forma a agregar valor a estes produtos. Dentro deste contexto, a presente dissertação de mestrado tem como objetivo geral o desenvolvimento de metodologia para caracterização de frações ultra pesadas de petróleo nacional através da tecnologia de destilação molecular. Para atingir este objetivo, foram realizadas as seguintes etapas: familiarização com o processo de destilação molecular, incluindo experimentos com óleos lubrificantes, a fim de se estabelecer metodologia robusta para o funcionamento do equipamento; condução dos experimentos com dois tipos de resíduos de petróleo utilizando o destilador molecular de filme descendente, obtendo-se as frações ultra pesadas; caracterização dos destilados e resíduos (frações ultra pesadas) do processo de destilação molecular por diferentes métodos analíticos e determinação da curva de destilação (porcentagem em massa da corrente de destilado em função da temperatura) a partir dos dados experimentais. Desta forma, a caracterização das frações ultra pesadas do petróleo geradas no destilador molecular representará um considerável avanço no sistema de análise destas frações que, como consequência imediata, trará um melhor aproveitamento do óleo cru, além de ganhos na qualidade do produto final.

ABSTRACT

In Brazil, large petroleum's reserves are of heavy oils. The high viscosity of these oils, complicates its exploration, flowing, transfer, primary processing and refining. If by one side, the Brazilian reality of heavy oils is large, in the other, the need for lighter products in industry is increasing and this demands new developments, adding value to these products. Within this context, this work has as objectives: development of a new methodology for heavy fraction characterizations of the national petroleum through the technology of molecular distillation. In order to meet these objectives, the following steps were carried out: familiarization with the molecular distillation process, including experiments with lubricants oils, conduction of experiments with two types of petroleum residue using the falling film molecular distiller, obtaining ultra heavy fractions (distillate and residue); characterization of distillates and residues, from different analytical methods and determination of the distillation curve (mass percentage of distillate in function of temperature). So, the characterization of petroleum heavy fractions generated from the molecular distiller will represent a considerable advance in the analyses of these fractions and, as an immediate consequence, it will upgrade the crude oil, besides the quality gain in the final product.

Partes desta Dissertação de Mestrado foram apresentadas nos seguintes congressos e revistas nacionais e internacionais

Sbaite, P., **Winter, A.**, Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R., Pontes Bittencourt C., Mathias Leite L.F. “Caracterização De Correntes De Resíduos Pesados De Petróleos Obtidas Pelo Processo De Destilação Molecular”, 3º Congresso Brasileiro De P&D Em Petróleo E Gás, Salvador – Ba, 2005

Sbaite, P., Batistella, C.B., **Winter, A.**, Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. “True Boiling Point Curve Of Heavy Petroleum Fractions Through Molecular Distillation”, The Seventh Italian Conference On Chemical And Process Engineering (Icheap7), Giardini Di Naxos, Taormina, Itália, 2005.

Sbaite, P., Batistella, C.B., **Winter, A.**, Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R., Pontes Bittencourt C., Mathias Leite L.F. “Characterization Of Residue Stream Obtained Through Molecular Distillation Of Heavy Oil Petroleum”, The Seventh Italian Conference On Chemical And Process Engineering (Icheap7), Giardini Di Naxos, Taormina, Itália, 2005.

Sbaite, P., Batistella, C.B., **Winter, A.**, Vasconcelos, C.J.G., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Gomes, A., Medina, L., Kunert, R. “Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation”, 2º Congresso Mercosul De Engenharia Química & 4º Congresso Mercosul De Engenharia E Processos (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brasil, 2005.

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;

Maciel R, Batistella CB, Sbaite P, **Winter A**, Vasconcelos CJG, Maciel MRW, Gomes A, Medina L, Kunert R. “Evaluation of atmospheric and vacuum residues using

molecular distillation and optimization”. PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY 24 (3-4): 275-283 MAR-APR 2006;

Maciel Filho, R.; Lima Silva, N.; Batistella, C. B. , Wolf Maciel, M. R. ; **Winter, A.**; Sbaite, P. ; Medina, L. “Biodiesel Production, Lubricant Fractionating And Development Of A New True Boiling Point Curve Through Molecular Distillation” Distillation & Absorption 2006 Conference, London –UK, , 4-6 September 2006;

A. Winter, L. Zuñiga Liñan, C. Batistella, M. R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho. “A New Method For Characterizing The Heavy Petroleum Residue: The Molecular Distillation Process” EQUIFASE 2006, Morelia - Michoacán, México, 21 - 25 october 2006;

A. Winter, L. Zuñiga Liñan, C. Batistella, M. R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, ¹ L. Medina “Split Fraction of Basic Lubricant Oils by Falling Film Molecular Distiller” CHISA 2006 - 17th International Congress Of Chemical And Process Engineering, Prague - Czech Republic, 27-31 August 2006.

A. Winter, L. Zuñiga Liñan, C. Batistella, M. R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, L. Medina “Fracionamento De Resíduos De Petróleo Através Do Processo De Destilação Molecular ” I TECNIC 2006 – Seminário Sobre Tecnologia na Indústria Química, São Paulo - SP, 17-19 Outubro 2006;

A. Winter, L. Zuñiga Liñan, C. Batistella, M. R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, L. Medina “Characterizing A Brazilian Petroleum Residue By Molecular Distillation Processes ” ECCE 6 – European Congress of Chemical Engineering 6, Copenhagen, 16-21 September 2007 (no prelo);

A. Winter, L. C. Batistella, M. R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, Lopes, M. S., L. Medina “A True Boiling Point Curve Through Molecular Distillation Using Framol Correlation” ICHEAP 8 – The eight International Conference on Chemical & Process Engineering, Gulf of Naples, 24- 27 June 2007 (no prelo).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exemplos de moléculas de hidrocarbonetos saturados encontrados no petróleo.....	9
Figura 2.2: Exemplos de estruturas naftênicas encontradas no petróleo.....	10
Figura 2.3: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo.....	11
Figura 2.4: Exemplos de hidrocarbonetos nafteno-aromáticos encontrados no petróleo....	11
Figura 2.5: Molécula de Asfalteno obtida de óleo cru tipo Maya (Altamirano <i>et al.</i> , 1986).....	13
Figura 2.6: Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (Speight, 1991 apud Soares 2005).....	14
Figura 2.7: Curvas PEV ASTM e determinada por Batistella <i>et al.</i> (2005), e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Alfa (nome fantasia).....	22
Figura 2.8: Foto do destilador molecular de filme descendente modelo KDL 5 fabricado por UIC-GmbH pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.....	26
Figura 2.9: Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.....	27
Figura 2.10: Representação esquemática simplificada do osmômetro de pressão de vapor	30
Figura 3.1: Metodologia dos trabalhos executados nesta dissertação.....	37
Figura 3.2: Visão interna do Destilador Molecular de Filme Descendente.....	39
Figura 3.3: Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente.....	40
Figura 4.1: Gráfico de Pareto.....	52
Figura 4.2: Gráfico Normal.....	56
Figura 4.3: Representação dos pontos experimentais e obtidos pelo modelo estatístico real para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	63

Figura 4.4: Superfície de resposta e diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	64
Figura 4.5: Representação dos pontos experimentais e obtidos pelo modelo estatístico real para o resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	69
Figura 4.6: Superfície de resposta e diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	70
Figura 5.1: Curva PEV convencional e estendida por destilação molecular até 700°C para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	77
Figura 5.2: Curva PEV convencional e estendida por destilação molecular até 700°C para o resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	78
Figura 5.3: Curva PEV hiper-estendida até 100% de porcentagem de destilado para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	80
Figura 5.4: Curva PEV hiper-estendida até 100% de porcentagem de destilado para o resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	81
Figura 6.1: Tensão versus concentração de dibenzoíla em tolueno a 65°C – Curva de calibração.....	84
Figura 6.2: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 170^{\circ}\text{C}$ e $Q = 500\text{mL/h}$; - $K_a = -1,8135$	85
Figura 6.3: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 170^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; - $K_a = -0,7625$	86
Figura 6.4: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 255^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; - $K_a = -1,6392$	86
Figura 6.5: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 255^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; - $K_a = -0,6484$	87

Figura 6.6: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -1,2865$87

Figura 6.7: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -0,3749$88

Figura 6.8: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 230^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -1,8773$89

Figura 6.9: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 230^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -0,3629$89

Figura 6.10: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 285^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -0,7065$90

Figura 6.11: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 285^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -0,3367$90

Figura 6.12: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -0,5908$92

Figura 6.13: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; – $K_a = -0,2388$92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo (http://hsw.uol - modificada).....	17
Tabela 3.1: Variações aceitáveis de temperatura no destilador molecular	40
Tabela 4.1: Níveis Experimentais do Planejamento.....	49
Tabela 4.2: Dados do planejamento fatorial fracionário do óleo lubrificante A.....	50
Tabela 4.3: Efeitos do planejamento fatorial fracionário do óleo lubrificante A.....	51
Tabela 4.4: Níveis Experimentais do Planejamento	54
Tabela 4.5: Dados do planejamento fatorial do óleo lubrificante B.....	54
Tabela 4.6: Efeitos do planejamento fatorial do óleo lubrificante B.....	55
Tabela 4.7: Níveis Experimentais do Planejamento.....	59
Tabela 4.8: Resultados do planejamento fatorial estrela do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	59
Tabela 4.9: Efeitos do planejamento experimental do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	60
Tabela 4.10: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	61
Tabela 4.11: Níveis Experimentais do Planejamento.....	65
Tabela 4.12: Dados do planejamento fatorial estrela do resíduo de vácuo Beta 540°C+....	66
Tabela 4.13: Efeitos do planejamento experimental do resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	67
Tabela 4.14: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental do resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	68
Tabela 5.1: Conversão das temperaturas do destilador molecular em temperatura atmosférica equivalente utilizando a Equação 2.1.....	76
Tabela 6.1: Peso molecular médio das amostras de destilados e resíduos obtido através do processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	92

Tabela 6.2: Peso molecular médio das amostras de destilados e resíduos obtido através do processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	93
Tabela 7.1: Resultados das análises de densidade dos destilados do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	96
Tabela 7.2: Resultados das análises de densidade dos destilados do resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	97
Tabela 8.1: Porcentagens de saturados, aromáticos e polares medidas pelo método SAP para as amostras de resíduos coletadas, partindo-se do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	100
Tabela 8.2: Porcentagens de saturados, aromáticos e polares medidas pelo método SAP para amostras de resíduos coletadas, partindo do resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	100
Tabela 8.3 Porcentagens de saturados, aromáticos resinas e asfaltenos medidas pelo método SARA para as amostras de resíduos coletadas, partindo-se do resíduo de vácuo Beta 460°C+.....	102
Tabela 8.4 Porcentagens de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos medidas pelo método SARA para as amostras de resíduos coletadas, partindo do resíduo de vácuo Beta 540°C+.....	102

NOMENCLATURA

Latinas

°API	Grau API
°C	Graus Celsius
°F	Graus Fahrenheit
% D (m)	Porcentagem de destilado em massa (g)
% D	Porcentagem de destilado
Agit	Agitação
C	Carbono
F	Falta de ajuste
Fcal	Falta de ajuste calculada
Ftab	Falta de ajuste tabelada
GL	Graus de liberdade
H	Hidrogênio
K _a	Constante de calibração da amostra (Kg/g)
K _p	Constante de calibração do padrão (Kg/mol)
mmHg	Milímetros de mercúrio
\overline{M}_n	Peso molecular médio numérico (g/mol)
MQ	Média quadrática
Ni	Níquel
P	Probabilidade de significância
<i>P</i>	Pressão do sistema (mmHg)
p	Variação de acordo com o número de anéis aromáticos

Q	Vazão de alimentação (mL/h)
R^2	Coeficiente de correlação
S	Enxofre
SQ	Soma quadrática
T	Temperatura de vapor observada (°C)
$T_{\text{alimentação}} / T_{\text{alim}}$	Temperatura de alimentação
$T_{\text{condensador}} / T_{\text{cond}}$	Temperatura do condensador
$T_{\text{evaporador}} / T_{\text{evap}}$	Temperatura do evaporador
T_{DM}	Temperatura de operação do Destilador Molecular
V	Vanádio

Siglas

AET	Temperatura Atmosférica Equivalente (°C)
ANOVA	Análise de Variância
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT-DS-CG	Destilação Simulada a Altas Temperaturas por Cromatografia Gasosa
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello
CG	Cromatografia Gasosa
DS-CG	Destilação Simulada por Cromatografia Gasosa
FEQ	Faculdade de Engenharia Química

FID	Detecção por Ionização de Chamas
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
IQ	Instituto de Química
IR	Índice de Refração
LDPS	Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação
LOPCA	Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado
MS	Espectrômetro de Massa
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SD-HPLC	Destilação Simulada por Cromatografia Líquida
SD-SFC	Destilação Simulada por Fluido Supercrítico
SAP	Saturados, Aromáticos e Polares
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SQ	Soma Quadrática
TLC-FID	Cromatografia em Camada Fina e Detecção por Ionização de Chamas
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UV	Ultra Violeta
VPO	Osmometria de Pressão de Vapor

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
NOMENCLATURA.....	xvii
SUMÁRIO.....	xxi

<i>Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....</i>	<i>1</i>
-------------------------------------	----------

1.1 Escopo e Organização da Dissertação.....	3
--	---

<i>Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	<i>7</i>
---	----------

2.1 Petróleo	7
--------------------	---

2.2 Lubrificantes	18
-------------------------	----

2.3 A Curva PEV.....	19
----------------------	----

2.4 O Processo de Destilação Molecular	22
--	----

2.5 O Destilador Molecular de Filme Descendente	25
---	----

2.6 Planejamento de Experimentos.....	28
---------------------------------------	----

2.7 Determinação dos Pesos Moleculares.....	29
---	----

2.8 Osmometria de Pressão de Vapor.....	29
---	----

2.9 Determinação das Densidades.....	32
--------------------------------------	----

2.10- Fracionamento das Amostras de Petróleos em Classes de Compostos - Métodos SARA e SAP.....	33
---	----

Capítulo 3 - METODOLOGIA37

3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente	38
3.1.1 O Equipamento	38
3.1.2 O Processo de Destilação Molecular	41
3.2 Planejamento Experimental Fatorial.....	42
3.3 Determinação da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para os Resíduos de Vácuo Beta 460°C+ e Beta 540°C+.....	43
3.4 Determinação dos Pesos Moleculares das Amostras de Destilados e Resíduos.....	43
3.5 Determinação da Densidade das Amostras de Destilados.....	44
3.6 Fracionamento de Resíduos da Destilação Molecular - Métodos SARA e SAP.....	45
3.7 Conclusão	46

Capítulo 4 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE E PLANEJAMENTOS FATORIAS.....47

4.1 Planejamentos Fatoriais de Lubrificantes - Parte Exploratória	47
4.1.1 Planejamento Fatorial Fracionário do Óleo Lubrificante A	48
4.1.2 Planejamento Fatorial Completo do Óleo Lubrificante B	53
4.2 Planejamento Fatorial Estrela para Petróleos	57
4.2.1 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Vácuo Beta 460°C+	58
4.2.2 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Vácuo Beta 540°C+	65
4.3 Conclusões.....	71

Capítulo 5 - CONSTRUÇÃO DAS CURVAS PEV.....73

5.1 Construção das Curvas PEV dos Resíduos de vácuo Beta 460°C+ e Beta 540°C+.....	73
5.2 Construção das Curvas PEV Hiper-Estendidas	79
5.3 Conclusões.....	82

Capítulo 6 - DETERMINAÇÃO DOS PESOS MOLECULARES DAS AMOSTRAS DE DESTILADOS E RESÍDUOS83

6.1 Construção da Curva de Tensão versus Concentração do Padrão Primário..	83
6.2 Construção das Curvas de Tensão versus Concentração das Amostras de Destilados e Resíduos do Resíduo de Vácuo Beta 460°C+	84
6.3 Construção das Curvas de Tensão versus Concentração das Amostras de Destilados e Resíduos do Resíduo de Vácuo Beta 540°C+	88
6.4 Conclusão	94

Capítulo 7 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE DESTILADOS.....95

7.1 Determinação das Densidades	95
7.2 Conclusão	98

Capítulo 8 - ANÁLISES SAP E SARA.....99

8.1 Análise SAP	99
8.2 Análise SARA.....	101
8.3 Conclusão.....	104

<i>Capítulo 9 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</i>	<i>105</i>
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>109</i>

Capítulo 1- INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos onde os hidrocarbonetos são os compostos predominantes. O petróleo bruto é utilizado quase que somente como óleo combustível. Para que o seu potencial energético seja aproveitado, deve ser processado e transformado em diversos derivados.

Os combustíveis derivados de petróleo são os de maior demanda em todo o mundo, cerca de 98% da energia utilizada na indústria automotiva mundial é proveniente de derivados do petróleo. Para que seja possível abastecer todo o mercado consumidor, são necessários processos de refino que permitam obter estes derivados comercialmente otimizados. Sendo assim, está cada vez mais evidenciada a necessidade de processos capazes de produzir os subprodutos de petróleo com o menor custo.

Portanto, é estratégico o desenvolvimento de pesquisas que busquem uma melhora no rendimento e na qualidade do óleo, para garantir a competitividade e estimular o setor petrolífero.

A evolução constante da busca por qualidade dos derivados, simultaneamente à disponibilidade cada vez maior de petróleos pesados e com maior teor de contaminantes, requerem uma caracterização mais detalhada do petróleo nacional bruto. Esta caracterização mais detalhada irá permitir estabelecer estratégias e condições de processamento mais favoráveis, resultando em aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Ainda, a redução do consumo de energia e utilidades dos processos de refino e, também, a minimização da quantidade de resíduos trarão impacto perceptivo ao meio ambiente.

As frações pesadas do petróleo (resíduos) são processadas em unidades de craqueamento, com o objetivo de produzir produtos de maior valor comercial como a gasolina, o diesel e o gás liquefeito de petróleo (GLP). No cenário brasileiro, a otimização

destas unidades é de grande importância, pois para alguns petróleos nacionais a fração de resíduo pode chegar a 30% do óleo cru (Sbaite, 2005).

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

O desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização do resíduo pesado do petróleo (proveniente da base da coluna de vácuo) e, também, o desenvolvimento de um procedimento para a extensão da curva PEV terão impacto no melhor aproveitamento do óleo cru, além de ganhos na qualidade do produto final. A avaliação e a caracterização do petróleo cru também poderão ser facilitados e agilizados, permitindo determinar o seu real valor de mercado (Sbaite, 2005). Ainda, o conhecimento adicional da curva PEV é de extrema importância para o projeto e instalação de processos de refino adequados para o processamento de óleos pesados.

Sendo assim, o processamento do petróleo nacional requer desenvolvimentos principalmente no sentido de agregar valor aos resíduos da coluna de vácuo. Estes resíduos contêm grandes quantidades de asfaltenos, que possuem alto peso molecular e componentes aromáticos não-voláteis. A presença de asfaltenos é um dos problemas na produção do óleo, no processamento de resíduos e na combustão de óleos pesados (Wang e Anthony, 2003; Callejas e Martinez, 2000; Seki e Kumata, 2000; Rogel, 2000 apud Sbaite 2005).

Com o aumento da demanda por produtos como combustíveis para transporte e destilados médios de alta qualidade, a alta conversão de óleo pesado e betume vem se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (Chang *et al*, 2001 apud Sbaite 2005; Maciel Filho *et al.*, 2001; Maciel Filho *et al.* 2004).

Dentro deste contexto, a presente dissertação de mestrado objetiva contribuir com o desenvolvimento de metodologia para caracterização de frações ultra pesadas de

petróleos por meio do processo de destilação molecular de resíduos de petróleo nacional. Assim, a caracterização das frações ultra pesadas do petróleo, obtidas por destilação molecular, representará um considerável avanço no sistema de análise destas frações que, como consequência imediata, trará um melhor aproveitamento do óleo cru, além de ganhos na qualidade do produto final, tendo como impactos relevantes desta dissertação de mestrado os seguintes tópicos:

Impacto tecnológico

O desenvolvimento de uma metodologia capaz de obter e caracterizar frações pesadas de petróleos, para uso das refinarias, permitirá um aumento do valor de comercialização destes petróleos, além do estabelecimento de novas estratégias operacionais para cada tipo de óleo cru e de condições otimizadas da planta industrial.

Impacto econômico

A caracterização e, portanto, o conhecimento das frações pesadas viabiliza uma análise técnico-econômica mais precisa para projeto e operação de plantas de processamento e o conhecimento adicional da curva PEV (extensão da curva PEV), já trará um ganho significativo na utilização do petróleo.

Impacto ambiental

Através de uma melhor caracterização do petróleo, é possível definir as condições operacionais adequadas, contribuindo para a redução de resíduos de processamento.

1.1 Escopo e Organização da Dissertação

O processo de destilação molecular vem se mostrando bastante eficiente na separação de resíduos ultra-pesados de petróleos, segundo trabalhos que vem sendo desenvolvidos desde 2000 nos laboratórios de Desenvolvimento de Processos de Separação

(LDPS) e de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da FEQ/UNICAMP apresentando alto potencial para obtenção de porcentagem de volume líquido em relação à temperatura para as frações de destilado.

Desta forma, no *Capítulo 2* será apresentada uma revisão conceitual sobre os principais estudos desta dissertação, dentre os quais podem ser citados petróleo, processo de destilação molecular e caracterização dos resíduos ultra pesados da destilação molecular.

A destilação molecular é um processo que utiliza alto vácuo e temperaturas elevadas. Assim, os experimentos no destilador molecular requerem grande conhecimento do manuseio do equipamento. Os equipamentos e as metodologias utilizadas no desenvolvimento desta dissertação de mestrado são mostrados no *Capítulo 3*.

Ensaio preliminares com o objetivo de conhecimento da operação do equipamento foram realizados utilizando-se óleos lubrificantes e estes ensaios são mostrados no *Capítulo 4*. Ainda neste capítulo, é apresentada de forma bastante detalhada a execução dos experimentos no destilador molecular de filme descendente, utilizando petróleo. Tanto os ensaios preliminares com lubrificantes como os ensaios com petróleos foram executados seguindo a metodologia do planejamento de experimentos e esta metodologia também é citada neste capítulo. Ainda, é conveniente ressaltar que as tabelas de dados experimentais são apresentadas no *Capítulo 4*.

O desenvolvimento de um procedimento para a extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) terá um impacto direto no melhor aproveitamento do óleo cru, além de ganhos na qualidade do produto final. A extensão da curva PEV através dos dados obtidos experimentalmente são mostradas no *Capítulo 5*, assim como as curvas hiper-estendidas.

A caracterização do petróleo bruto e de seus derivados é de extrema importância na produção dos derivados de petróleo. A caracterização se faz necessária desde o projeto até a operação dos equipamentos de uma refinaria. Assim, nos *Capítulos 6 a 8* serão apresentadas diferentes técnicas de caracterização dos resíduos produzidos através da destilação molecular.

Sendo assim, os resultados dos pesos moleculares das amostras de resíduos obtidos através da técnica de osmometria de pressão de vapor são mostrados no *Capítulo 6*. No *Capítulo 7*, as análises de densidade dos resíduos da destilação molecular são apresentadas. O *Capítulo 8* mostra os resultados das análises SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e SAP (saturados, aromáticos e polares) para os resíduos obtidos através da destilação molecular.

Por sua vez, as conclusões gerais do trabalho assim como as sugestões para futuros trabalhos são apresentados no *Capítulo 9*.

Por fim, será apresentada a bibliografia utilizada.

Capítulo 2- PETRÓLEO, PROCESSOS E CARACTERIZAÇÕES

Neste capítulo, estão apresentadas revisões conceituais de petróleo, processos e caracterizações importantes para realização desta dissertação.

2.1- Petróleo

O Petróleo é uma complexa combinação de compostos orgânicos e inorgânicos consistindo predominantemente de átomos de carbono e hidrogênio, chamados hidrocarbonetos, e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Pode conter ainda, pequenas quantidades de metais, principalmente níquel (Ni) e vanádio (V). O petróleo é um recurso natural abundante o qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. Quando extraído do reservatório é comumente acompanhado por outras substâncias tais como água, matéria inorgânica e gases.

Estudos arqueológicos mostram que a utilização do petróleo iniciou-se 4000 anos antes de Cristo, sob diferentes denominações, tais como betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de São Quirino, nafta da Pérsia, entre outras (<http://igc>).

Atualmente, o petróleo é a principal fonte de energia do planeta, porém é uma riqueza distribuída de forma não igual entre os países e um recurso não-renovável. Assim, o petróleo se tornou provavelmente a mais importante substância negociada entre países e corporações e tem sido, a partir do século XX, um fator político importante (<http://wikipedia>).

Neste trabalho de dissertação de mestrado, o óleo cru será denominado como petróleo, enquanto, os sub-produtos receberão nomes comercialmente e industrialmente conhecidos, de acordo com as suas especificações.

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 (<http://petroleoonline>). Em estado natural, todo petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e de carbono. Esta mistura de compostos orgânicos contém, ainda, em proporções bem menores, derivados oxigenados, nitrogenados e sulfurados. Esses átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre se combinam de forma variável. Aos componentes mais viscosos e pesados correspondem moléculas contendo grande número de átomos de carbono, enquanto que os componentes mais leves e voláteis apresentam número menor de átomos de carbono, formando cadeias menos longas (<http://petrobras>).

A composição bruta de um óleo cru pode ser definida por três grupos: hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e resinas e asfaltenos. Os hidrocarbonetos saturados podem ser divididos ainda em parafínicos, cujas cadeias de átomos são retilíneas com ligações simples e em naftênicos, de cadeias fechadas com ligações simples. A composição química do petróleo é dada, geralmente, em termos de parafinas (alcanos), naftênos (cicloalcanos) e aromáticos e os petróleos também são chamados segundo esta classificação (Tissot & Welte, 1978).

Os hidrocarbonetos saturados normalmente são os encontrados em maior quantidade nos petróleos, exceto em óleos biodegradados. Podem compreender cerca de 60% em óleos parafínicos-naftênicos, cerca de 40-45% em óleos ditos aromáticos e de 20-25% em óleos biodegradados. Os hidrocarbonetos aromáticos e nafteno-aromáticos são normalmente o segundo maior grupo encontrado nos petróleos. Seu conteúdo varia de 20 a 45% em peso para 87% dos óleos. As resinas e asfaltenos compreendem cerca de 0 a 40% em óleos normais. Em óleos pesados seu conteúdo pode variar de 25 a 60%, devido a uma eliminação ou degradação de hidrocarbonetos (Tissot & Welte, 1978).

De fórmula geral, C_nH_{2n+2} , os alcanos são os hidrocarbonetos de cadeia normal ou ramificada conhecidos na indústria de petróleo pelo nome de parafínicos (Figura 2.1), por serem os principais constituintes do produto comercial denominado parafina. Os petróleos

encontrados no Brasil têm sido, predominantemente, de base parafínica (<http://petrobras>).

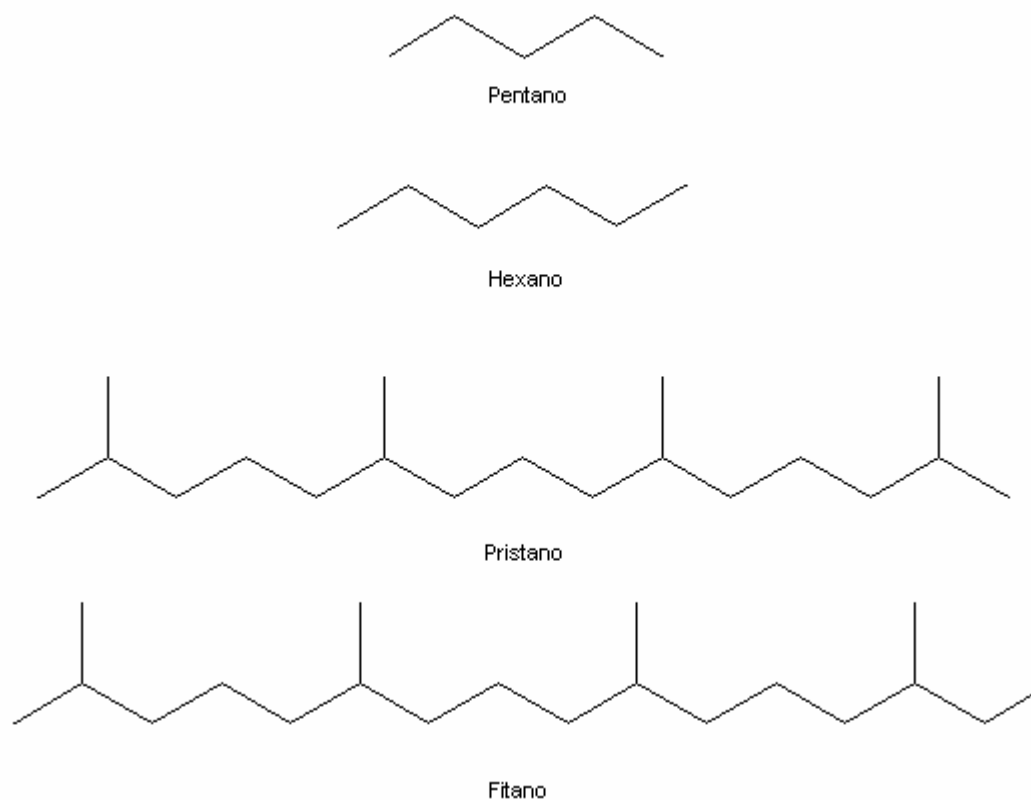


Figura 2.1: Exemplos de moléculas de hidrocarbonetos saturados encontrados no petróleo.

Os cicloalcanos são hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n} , podendo conter uma ou mais cadeias cíclicas (Figura 2.2). São conhecidos na indústria de petróleo como naftênicos, devido à sua presença no petróleo ocorrer a partir da fração do petróleo denominada nafta.

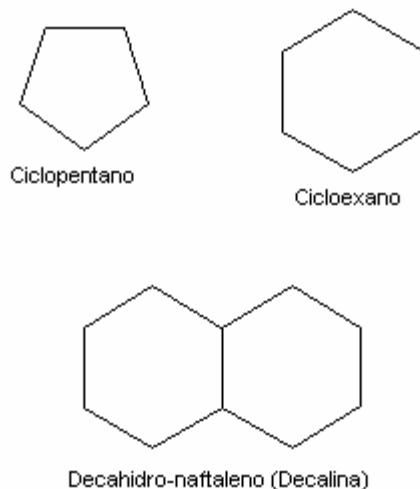


Figura 2.2: Exemplos de estruturas naftênicas encontradas no petróleo

Os compostos aromáticos são aqueles que possuem apenas anéis aromáticos e cadeias curtas. Podem ocorrer compostos do tipo mono-aromáticos e poli-aromáticos, variando de 1 a 5 o número de anéis benzênicos (Figura 2.3). Sua fórmula geral é C_nH_{2n-p} onde p varia com o número de anéis (Benzeno $p=6$; Naftaleno $p=12$; Fenantreno $p=18$).

No petróleo podem, ainda, ocorrer os hidrocarbonetos mistos, isto é, que apresentem simultaneamente núcleos aromáticos e naftênicos (Figura 2.4) incluindo compostos com um a três anéis aromáticos condensados normalmente ligados a um, dois ou três anéis naftênicos. Sua estrutura típica possui de 2 a 5 ciclos, variando a fórmula molecular de C_nH_{2n-8} a C_nH_{2n-18} . Os compostos nafteno-aromáticos são, normalmente, os maiores constituintes das frações pesadas e ocorrem em maior proporção nos petróleos considerados “jóvens” (Tissot & Welte, 1978).

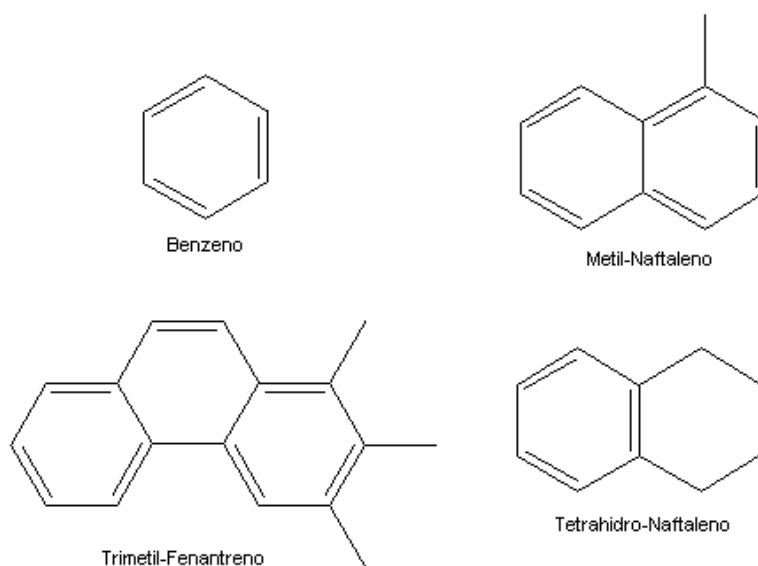


Figura 2.3: Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos encontrados no petróleo.

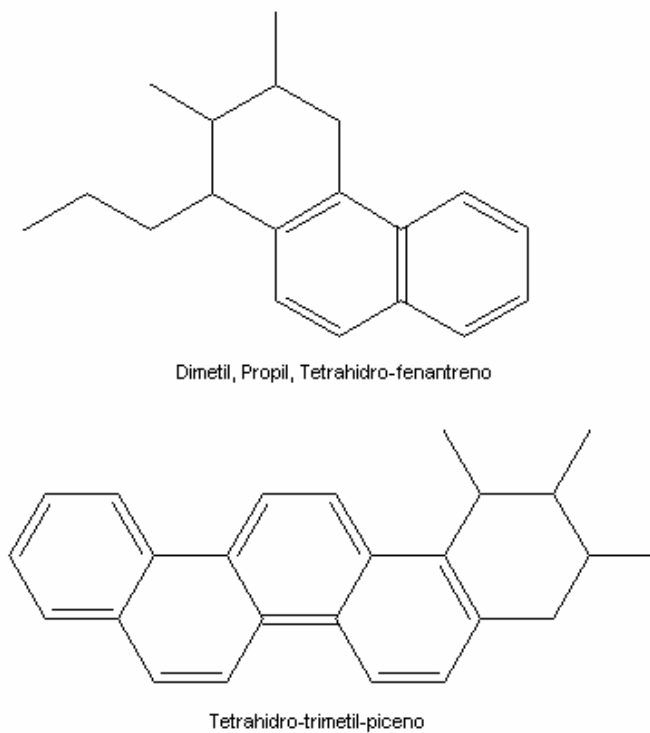


Figura 2.4: Exemplos de hidrocarbonetos nafteno-aromáticos encontrados no petróleo.

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejadas nos derivados, o petróleo é formado também por compostos que contêm heteroátomos, e estes são chamados não hidrocarbonetos, dentre os quais podem ser citados os asfaltenos e as resinas, que predominam no óleo combustível e no asfalto e os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos.

As resinas e os asfaltenos são moléculas de estrutura complexa de alto peso molecular, formados por um arranjo complexo de moléculas policíclicas aromáticas ou núcleos naftenoaromáticos, com cadeias e heteroátomos (O, N, S) (Soares, 2005).

A presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos resultam na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica e a viscosidade (Tissot & Welte, 1978).

As resinas e os asfaltenos são, usualmente, distinguidos pela solubilidade. A separação com propano separa as resinas e os asfaltenos do resto do óleo, e a precipitação com n-pentano ou n-heptano separa as resinas (solúveis) dos asfaltenos (insolúveis), já que os asfaltenos são insolúveis em compostos parafínicos leves, e as resinas são mais solúveis e polares. Alternativamente, os asfaltenos são rapidamente separados dos óleos cru com n-hexano ou n-heptano, e as resinas são separadas dos hidrocarbonetos por cromatografia líquida em alumina (Tissot & Welte, 1978).

Os asfaltenos quando separados, se apresentam, geralmente, sob a forma de um sólido amorfo quebradiço, com uma coloração que varia do marrom escuro ao negro. Ao serem aquecidos não apresentam ponto de fusão definido e sofrem decomposição (Speight, 1991 apud Soares, 2005).

A unidade básica da estrutura de um asfaleno é um poliaromáticocondensado (Figura 2.5). Esta estrutura aromática condensada apresenta porções altamente reativas capazes de se ligarem a metais, principalmente Ni e V. Quando se comparam óleos biodegradados e não-biodegradados, os primeiros apresentam um aumento nesta fração (Peters & Moldowan, 1993; Hunt, 1996 apud Soares, 2005).

Dados de ressonância magnética nuclear (RMN) indicam que as resinas são muito menores que os asfaltenos, que têm de um a seis anéis em sua estrutura e que possuem substituintes com grande comprimento de cadeia como mostra a Figura 2.6 (Speight, 1991 apud Soares, 2005). O peso molecular das resinas pode variar de 500 a 1000 g/mol, enquanto a dos asfaltenos é superior a 1000 g/mol.

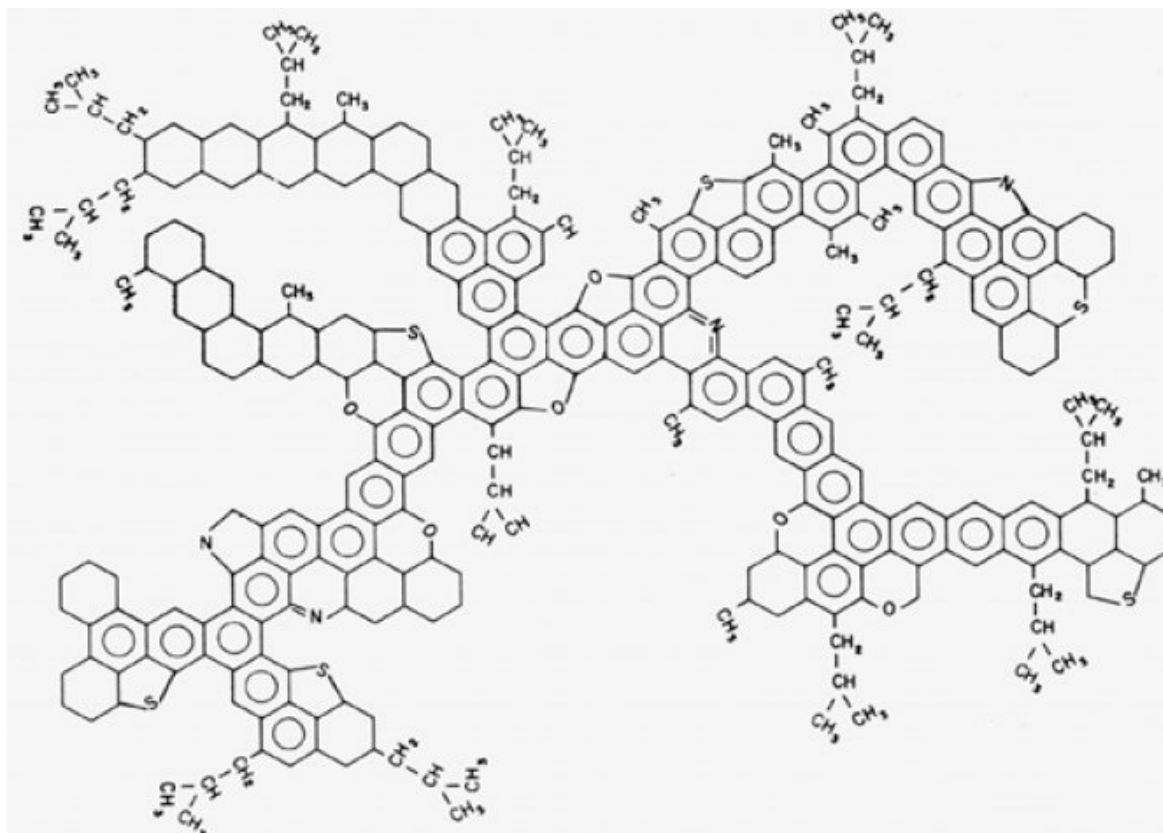


Figura 2.5: Molécula de Asfalteno obtida de óleo cru tipo Maya (Altamirano *et al.*, 1986)

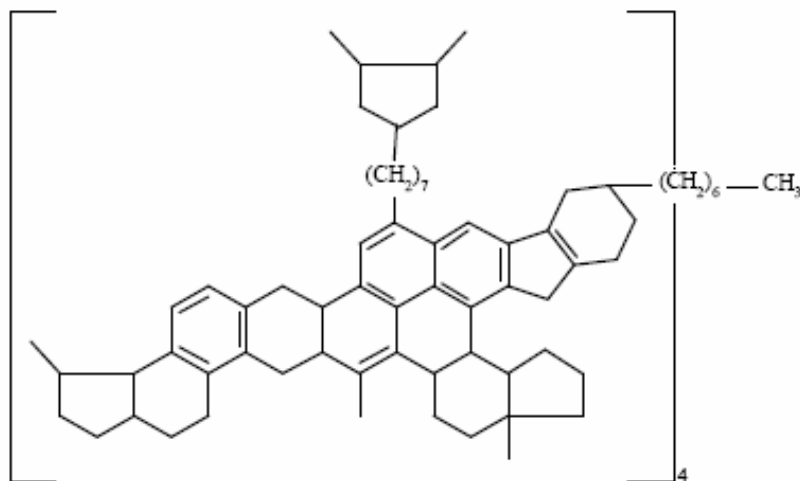


Figura 2.6: Estrutura hipotética da resina de um óleo americano (Speight, 1991 apud Soares, 2005).

Os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metálicos são chamados de contaminantes e são responsáveis por efeitos indesejáveis nos derivados do petróleo. A ocorrência dos contaminantes no petróleo varia bastante, podendo aparecer em toda a faixa de ebulição tendendo a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas.

O processo de refino constitui-se de um conjunto de processos físicos e químicos pelo qual o petróleo bruto passa, para a obtenção de sub-produtos determinados. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e industrializá-las, transformando-as em produtos importantes para a venda.

O objetivo inicial das operações na refinaria consiste em conhecer a composição do petróleo a ser destilado, pois são variáveis a constituição e o aspecto do petróleo bruto, segundo a formação geológica do terreno de onde é extraído, e é através destas informações de composição que é determinada a rota de processamento para cada óleo.

Os produtos de petróleo são constituídos pelas chamadas frações de petróleo,

obtidas a partir dos diversos processos de refino de diferentes óleos. Em um produto de petróleo, podem estar presentes uma ou mais frações de diferentes processos de refino.

O primeiro processo a que o óleo bruto é submetido é a retirada de água, sedimentos e sal. Normalmente, estas operações são feitas antes mesmo do petróleo chegar à refinaria.

O processamento ou refino de petróleo se inicia com as destilações atmosférica e a vácuo, de onde se obtém as chamadas frações básicas de refino, as quais podem compor diretamente um produto ou servir de carga para outros processos.

Na destilação atmosférica o petróleo é aquecido e fracionado em uma torre que possui pratos perfurados em várias alturas. Como a parte inferior da torre é mais quente, os hidrocarbonetos gasosos sobem e se condensam ao passarem pelos pratos. Nessa etapa são extraídos: gases combustíveis, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, nafta, solventes e querosenes, óleo diesel e um óleo pesado, chamado resíduo atmosférico, que é extraído do fundo da torre. Esse resíduo é então reaquecido e levado para uma outra torre, onde o seu fracionamento ocorrerá a uma pressão abaixo da atmosfera (destilação a vácuo). Nesta torre será extraída mais uma parcela de óleo diesel e um produto chamado genericamente de Gasóleo, que não constitui um produto pronto. Ele servirá como matéria-prima para produção de gases combustíveis, GLP, gasolina e outros. O resíduo de fundo da destilação a vácuo é recolhido na parte inferior da torre e será destinado à produção de asfalto ou será usado como óleo combustível pesado (<http://petrobras>). Na Tabela 2.1 são mostradas as faixas de destilação de alguns dos principais compostos obtidos no refino.

Após o fracionamento do petróleo, obtém-se correntes com composições ricas em C1-C4 (GLP), C5-C10 (gasolina), dentre outros produtos. A distribuição das frações de hidrocarbonetos no petróleo bruto é o que determina a sua qualidade. Petróleos ricos em componentes mais leves são mais caros, apresentam elevado grau de recuperação, com poucas perdas representadas pelas frações pesadas (estas de menor valor comercial), além de serem mais facilmente processados, reduzindo, assim, esforços com equipamentos e consumo de energia.

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

Uma série de outras unidades de processamento são utilizadas na transformação das frações pesadas em produtos mais leves (de maior valor agregado) e coloca as frações destiladas nas especificações adequadas para consumo.

No presente trabalho, o petróleo Beta (nome fantasia) será estudado. Este petróleo foi fornecido pelo CENPES/PETROBRAS e não se trata de um petróleo bruto, e sim, de um resíduo 460°C+ (ponto inicial de ebulição de 460°C) e um resíduo 540°C+ (ponto inicial de ebulição de 540°C) provenientes da coluna de destilação a vácuo. Nessa dissertação, estes resíduos serão denominados como: resíduo de vácuo Beta 460°C+ e resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Tabela 2.1: Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo (<http://hsw.uol> - modificada).

Produto	Faixa de Destilação	Principais Aplicações Industriais
Gás de Petróleo	Abaixo de 40°C	Aquecer, cozinhar, fabricação de plásticos
Nafta	60 a 100°C	Produção de gasolina
Gasolina	40 a 205°C	Combustível de motores
Querosene	175 a 325°C	Combustível para motores de jatos e tratores, material inicial para fabricação de outros produtos
Gasóleo ou Diesel Destilado	250 a 350°C	Diesel, óleo combustível, material intermediário para fabricação de outros produtos
Óleo Lubrificante	300 a 370°C	Óleo de motor, graxa e outros lubrificantes
Petróleo Pesado ou Óleo Combustível	370 a 600°C	Combustível industrial, material intermediário na fabricação de outros produtos
Resíduos	Acima de 600°C	Coque, asfalto, alcatrão, breu, ceras, material inicial para fabricação de outros produtos

A Tabela 2.1 pode variar de acordo com a composição do petróleo cru.

2.2- Lubrificantes

Óleos lubrificantes básicos são óleos obtidos do refino de determinados tipos de petróleo. A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra (<http://anp>). São usados comumente para dissipar os calores gerados pelo atrito, separar as superfícies em movimento e controlar o desgaste corrosivo.

Quanto à natureza, os lubrificantes podem ser apresentados na forma gasosa, líquida, pastosa ou semi-sólida e sólida. Os lubrificantes líquidos podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo, ainda, ser constituído pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos) (<http://petrobras>).

Os Lubrificantes derivados de petróleo (óleos minerais) são quimicamente constituídos por hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, podendo conter quantidades menores de hidrocarbonetos aromáticos e, raramente, traços de hidrocarbonetos olefínicos. De acordo com o tipo de hidrocarbonetos que prevalece na sua composição, são denominados como: óleos lubrificantes básicos naftênicos ou óleos lubrificantes básicos parafínicos (<http://petrobras>).

Uma das características mais importantes de um óleo lubrificante é sua viscosidade que deve variar o mínimo possível em altas temperaturas. Óleos lubrificantes são definidos como leves ou pesados de acordo com suas viscosidades cinemáticas a 40°C e peso molecular (Sbaite, 2003).

Neste trabalho, serão investigados dois tipos de óleos lubrificantes parafínicos nacionais, com viscosidades diferentes.

2.3- A Curva PEV

A determinação da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), através da qual os petróleos são avaliados, está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição de até 565°C. Dois métodos convencionais especificados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são necessários para a determinação da distribuição de ponto de ebulição de óleos crus. O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para obtenção de destilados com temperatura de ebulição equivalente a pressão atmosférica de até 400° C. O segundo método, ASTM D5236, realizado à pressões reduzidas (50-0,1 mmHg) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C. Usualmente, o máximo de temperatura atmosférica equivalente possivelmente atingida com método ASTM D5236 é 565°C.

Entretanto, para valores de temperaturas maiores que 565°C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV (Sbaite, 2005). A extensão do ponto final da curva PEV do petróleo é muito importante, pois, para alguns petróleos, o rendimento acima de 565°C pode ser próximo a 30%.

Dentre algumas propostas correntes para a determinação da curva PEV acima de 565°C, estão a destilação simulada por cromatografia gasosa (DS-CG) que não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565°C são analisadas, por apresentarem grande quantidade de componentes com elevado peso molecular (Sbaite, 2005).

A destilação simulada a altas temperaturas por cromatografia gasosa (AT-DS-CG) (Madhusudan, 1998 apud Sbaite, 2005) é um método que também não é padronizado e apresenta problemas de decomposição térmica, devido à sua elevada temperatura operacional, gerando resultados com certo grau de incerteza (Sbaite, 2005).

Outros métodos, como destilação simulada por cromatografia líquida (SD-HPLC) (Padlo e Kugler, 1996 apud Sbaite, 2005) e a destilação simulada por fluido supercrítico

(SD-SFC) (Satou *et al.*, 2000 apud Sbaite, 2005), também não estão padronizados, pois são técnicas recentes e não estão plenamente estabelecidas (Sbaite, 2005).

Finalmente, tem-se o método utilizando o processo de destilação molecular (Maciel Filho *et al.*, 2001 e Maciel Filho *et al.*, 2004) o qual se apresenta como técnica potencial para obtenção de porcentagem de volume líquido em relação à temperatura para as frações de destilado. Em Batistella (1999), pode ser verificada a robustez do processo de destilação molecular aplicada a produtos naturais, uma vez que é um processo que apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevado peso molecular e termicamente sensíveis (Batistella e Maciel, 1998). No caso do petróleo, evita o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV acima de 565°C. A compatibilidade destes materiais com a técnica da destilação molecular tem sido reportada (Boduszynski e Altgelt, 1994 apud Sbaite, 2005).

Ainda, em Batistella *et al.* (2005), os dados de temperatura do destilador molecular e porcentagem de destilado, determinados experimentalmente, foram utilizados na extensão da curva PEV, e uma nova correlação foi apresentada (Equação 2.1):

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

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

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

Esta correlação permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em pontos de ebulição verdadeiros.

Segundo Batistella *et al.* (2005), a extensão da curva PEV a partir de dados de

operação do destilador molecular atingiu valores próximos a 700°C, com ótima continuidade e substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas metodologias ASTM. Ainda, avaliando-se as curvas PEV (temperatura versus porcentagem de destilado acumulada), verificou-se que, quando a curva PEV estendida através de dados de operação do destilador molecular é extrapolada para valores de 100% de porcentagem de destilado acumulada (Figura 2.7) a tendência da curva é uma assintótica (comportamento esperado), enquanto que a extrapolação da curva PEV obtida via metodologias ASTM convencionais tende a se estabilizar, ou seja, comportamento não comum, até porque a extensão não é prevista no ajuste da correlação com os dados obtidos das metodologias ASTM.

Ainda segundo Batistella *et al.* (2005), a extensão da curva PEV a partir dos dados obtidos com a destilação molecular proporcionou bons ajustes incluindo os valores de PEV acima de 700°C. Naturalmente, que a expressão desenvolvida foi feita para um universo de apenas 05 petróleos. Com um universo maior de dados, a nova correlação para dados do destilador molecular poderá ser atestada e/ou ajustada para uma maior precisão, incluindo a extensão para valores de PEV acima de 700 °C.

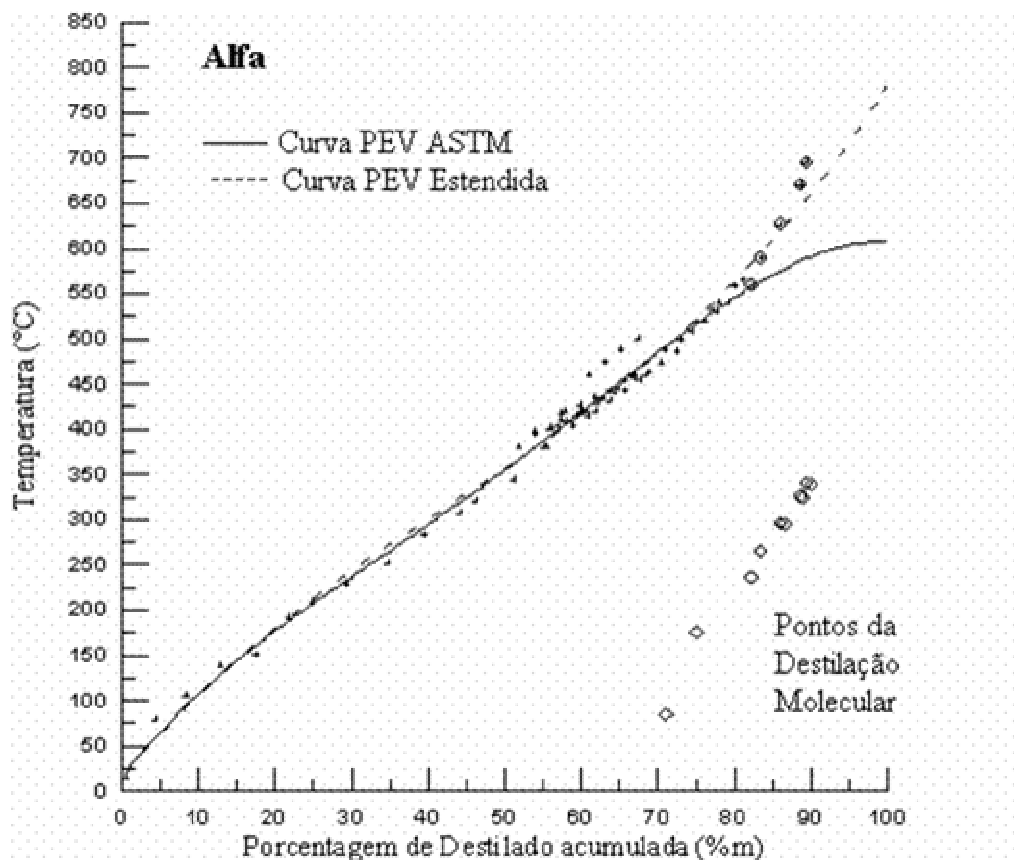


Figura 2.7: Curvas PEV ASTM e determinada por Batistella *et al.* (2005), e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Alfa (nome fantasia).

2.4- O Processo de Destilação Molecular

O processo de destilação molecular foi inicialmente desenvolvido para permitir a purificação de produtos termicamente sensíveis e hoje é muito usado na purificação de materiais de alto valor agregado como nas indústrias de química fina. Algumas aplicações usais para este processo são:

- Produção de pró-vitamina A através do óleo de palma (Batistella e Maciel, 1998);
- Produção de vitamina E a partir de α , β , γ e δ tocoferóis obtidos do destilado desodorizado do óleo de soja (Martins *et al.*, 2006);
- Produção de vitamina K (Hickman, 1943 apud Batistella, 1999);
- Preparação de cosméticos, como, por exemplo, álcool de lanolina e ácidos de lanolina. (Batistella e Maciel, 2002);
- Purificação e fracionamento de óleos essenciais (Holló *et al.*, 1971 apud Batistella, 1999)
- Separação de compostos de alto peso molecular;
- Separação de derivados de petróleo (Sbaite, 2005)

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas e, conseqüentemente, a baixas temperaturas. Nestas condições, a decomposição térmica do material é praticamente nula.

Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (Hickman, 1943 apud Batistella, 1999).

A destilação molecular opera eficientemente a pressões de 0,0001 a 0,001 mmHg, onde a taxa de destilação é máxima, sem ocorrer retorno das moléculas evaporadas devido

a quase ausência de colisões de moléculas na fase vapor (Batistella, 1999).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixas temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular e termicamente sensíveis (Erciyes *et al.*, 1987 apud Batistella, 1999).

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

- Pela agitação vigorosa do líquido, o que exige destilador com agitação. Tem-se como exemplo deste processo, o destilador molecular com raspadores deslizantes. Os raspadores, numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador e o condensador, ambos cilíndricos e concêntricos (Batistella, 1999);
- Pelo fluxo gravitacional em cascata, ou filme descendente. O equipamento de filme descendente é formado por dois tubos concêntricos. O tubo interno é o evaporador e o tubo externo é o condensador (Batistella, 1999);
- Pelo espalhamento mecânico do líquido, formando uma película muito fina. Neste procedimento, o destilando é espalhado sobre a superfície de um disco, ou cone, mediante aplicação da força centrífuga; esta é a forma preferida de evaporador (Perry e Chilton, 1980).

O poder de separação dos destiladores moleculares é definido como a razão entre a separação na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de

operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande (Batistella, 1999).

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,01 a 0,001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído, normalmente, por dois ou mais estágios. Neste trabalho, o destilador molecular de filme descendente foi usado na obtenção dos dados experimentais.

2.5- O destilador Molecular de Filme Descendente

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente é mostrado na Figura 2.8 (modelo KDL 5 fabricado pela UIC-GmbH). A parte principal do destilador consiste de um evaporador e de um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos. A distância entre as paredes do evaporador e do condensador é da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente, da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido quente, conforme o tipo do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente a água. As dimensões principais desse equipamento são da ordem de 10 cm de altura (escala de laboratório), até 5 metros de altura (escala industrial).



Figura 2.8: Foto do destilador molecular de filme descendente modelo KDL 5 fabricado por UIC-GmbH pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

O projeto básico do equipamento que será utilizado no projeto é mostrado na Figura 2.8 Seu componente principal é a unidade de destilação molecular, contendo um evaporador vertical e um condensador interno centrado (em detalhe na Figura 2.9).



Figura 2.9: Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP

Também, contêm um dispositivo de alimentação com bomba de engrenagem, carrosséis giratórios que controlam a descarga de amostra nos cilindros coletores para destilados e resíduos (o que facilita a operação, uma vez que não há necessidade de quebra do vácuo a cada temperatura utilizada), um jogo de bombas de vácuo com um “trap” em linha à baixa temperatura e 4 unidades de aquecimento.

O princípio de operação é o seguinte: uma bomba de engrenagem de vazão constante alimenta a amostra sobre um prato de distribuição de líquido. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador, a qual está aquecida; a gravidade faz com que o líquido flua para baixo onde o sistema de agitação redistribui constantemente a amostra como um filme muito fino na parede de evaporador. Os componentes mais voláteis do material da alimentação vaporizam da superfície deste filme fino e condensam no condensador disposto internamente. O destilado e o resíduo são coletados separadamente.

Uma característica especial da destilação molecular é, como havia sido mencionado anteriormente, o fato do processo poder ser realizado a pressões abaixo de 10^{-3} mmHg. Isto significa que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura reduzida do filme torna possível um tempo de residência muito curto na superfície do evaporador aquecido, i.e. menos de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que as frações podem ser destiladas sem atingir a temperatura de decomposição dos materiais.

2.6- Planejamento de Experimentos

A necessidade da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempo, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (BOX *et al*, 1978 apud Rodrigues e Lemma, 2005).

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

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se está procurando. Nos experimentos realizados nesta dissertação, diferentes informações foram procuradas; para isso diferentes modalidades de planejamentos foram utilizadas. Dentre elas, estão o planejamento fatorial fracionário, o planejamento fatorial completo e o planejamento fatorial estrela completo.

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

Nesta dissertação, o software Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004) foi usado como ferramenta na análise estatística.

2.7 Determinação dos Pesos Moleculares

O peso molecular é um parâmetro importante na caracterização dos resíduos e destilados obtidos no processo de destilação molecular. Espera-se que quanto maior a temperatura de destilação, mais pesados sejam os resíduos formados no processo, e isto será comprovado através das determinações de pesos moleculares.

A técnica de osmometria de pressão de vapor tem sido a técnica mais aplicada na determinação de pesos moleculares de asfaltenos e resinas (Ramos, 2001) e por isso foi escolhida neste trabalho. Este método é bastante utilizado devido à facilidade de medida e ao fato de se poder usar várias temperaturas e solventes para diluir a amostra.

2.8 Osmometria de Pressão de Vapor

Osmometria de pressão de vapor (VPO) é uma técnica diferencial termoeletrica de determinação do peso molecular médio numérico (\overline{Mn}). A base deste método é a medida da pequena diferença de temperatura resultante da transferência de massa entre gotas de

solvente puro e da solução da amostra, mantida na atmosfera do vapor, que é proporcional ao número de moles do soluto por unidade de massa da amostra (Takahashi *et al.* 1997).

Os princípios da técnica de osmometria de pressão de vapor foram reportados por Ramos, (2001). Esta técnica envolve o uso de uma substância de peso molecular conhecido como referência. O peso molecular é calculado pela relação entre duas constantes calculadas: a da substância de referência (padrão primário) e da substância que se deseja determinar o peso molecular. Para o padrão primário recomenda-se empregar uma substância de peso molecular conhecido, com alto grau de pureza e quimicamente estável. (Ramos, 2001).

Na Figura 2.10 é mostrada uma representação esquemática de um osmômetro de pressão de vapor.

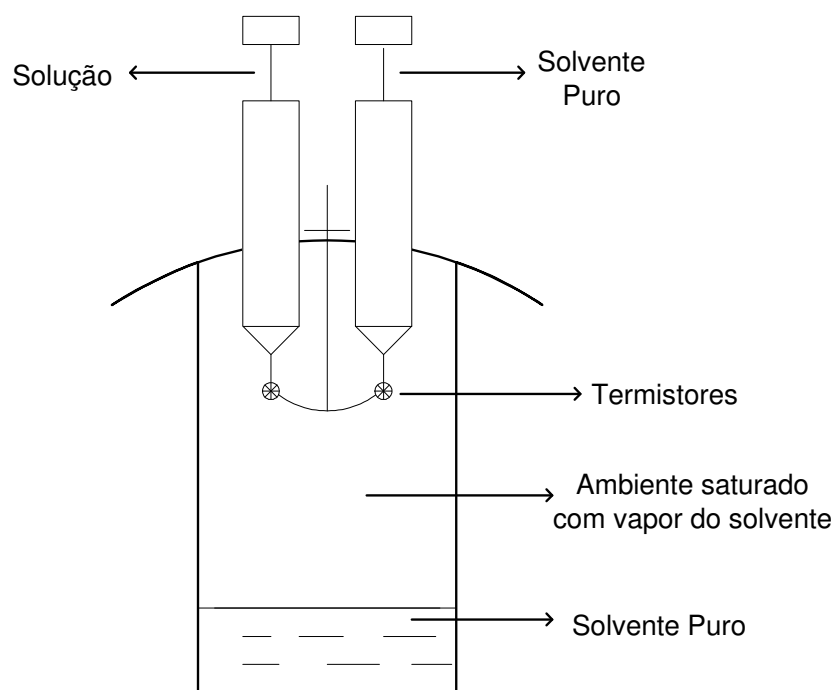


Figura 2.10: Representação esquemática simplificada do osmômetro de pressão de vapor

Em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente, que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar o peso molecular. Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores, ocorrerá uma perturbação do equilíbrio termodinâmico e devido ao abaixamento da pressão de vapor haverá condensação do vapor, que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, com conseqüente queda na temperatura e na resistência. A leitura é geralmente obtida através da diferença de potencial em um milivoltímetro, conhecendo-se a resistência elétrica estabelecida (Ramos, 2001).

O peso molecular médio numérico de uma substância é determinado pela relação entre duas constantes calculadas K_p (constante do padrão) e K_a (constante da amostra). As constantes K_p e K_a são obtidas pelo intercepto das curvas que representam a variação do sinal elétrico (leitura do osmômetro de pressão de vapor) em função da concentração da solução. Relaciona-se então, duas substâncias diferentes através de suas constantes: a constante obtida para o padrão (K_p) que é descrita em termos de números de partículas, pois envolve unidades em bases molares, e a constante da amostra (K_a), que envolve unidades mássicas. Assim, tem-se que K_p é dado em concentração molar (Kg/mol) e K_a em concentração mássica (Kg/g), sendo o peso molecular a razão entre estas duas constantes como mostra a Equação 2.2.

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad 2.2$$

Assim, o peso molecular médio numérico é determinado pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar peso molecular.

2.9 Determinação das Densidades

A densidade é uma propriedade que varia inversamente com a temperatura e expressa a relação entre a massa e o volume de determinada substância. Na indústria petrolífera, a unidade de medida de densidade é, geralmente, expressa em termos de uma escala hidrométrica chamada grau API (American Petroleum Institute), que expressa a densidade relativa de um óleo ou derivado.

A escala API, medida em graus, varia inversamente com a densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API (°API) é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 normalmente são considerados leves; entre 22° e 30° API, são médios; abaixo de 22°API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 14°, são petróleos extrapesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado. A equação para o cálculo do °API a partir da densidade relativa é apresentada na Equação 2.3.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{densidade relativa} \frac{60^{\circ}}{60^{\circ}}} - 131,5 \quad 2.3$$

O volume e, portanto, a densidade dos derivados de petróleo, varia com a temperatura. A indústria do petróleo estabeleceu 60°F (16°C) como a temperatura padrão para o volume e medidas de °API.

Os petróleos descobertos no Brasil nos últimos anos são de alta densidade (petróleos pesados), diminuindo, assim, o grau de flexibilidade das refinarias e reduzindo a produção de frações leves, que são, justamente, aquelas cuja demanda mais cresce.

A partir da observação da densidade do petróleo, estimam-se os tipos de derivados que terão maiores possibilidades de serem produzidos no processamento do petróleo. Por exemplo, petróleos com densidades mais baixas ($>^{\circ}\text{API}$) terão maior probabilidade de produzir nafta para a indústria petroquímica. Petróleos com densidades maiores ($<^{\circ}\text{API}$) apresentam maior probabilidade de produzir asfalto e óleos lubrificantes. Quanto mais pesado o óleo, menor a sua variação de densidade em relação à temperatura do destilado e à medida que o número de átomos de carbono nas moléculas aumenta, a densidade também aumenta.

A medida da densidade das frações obtidas no destilador molecular são um bom indicador da qualidade do óleo cru, além de poder ser correlacionada com a aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade das amostras. A densidade é uma propriedade importante no processamento dos óleos brutos, assim como para seus sub-produtos.

2.10- Fracionamento das Amostras de Petróleos em Classes de Compostos - Métodos SARA e SAP

A caracterização do petróleo é fundamental na produção de seus derivados. A operação e o projeto de equipamentos assim como os processos são completamente dependentes da caracterização dos produtos iniciais e também finais. Assim, é de extrema importância conhecer a composição e as características químicas e físico-químicas dos produtos iniciais e finais de uma refinaria.

As características do óleo bruto determinam as melhores rotas de processamento de acordo com a sua composição. A composição dos óleos brutos, geralmente, varia de acordo com o campo produtor, ou seja, com o tipo de formação geológica. Esta variação acontece devido à grande possibilidade de combinações diferentes de hidrocarbonetos.

A caracterização de uma substância pode ser obtida por determinações experimentais ou por métodos de cálculo que permitam estimar sua composição e suas

propriedades.

Segundo Farah (2006), um dos principais objetivos de se caracterizar petróleos é determinar as quantidades relativas das famílias de hidrocarbonetos, principalmente os parafínicos, naftênicos e aromáticos, para fins de projeto, operação, controle e otimização de processos de refino.

A caracterização de misturas complexas como o petróleo e derivados pode ser feita de forma quase completa por meios analíticos. Para frações leves, a caracterização pode ser feita por cromatografia gasosa (CG). No entanto, é impraticável fazê-lo por este método analítico para as demais frações. No caso das frações médias, usam-se técnicas analíticas como a espectrometria de massa (CG) e a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), das quais se obtêm dados sobre a composição, segundo os tipos de hidrocarbonetos presentes. Para as frações pesadas, existem, ainda, maiores limitações nos dados de composição obtidos por meios analíticos (Farah, 2006).

Segundo Van Nes e Van Westen (1951) apud Farah (2006), a separação das frações pesadas de petróleos em componentes individuais é uma “empreitada sem esperança”. Mesmo a preparação e identificação de frações uniformes – contendo exclusivamente moléculas de mesmo tipo e tamanho – é extremamente difícil e demanda muito tempo. Segundo Farah (2006), esta afirmação permanece atual à medida que a necessidade da caracterização dos petróleos, principalmente os pesados, e seus resíduos crescem. Quanto maior o ponto de ebulição da fração de petróleo, maior a sua complexidade química e tanto mais difícil e cara é a sua caracterização por técnicas analíticas de laboratório.

Contudo, da mesma forma que para o óleo bruto, a caracterização das amostras de resíduos do destilador molecular é essencial na escolha da rota de processamento destes materiais e permitirá o estabelecimento de condições operacionais otimizadas nas unidades de refino, buscando a obtenção de maiores rendimentos nestas unidades.

Neste trabalho, o “pré fracionamento” envolve todas as etapas e procedimentos que pretendem separar os resíduos da destilação molecular em grandes grupos de

compostos.

As primeiras tentativas de pré-fracionar produtos de petróleo e de outros combustíveis fósseis foram baseadas em extração. De um modo geral, estes métodos apresentam muitos inconvenientes, são intensivos em mão de obra, demorados e estão sujeitos a problemas como a formação de emulsões ou de precipitados. Devido aos inconvenientes citados, os métodos de extração foram progressivamente substituídos por métodos baseados em Cromatografia Clássica (Barbosa, 2000).

Radke *et al.* (1980) desenvolveram um método para a separação de grupos de hidrocarbonetos, aplicados a análises geoquímicas de óleos crus. O método propõe a separação da amostra em três grandes grupos: aromáticos, saturados e polares (SAP).

Segundo Pfilp (1985) apud Rebouças (1992), a separação do petróleo em compostos saturados, aromáticos e polares é feita, normalmente, por cromatografia em coluna de sílica gel ou alumina e através de gradiente de polaridade dos solventes.

Um dos métodos mais utilizados na caracterização de óleos pesados é o método SARA, em que o óleo é fracionado por precipitação seletiva (para os asfaltenos) e técnicas cromatográficas em quatro classes de componentes: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos.

Uma técnica cromatográfica que vem se mostrando bastante promissora nas análises de petróleo é a cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chamas (TLC-FID) (Cavanagh *et al.*, 1995; Goto *et al.*, 1994; Ishihara *et al.*, 1995; Venkateswaran *et al.*, 1995; apud Stephens, 2004). O método utiliza um processo de cromatografia baseado na polaridade dos compostos do petróleo e na energia de ionização dos compostos orgânicos que são quantificados pelo FID. A técnica de TLC-FID supera algumas das limitações de outras análises do petróleo e provou ser uma técnica semi-quantitativa rápida, conveniente, e de confiança na caracterização dos compostos do petróleo (Cavanagh *et al.*, 1995; Cebolla *et al.*, 1998; Goto *et al.*, 1994; Ray *et al.*, 1981; Selucky, 1985; Vela *et al.*, 1998 apud Stephens, 2004). O TLC-FID pode produzir medidas quantitativas de cada uma das quatro frações do petróleo (Stephens, 2004).

Neste trabalho, as amostras de resíduos obtidas no processo de destilação molecular serão fracionadas em classes de compostos através das técnicas de separação SARA e SAP, e os resultados serão comparados entre eles.

A seguir, no *Capítulo 3*, serão descritas as metodologias adotadas na execução deste trabalho.

Capítulo 3- METODOLOGIA

Neste capítulo, serão descritos com detalhes os equipamentos e as metodologias utilizadas para a execução deste trabalho.

É válido ressaltar que para realização de algumas das caracterizações dos destilados e resíduos obtidos no processo de destilação molecular, houve o apoio estrutural do Laboratório do Prof. Dr. Watson Loh e colaboradores (utilizando o osmômetro de pressão de vapor) do Instituto de Química (IQ)/UNICAMP e também do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello (CENPES/PETROBRAS), a quem novamente agradecemos.

As metodologias empregadas na execução deste trabalho de dissertação de mestrado são mostradas na Figura 3.1 e estão descritas a seguir.

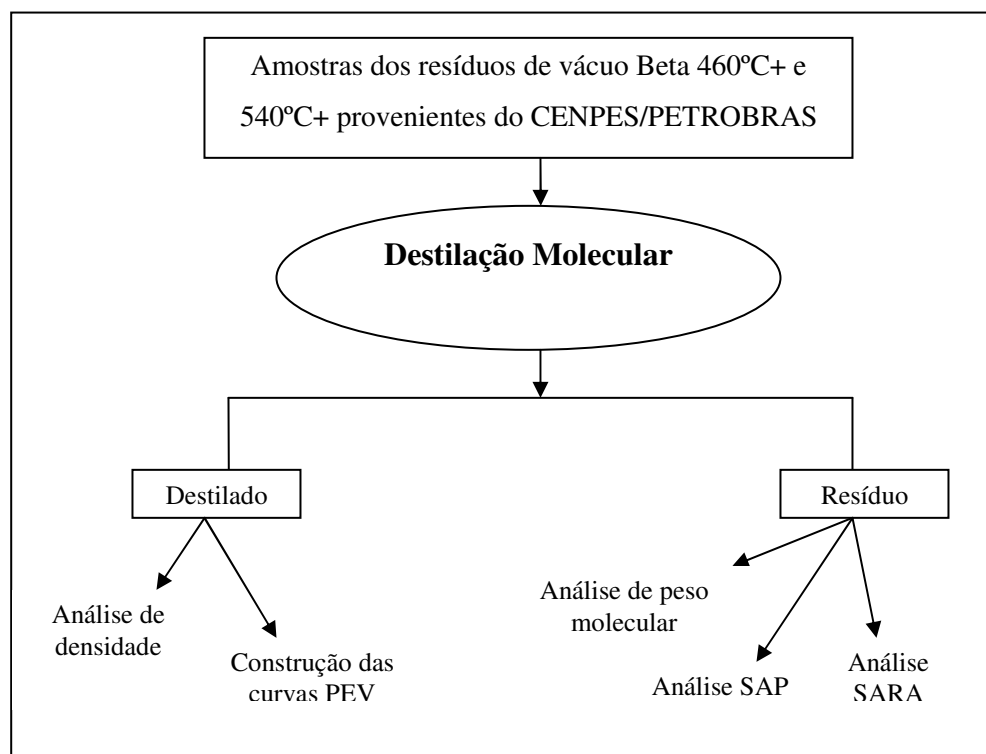


Figura 3.1: Metodologia dos trabalhos executados nesta dissertação.

3.1 Destilador Molecular de Filme Descendente

3.1.1 O Equipamento

O destilador molecular de filme descendente utilizado neste trabalho 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 (Figura 2.4) (Maciel Filho *et al.*, 2001).

O destilador molecular de filme descendente é constituído, basicamente, por um evaporador externo e um condensador interno, em detalhe na Figura 3.2, ambos concêntricos e cilíndricos, onde ocorre o processo de separação. As distâncias entre a parede do evaporador e o condensador é da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço existe vácuo da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} mmHg. Na parede interna do evaporador existem, ainda, pás de agitação, com rotação controlável, que garantem a uniformidade do filme formado dentro do evaporador.

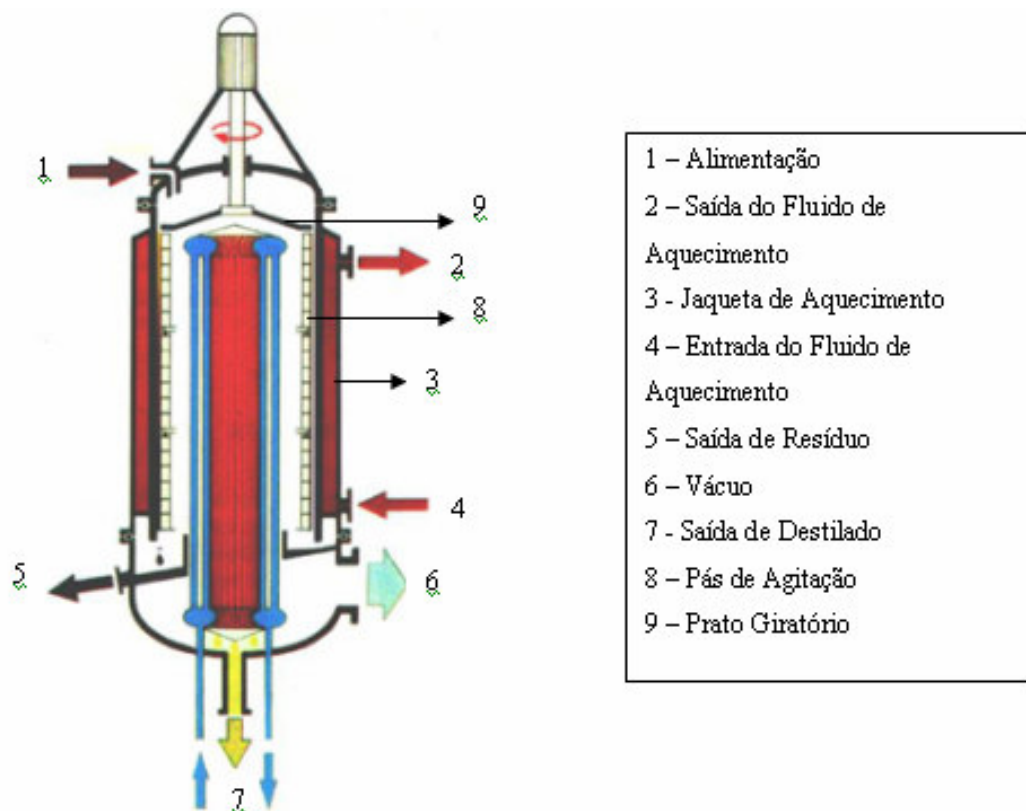


Figura 3.2: Visão interna do Destilador Molecular de Filme Descendente

O evaporador é envolvido por uma camisa de aquecimento, onde circula um fluido com capacidade de aquecimento de até 350°C, enquanto o condensador é em forma de serpentina e resfriado através de um líquido refrigerante, neste caso a água. Para garantir uma boa separação dos compostos, uma diferença de temperatura entre o condensador e o evaporador, de no mínimo, 50° C foi obedecida.

O evaporador molecular utilizado neste trabalho é feito de vidro, para facilitar a visualização do processo, e possui cerca de 23 cm de altura e um diâmetro de 10 cm (em detalhe na Figura 3.3).

O destilador possui um sistema de coleta de amostras composto por dois carrosséis. Cada carrossel apresenta 06 tubos receptores que podem ser movidos pelo operador sem a interrupção do processo de destilação (Figura 3.3) e permitem que até 5 corridas sejam realizadas sem a necessidade de interromper o processo, sendo que um tubo é usado para descarte.



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

Além disso, o sistema conta com 04 controladores de temperatura independentes, que controlam as temperaturas da alimentação, do evaporador, do condensador e da saída de resíduo. Na Tabela 3.1 encontram-se as variações de temperatura possíveis em cada parte do destilador.

Tabela 3.1: Variações aceitáveis de temperatura no destilador molecular.

	Variações de temperatura aceitáveis
Evaporador	80 a 340°C
Condensador	de atmosférica a 90°C
Alimentação	40 a 200°C
Saída de Resíduo	50 a 300°C

O sistema responsável pelo vácuo do processo é composto por uma bomba mecânica de dois estágios e uma difusora. A primeira bomba faz o vácuo mais fraco (até 10^{-3} mmHg) e a segunda é responsável pelo alto vácuo do sistema (10^{-3} mmHg). É composto, ainda, por válvulas e um sistema de “trap”.

Ainda, pode-se mencionar que a vazão do sistema é controlada por uma bomba com capacidade de operação de 0,3 a 1,5 Kg/h.

3.1.2 O Processo de Destilação Molecular

O líquido a ser destilado é colocado em um reservatório, com capacidade para aquecimento, onde adquire a temperatura de alimentação. Esta etapa é extremamente importante no caso de amostras viscosas a temperatura ambiente, como é o caso dos petróleos.

Em seguida, a amostra é alimentada na parte superior do destilador, através de uma bomba dosadora com velocidade de alimentação controlada, onde um disco giratório espalha a amostra de forma uniforme em toda a circunferência do destilador. A superfície interna do evaporador é então coberta por fina camada de amostra. Na parede interna do evaporador existem, ainda, pás giratórias, que garantem a uniformidade do filme que está sendo formado. Nesta etapa do processo, a amostra percorre toda a extensão do destilador devido às forças de gravidade, e é neste momento que as moléculas mais leves se despreendem da amostra e seguem no sentido do condensador, que está a uma temperatura mais fria, onde as moléculas evaporadas condensam. As partículas mais pesadas, que não foram evaporadas, são retiradas ao final do percurso que percorreram dentro do destilador como resíduos, enquanto as partículas que chegaram no condensador são retiradas como destilado.

O sistema de coleta de destilados e resíduos é feito através dos dois carrosséis giratórios mostrados na Figura 3.3, onde cada condição de operação é coletada em um tubo numerado tanto no destilado como no resíduo.

3.2 Planejamento Experimental Fatorial

Para avaliar o comportamento da variável de resposta (% destilado) em função das variáveis do processo, temperatura do evaporador, temperatura do condensador, vazão de alimentação, temperatura de alimentação e agitação dentro do destilador, foram realizados experimentos de acordo com o planejamento experimental fatorial.

A princípio, foi estudado o comportamento do destilador molecular, avaliando-se as variáveis de maior significância para o processo de destilação molecular, visando a obtenção de destilado. Para esta primeira etapa, foram executados experimentos com óleo lubrificante utilizando um planejamento experimental fatorial fracionário e um planejamento experimental fatorial completo.

O planejamento experimental fatorial fracionário é usado quando as variáveis a serem investigadas são muitas. Como se está investigando a relação de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta e como as variáveis que estão sendo investigadas são numerosas, o planejamento fatorial experimental fracionário será usado, para fazer a triagem das variáveis usando um número mínimos de ensaios.

Outro tipo de planejamento experimental fatorial foi utilizado quando o material a ser destilado era o petróleo, pois neste caso, o objetivo era obter um modelo que representasse o processo de destilação molecular; assim usou-se o planejamento experimental fatorial estrela completo.

3.3 Determinação da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para os Resíduos de Vácuo Beta 460°C+ e 540°C+

Estas curvas foram construídas em função dos dados experimentais obtidos, relativos à corrente de destilado (temperatura e porcentagem de destilado).

A importância do levantamento da curva PEV está no fato de que ela será estendida para valores acima de 540°C, através do processo de destilação molecular, aumentando o rendimento final do petróleo. Ao final, esta curva será hiper-estendida para valores de porcentagem de destilado de até 100%.

3.4 Determinação dos Pesos Moleculares das Amostras de Destilados e Resíduos

As amostras de destilados e resíduos provenientes do processo de destilação molecular foram escolhidas com base no fato de representarem bem os pontos experimentais. Assim, procurou-se escolher as amostras com mesma vazão de alimentação. Três amostras de destilados e três amostras de resíduos do resíduo de vácuo Beta 460°C+ e do resíduo de vácuo Beta 540°C+ foram escolhidas para representar o processo.

O equipamento utilizado para as análises foi um osmômetro da marca Knauer. A temperatura na câmara do osmômetro foi mantida a 65°C.

A substância utilizada como solvente foi o Tolueno (Synth) devido ao indicativo de ser um bom solvente para derivados de petróleos. A substância utilizada como referência nas análises foi a Dibensoíla (Kodak) por ser utilizada como padrão em tolueno. Além disso, a dibensoíla preenche todas as qualidades necessárias como padrão em experimentos de osmometria de pressão de vapor.

Cada amostra de destilado e de resíduo foi diluída em 05 concentrações diferentes, que variaram de 2 a 20 g de amostra / Kg de solvente (tolueno). Para cada concentração foram realizadas de três a cinco medidas de tensão, procurando-se obter a repetição dos valores encontrados ou então valores muito próximos, considerando o valor real como a média dos valores obtidos.

Com as concentração e tensões obtidas pelo equipamento, as curvas de tensão em função da concentração mássica são “plotadas”, tanto para as amostras como para o padrão primário.

Assim, o peso molecular médio numérico é determinado pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar peso molecular.

3.5 Determinação da Densidade das Amostras de Destilados

As análises de densidade das amostras foram realizadas utilizando o Densímetro digital DMA 58 pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP. A temperatura utilizada nos testes foi de 80°C, e a substância usada para calibração foi a água.

Nestas análises, apenas as amostras de destilados do destilador molecular foram analisadas devido à alta viscosidade das amostras de resíduos à temperatura do ensaio.

3.6 Fracionamento de Resíduos da Destilação Molecular - Métodos

SARA e SAP

Para se separar os compostos pesados dos resíduos de vácuo do destilador molecular em frações de constituintes e determinar as proporções relativas de cada classe de compostos, dois métodos foram utilizados: SARA e SAP. Estes ensaios foram executados no CENPES/PETROBRAS.

Devido à complexidade do petróleo, torna-se difícil, utilizando apenas uma técnica analítica, a identificação dos grupos de compostos que o compõe, assim, as técnicas descritas a seguir utilizam-se de mais de uma técnica analítica para separar os hidrocarbonetos em classes de compostos.

O ensaio SARA consiste em determinar de forma semiquantitativa os hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) contidos em determinada amostra de óleo, através de técnicas de cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama (TLC-FID). Esta técnica foi desenvolvida no CENPES/PETROBRAS.

Já o ensaio SAP consiste em ações analíticas de fracionamento e quantificação dos teores de compostos saturados, aromáticos e polares (SAP), através da técnica de cromatografia líquida e dois tipos de detectores ultra violeta (UV) e índice de refração (IR). Esta metodologia é sujeita a perdas de compostos voláteis durante a evaporação e perda de asfaltenos adsorvidos de forma irreversível na coluna de sílica gel. Esta técnica também foi desenvolvida no CENPES/PETROBRAS.

Estes métodos proporcionam um conhecimento mais detalhado das quantidades das diferentes classes presentes nas amostras, além de tornar possível a avaliação da aplicação das amostras como asfalto.

As amostras de resíduos analisadas foram escolhidas com base no fato de representarem bem os pontos da destilação molecular. Da mesma forma que para as

análises de peso molecular, procurou-se escolher as amostras com mesma vazão de alimentação. Seis amostras de resíduos de cada petróleo estudado foram escolhidas para representar o processo.

3.7 Conclusão

A metodologia experimental aqui apresentada foi de grande utilidade para que os objetivos propostos nessa dissertação fossem alcançados com sucesso, permitindo o fracionamento dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ e a caracterização dos destilados e resíduos através do processo de destilação molecular.

Nos capítulos a seguir serão mostrados os resultados das metodologias citadas neste capítulo.

Capítulo 4 - EXPERIMENTOS NO DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE E PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Neste capítulo, serão apresentados os experimentos efetuados no destilador molecular de filme descendente e os planejamentos fatoriais para os óleos lubrificantes A e B e para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+.

4.1 Planejamentos Fatoriais de Lubrificantes - Parte Exploratória

Nesta etapa, foram realizados os experimentos no destilador molecular de filme descendente de acordo com um planejamento fatorial fracionário e um planejamento fatorial completo, com o objetivo de familiarização com a operação do equipamento de destilação molecular e de avaliar as variáveis significativas no processo. Para isso, foram utilizados como matéria prima os óleos lubrificantes A e B (nomes fantasia), por se tratarem de uma matéria prima menos viscosa que os petróleos e de mais fácil manuseio. O primeiro óleo lubrificante estudado foi o lubrificante A, por ser menos viscoso que o lubrificante B.

Em todos os experimentos no destilador molecular com óleos lubrificantes, as temperaturas do evaporador e as temperaturas da alimentação foram determinadas a partir de testes para ajustes experimentais para cada amostra, obedecendo aos limites do equipamento. As faixas de vazões escolhidas foram em torno de 500 mL/h para otimização de tempo dos experimentos, e as de agitação em torno de 350rpm para manter a uniformidade do filme formado dentro do destilador. Para a temperatura do condensador,

procura-se obedecer a uma diferença mínima entre a temperatura do condensador e do evaporador de 50°C, para garantir a eficiência da separação.

4.1.1 Planejamento Fatorial Fracionário do Óleo Lubrificante A

Para avaliar o comportamento da variável de resposta (% destilado) em função das variáveis do processo, temperatura do evaporador ($T_{\text{evaporador}}$), temperatura do condensador ($T_{\text{condensador}}$), vazão de alimentação (Q), temperatura de alimentação ($T_{\text{alimentação}}$) e agitação dentro do destilador, foram realizados experimentos no destilador molecular de filme descendente de acordo com o planejamento experimental fracionário utilizando como matéria prima o lubrificante A.

O lubrificante A foi escolhido na realização desta etapa do trabalho por ser um lubrificante mais leve que o lubrificante B.

Um dos objetivos desta primeira etapa é fazer uma triagem, isto é, tentar separar os fatores realmente significativos, que merecem um estudo mais aprofundado, em relação àqueles que não têm importância.

Neste estudo, investigou-se a relação de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta (% de destilado), analisando o efeito de cada uma das variáveis em relação à variável de resposta. Não foi possível se obter um modelo estatístico para descrever o comportamento do processo, já que foi realizada apenas a triagem das variáveis significativas no processo de destilação molecular.

Para a realização desta triagem, um planejamento experimental fracionário de resolução cinco 2^{5-1} foi executado, resultando em 16 experimentos em diferentes níveis mais três experimentos nos pontos centrais, resultando em um total de 19 experimentos.

Cada etapa de destilação foi conduzida à pressão constante (10^{-3} mbar) e produziu um corte de destilado e outro de resíduo. As faixas estudadas para este óleo lubrificante foram: temperatura de alimentação de 80 a 100°C, temperatura do evaporador de 90 a 140°C, temperatura do condensador de 40 a 60°C, vazão de alimentação de 300 a 600 mL/h e agitação de 250 a 450 rpm.

Na Tabela 4.1, são mostrados os níveis do planejamento e na Tabela 4.2 os dados experimentais obtidos através do planejamento fatorial fracionário para o óleo lubrificante A.

Os dados experimentais foram colocados no programa Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004) que gerou os resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.1: Níveis Experimentais do Planejamento.

	-1	0	+1
Tevaporador (°C)	90	115	140
Tcondensador (°C)	40	50	60
Vazão (mL/h)	300	450	600
Agitação (rpm)	250	350	450
Talimentação (°C)	80	90	100

Tabela 4.2: Dados do planejamento fatorial fracionário do óleo lubrificante A.

Tevaporador (°C)	Tcondensador (°C)	Vazão (mL/h)	Agitação (rpm)	Talimentação (°C)	% Destilado (% m)	% Resíduo (% m)
90	40	300	450	80	19,98	80,02
90	40	300	250	100	17,79	82,21
90	40	600	450	100	13,38	86,62
90	40	600	250	80	12,78	87,22
90	60	300	450	100	7,82	92,18
90	60	300	250	80	9,93	90,07
90	60	600	250	100	6,37	93,63
90	60	600	450	80	6,74	93,26
140	40	300	250	80	98,73	1,27
140	40	300	450	100	98,37	1,63
140	40	600	250	100	86,69	13,31
140	40	600	450	80	88,65	11,35
140	60	300	250	100	94,00	6,00
140	60	300	450	80	97,04	2,96
140	60	600	450	100	85,72	14,28
140	60	600	250	80	82,73	17,27
115	50	450	350	90	53,41	46,59
115	50	450	350	90	53,68	46,32
115	50	450	350	90	53,87	46,13

Tabela 4.3: Efeitos do planejamento fatorial fracionário do óleo lubrificante A.

	Efeito	Erro Puro	P	- 95%	+95%
Média	51,9879	0,7466	0,000001	51,7602	52,2156
Vazão	-7,6550	1,4931	0,000227	-8,1512	-7,1588
Agitação	1,0950	1,4931	0,010911	0,5988	1,5912
Talimentação	-0,8175	1,4931	0,019326	-1,3137	-0,3213
Tevaporador	79,7225	1,4931	0,000002	79,2263	80,2187
Tcondensador	-5,7425	1,4931	0,000403	-6,2387	-5,2463

$$R^2 = 0,99607$$

Na Tabela 4.3, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo na variável de resposta; dentro da faixa de estudo, o erro puro é o erro associado ao erro experimental e é calculado pelos 03 ensaios no ponto central e o P é a probabilidade de significância da variável estudada. Neste caso, foi usado um nível de significância de 95% o que implica que, para que a variável estudada seja significativa no processo, o valor de P pode ser no máximo 0,05, ou seja 5%. Nas próximas tabelas de efeitos, estes conceitos também serão válidos.

Analisando-se os efeitos, tem-se que ao se aumentar a temperatura do evaporador do nível inferior para o superior ocorre um aumento de 79,72% na porcentagem de destilado em massa (% D(m)). Ao se aumentar a vazão do nível inferior para o superior ocorre uma diminuição de 7,66% D(m) e para a temperatura do condensador, também ocorre uma diminuição na porcentagem de destilado em massa, porém de 5,74 %. Para as outras variáveis investigadas durante este planejamento, é possível perceber que possuem pouca influência no processo de destilação molecular, já que a magnitude dos seus efeitos é

muito pequena quando comparada às outras variáveis investigadas. O gráfico de Pareto apresentado a seguir (Figura 4.1) confirma estes resultados.

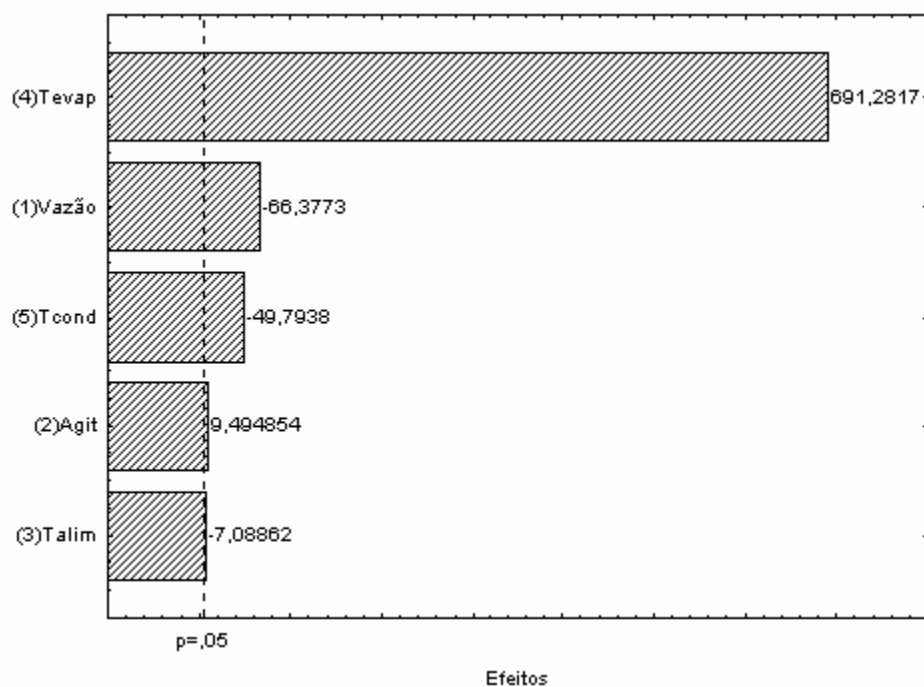


Figura 4.1: Gráfico de Pareto

Onde:

Tevap = Temperatura do Evaporador

Tcond = Temperatura do Condensador

Talim = Temperatura de Alimentação

Agit = Agitação

No gráfico de Pareto (Figura 4.1), a linha vertical para $P=0,05$ indica a magnitude dos efeitos estatisticamente significativos na análise em questão, e deixa claro que a agitação e a temperatura de alimentação não são significativas para o nível de confiança de 95%. A temperatura do evaporador é a variável de maior magnitude e, conseqüentemente, a que mais afeta a porcentagem de destilado. Em segundo lugar, porém em proporções muito menores que a temperatura do evaporador, têm-se como variáveis significativas a vazão seguida da temperatura de alimentação.

A partir destes resultados, um planejamento fatorial completo foi realizado utilizando apenas as variáveis consideradas significativas.

4.1.2 Planejamento Fatorial Completo do Óleo Lubrificante B

Para continuar investigando o processo de destilação molecular, agora outro lubrificante será estudado, e de acordo com o planejamento anterior, apenas as 03 variáveis que, como resultados do estudo anterior, possuem alguma influência no processo de destilação molecular, quando a variável de interesse é a porcentagem de destilado, serão estudadas. São elas a temperatura do evaporador, a vazão e a temperatura do condensador. Neste caso, o lubrificante B será estudado.

Um planejamento fatorial completo 2^3 foi executado. Foram realizados no total 11 experimentos, sendo 08 nos diferentes níveis e 03 nos pontos centrais. Os níveis estudados são apresentados na Tabela 4.4 e os resultados dos experimentos na Tabela 4.5

Tabela 4.4: Níveis Experimentais do Planejamento.

	-1	0	+1
Tevaporador (°C)	90	115	140
Tcondensador (°C)	40	50	60
Vazão (mL/h)	300	450	600

Tabela 4.5: Dados do planejamento fatorial do óleo lubrificante B.

Tevaporador (°C)	Tcondensador (°C)	Vazão (mL/h)	% de Destilado (% m)	% de Resíduo (% m)
90	40	300	6,08	93,92
90	40	600	1,81	98,19
90	60	600	0,78	99,22
90	60	300	3,10	96,90
140	40	600	43,89	56,11
140	40	300	60,22	39,78
140	60	300	55,70	44,3
140	60	600	39,48	60,52
115	50	450	17,69	82,31
115	50	450	19,10	80,90
115	50	450	18,40	81,60

Os dados experimentais foram colocados no programa Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004) que gerou os resultados apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Efeitos do planejamento fatorial do óleo lubrificante B.

	Efeito	Erro Puro	P	- 95%	+95%
Média	24,2045	0,2126	0,000077	23,2899	25,1191
(1)Vazão	-9,7850	0,4985	0,002586	-11,9299	-7,6401
(2)Tevaporador	46,8800	0,4985	0,000113	44,7351	49,0249
(3)Tcondensador	-3,2350	0,4985	0,022933	-5,3799	-1,0901
1 com 2	-6,4900	0,4985	0,005848	-8,6349	-4,3451
1 com 3	0,5150	0,4985	0,410130	-1,6299	2,6599
2 com 3	-1,2300	0,4985	0,132411	-3,3749	0,9149

$$R^2 = 0,97094$$

Como no caso anterior, um nível de significância de 95% foi usado e para que a variável estudada seja significativa no processo, o valor de P pode ser no máximo 0,05, ou seja 5%. Analisando-se a Tabela 4.6, percebe-se que as variáveis significativas neste processo são temperatura do evaporador e vazão. A temperatura do evaporador é, como no planejamento anterior, a variável de maior efeito, e ao se elevar este efeito do nível inferior para o superior ocorre um aumento de 46,88% D(m). Para se avaliar melhor a magnitude das variáveis significativas, usa-se o gráfico normal apresentado na Figura 4.2.

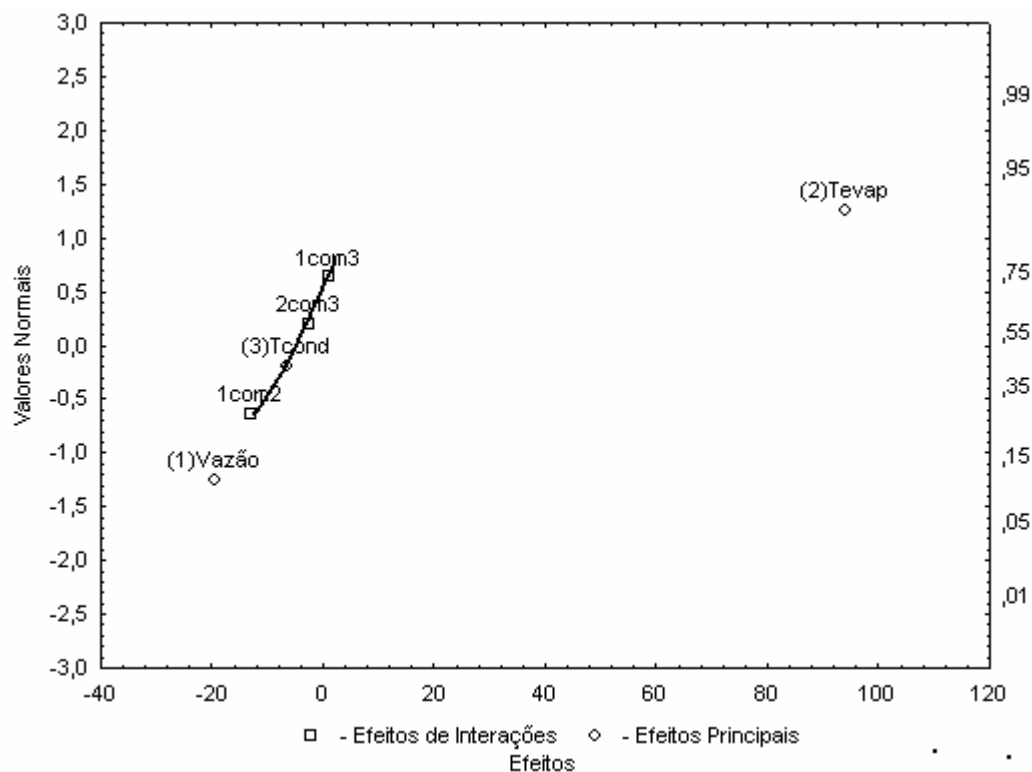


Figura 4.2: Gráfico Normal

Onde:

Tevap = Temperatura do Evaporador - Fator 2

Tcond = Temperatura do Condensador - Fator 3

Vazão = Fator 1

1com2 = Interação do fator 1 com o fator2

1com3 = Interação do fator 1 com o fator3

2com3 = Interação do fator 2 com o fator3

A análise por meio de gráficos normais é uma técnica alternativa para se tentar distinguir, nos resultados de um planejamento, os valores que correspondem realmente aos efeitos significativos daqueles outros valores existentes devido aos ruídos das medições. Os resíduos são compatíveis com o que se esperaria de uma amostra aleatória extraída de uma distribuição normal de média zero, ou seja, deve aproximar-se de uma reta passando pelo ponto zero como na região central da Figura 4.2. Portanto, as variáveis que compreendem esta reta, não são significativas e existem devido aos ruídos das medições, são elas: temperatura do condensador e as iterações de dois fatores.

Ainda na Figura 4.2, é possível verificar que a temperatura do evaporador é a variável mais distante do zero no eixo X e, conseqüentemente, a que mais afeta a porcentagem de destilado, seguida da vazão.

A partir destes resultados, percebe-se que a variável temperatura do condensador também não influencia o processo de destilação molecular, assim não será levada em conta nos próximos planejamentos com petróleo. Para os próximos experimentos com petróleo, as variáveis consideradas no planejamento experimental serão vazão de alimentação e temperatura do evaporador.

4.2 Planejamento Fatorial Estrela para Petróleos

Nesta etapa do trabalho, foram realizados os experimentos no destilador molecular de filme descendente obtendo-se as frações de destilados e resíduos que foram utilizadas nas etapas de caracterização desta dissertação de mestrado. Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento fatorial estrela, utilizando dois resíduos de vácuo do petróleo Beta: 460°C+ e 540°C+.

Antes de apresentar os resultados obtidos por meio do planejamento fatorial em estrela para resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+, é importante ressaltar que, as

temperaturas do evaporador e as temperaturas da alimentação foram determinadas a partir de testes para ajustes experimentais para cada amostra. As faixas de vazões escolhidas foram em torno de 500 mL/h para otimização de tempo dos experimentos, e a velocidade de agitação foi de 350rpm para manter a uniformidade do filme formado dentro do destilador. Para a temperatura do condensador, procurou-se obedecer a uma diferença mínima entre a temperatura do condensador e do evaporador de 50°C. Os limites de operação do equipamento sempre foram obedecidos.

O planejamento experimental em configuração estrela pode fornecer um modelo estatístico bastante representativo do processo de destilação molecular, e por isso foi escolhido.

Foram realizados 11 experimentos no destilador molecular de filme descendente com cada resíduo de vácuo do petróleo Beta (460°C+ e 540°C+), sendo três experimentos nos pontos centrais para avaliar o comportamento da porcentagem de destilado em função das variáveis temperatura e vazão do destilador molecular.

Os planejamentos experimentais dos óleos Lubrificantes mostram que quanto maior a temperatura de destilação, maior a porcentagem de destilado e este comportamento também é esperado nos estudos a seguir.

4.2.1 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Vácuo Beta 460°C+

Na Tabela 4.7, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial estrela do resíduo de vácuo Beta 460°C+. A Tabela 4.8 mostra os resultados obtidos através dos experimentos de destilação molecular com o resíduo de vácuo Beta 460°C+ usando o planejamento fatorial estrela.

Tabela 4.7: Níveis Experimentais do Planejamento.

Níveis	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Vazão (mL/h)	350	394	500	606	650
Tevaporador (°C)	170	195	255	315	340

Tabela 4.8: Resultados do planejamento fatorial estrela do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Vazão (mL/h)	Tevaporador (°C)	% de Destilado (%m)	% de Resíduo (%m)
394	315	57,8	42,20
606	195	18,22	81,78
606	315	55,34	44,66
394	195	20,24	79,76
500	170	11,94	88,06
500	340	60,93	39,07
350	255	41,51	58,49
650	255	37,86	62,14
500	255	39,66	60,34
500	255	38,45	61,55
500	255	41,58	58,42

A Tabela 4.8 mostra as porcentagens de destilado e de resíduo obtidas nos experimentos com o resíduo de vácuo Beta 460°C de acordo com a vazão e temperatura do evaporador que foram utilizadas no destilador molecular de filme descendente.

Os dados da Tabela 4.8 foram inseridos no programa Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004), e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ foi gerada (Tabela 4.9). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo, vazão e temperatura do evaporador, na variável de resposta porcentagem de destilado, dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.7.

Tabela 4.9: Efeitos do planejamento experimental do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

	Efeito	Erro Puro	Teste P
Média*	38,50	0,47	0,000153
Vazão*	-2,41	1,11	0,163394
Temperatura*	35,99	1,11	0,000960

Para um nível de confiança de 95%

$$R^2 = 0,9896$$

Ainda, através da Tabela 4.9, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 2,41 % na porcentagem de destilado em massa (%D m), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 35,99 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Outro fato importante observado na tabela de efeitos é que, analisando-se o teste P, fica claro que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação molecular para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ para um nível de confiança de 95%.

Com o programa Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004), a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.10).

Tabela 4.10: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

	SQ	Gl	MQ	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab
Regressão	2602,26	2	1301,13	380,45	4,46	85,30
Resíduo	27,36	8	3,42			
F	22,38	8				
Erro Puro	4,98	2				
Total	2629,62	10				

Onde:

F – Falta de Ajuste

SQ – Soma Quadrática

gl – Graus de Liberdade

MQ – Média Quadrática

Fcal – Falta de Ajuste Calculada

Ftab – Falta de Ajuste Tabelada

Estatisticamente, a falta de ajuste calculada dividida pela falta de ajuste tabelada deve ser pelo menos 3 vezes maior, para que o modelo inicial do planejamento seja válido. Neste caso, o valor da falta de ajuste calculada é 85 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, logo o modelo inicial produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo de vácuo Beta 460°C+ é válido. Devido aos coeficientes do modelo quadrático não serem significativos, o modelo linear foi usado. Este modelo é válido para as faixas especificadas na Tabela 4.7, e é apresentado a seguir.

Modelo Estatístico Real

$$\%D = -32,29 - 0,01 \cdot Q + 0,30 \cdot T$$

O gráfico que representa os pontos experimentais e os pontos obtidos do modelo estatístico real é mostrado na Figura 4.3.

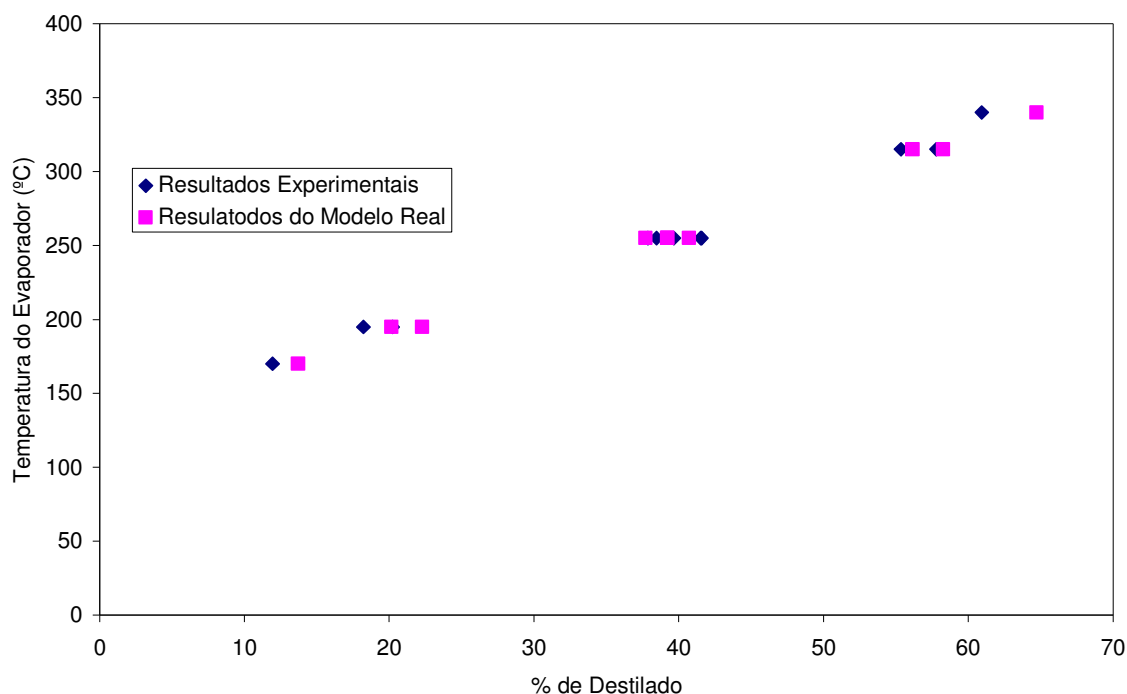


Figura 4.3: Representação dos pontos experimentais e obtidos pelo modelo estatístico real para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Analisando a Figura 4.3, fica claro que a equação real prediz de forma bastante eficiente o processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

A superfície de resposta e o diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ são mostrados na Figura 4.4.

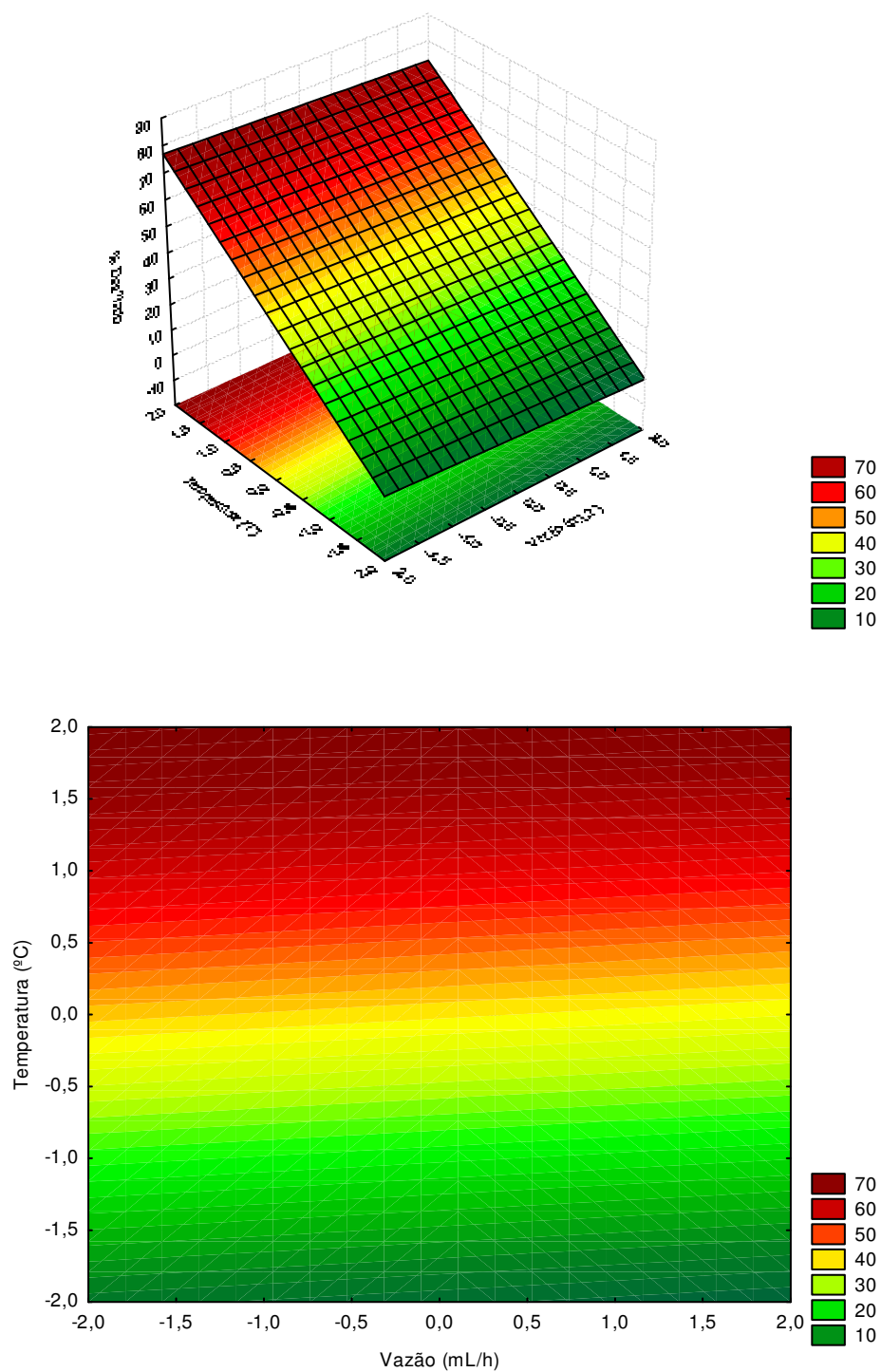


Figura 4.4: Superfície de resposta e diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Analisando-se a superfície de resposta da Figura 4.4, observa-se que quanto maior a temperatura, maior a porcentagem de destilado e que a variação da vazão de alimentação praticamente não influencia a porcentagem de destilado. Verifica-se que há um aumento da porcentagem de destilado com a diminuição da vazão, entretanto esta variação não é significativa. Isto fica mais claro ao se examinar o diagrama de contorno na mesma figura.

4.2.2 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Vácuo Beta 540°C+

Na Tabela 4.11, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial estrela do resíduo de vácuo Beta 540°C+. A Tabela 4.12 mostra os resultados obtidos através dos experimentos de destilação molecular com o resíduo de vácuo Beta 540°C+ usando o planejamento fatorial estrela.

Tabela 4.11: Níveis Experimentais do Planejamento.

Níveis	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Vazão (mL/h)	350	394	500	606	650
Tevaporador (°C)	230	246	285	324	340

Tabela 4.12: Dados do planejamento fatorial estrela do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Vazão (mL/h)	Tevaporador (°C)	% de Destilado (%m)	% de Resíduo (%m)
500	230	1,29	98,71
394	246	3,15	96,85
606	246	3,06	96,94
500	285	14,00	86,00
350	285	19,03	80,97
500	285	15,17	84,83
650	285	12,60	87,40
500	285	16,31	83,69
394	324	29,51	70,49
606	324	28,50	71,50
500	340	32,35	67,65

A Tabela 4.12 mostra as porcentagens de destilado e resíduo obtidas nos experimentos com o resíduo de vácuo Beta 540°C+ de acordo com a vazão e temperatura do evaporador que foram utilizadas no destilador molecular de filme descendente.

Os dados da Tabela 4.12 foram inseridos no programa Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004), e a tabela de efeitos foi gerada (Tabela 4.13).

Tabela 4.13: Efeitos do planejamento experimental do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

	Efeito	Erro Puro	Teste P
Média	15,91	0,35	0,000479
Vazão	-2,55	0,82	0,089189
Temperatura	23,93	0,82	0,001163

Para um nível de confiança de 95%

$$R^2 = 0,98131$$

A tabela de efeitos (Tabela 4.13) mostra que aumentando-se a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 2,55 % na porcentagem de destilado em massa, e ao se elevar a temperatura do evaporador do nível inferior para o superior ocorre um aumento de 23,93 % na porcentagem de destilado em massa, comprovando novamente a influência maior da temperatura do evaporador. Através do teste P, tem-se, novamente, que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação para o resíduo de vácuo Beta 540°C+ para um nível de confiança de 95%, assim como para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Com o programa Statistica Release 7.0 (Statsoft, Inc. 1984-2004), a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.14).

Tabela 4.14: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

	SQ	Gl	MQ	Fcal	Ftab	Fcal/Ftab
Regressão	1158,41	2	579,51	209,97	4,46	47,08
Resíduo	22,06	8	2,76			
F	19,35	8				
Erro Puro	2,67	2				
Total	1180,47	10				

O valor da falta de ajuste calculada é 47 vezes maior que a falta de ajuste tabelada, logo o modelo inicial produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo de vácuo Beta 540°C+ é válido. Assim como no caso anterior, devido aos coeficientes do modelo quadrático não serem significativos, o modelo linear foi usado. Este modelo é válido para as faixas especificadas na Tabela 4.11, e é apresentado a seguir.

Modelo Estatístico Real

$$\%D = -65,52 - 0,01 \cdot Q + 0,31 \cdot T$$

O gráfico que representa os pontos experimentais e os pontos obtidos do modelo estatístico real é mostrado na Figura 4.5.

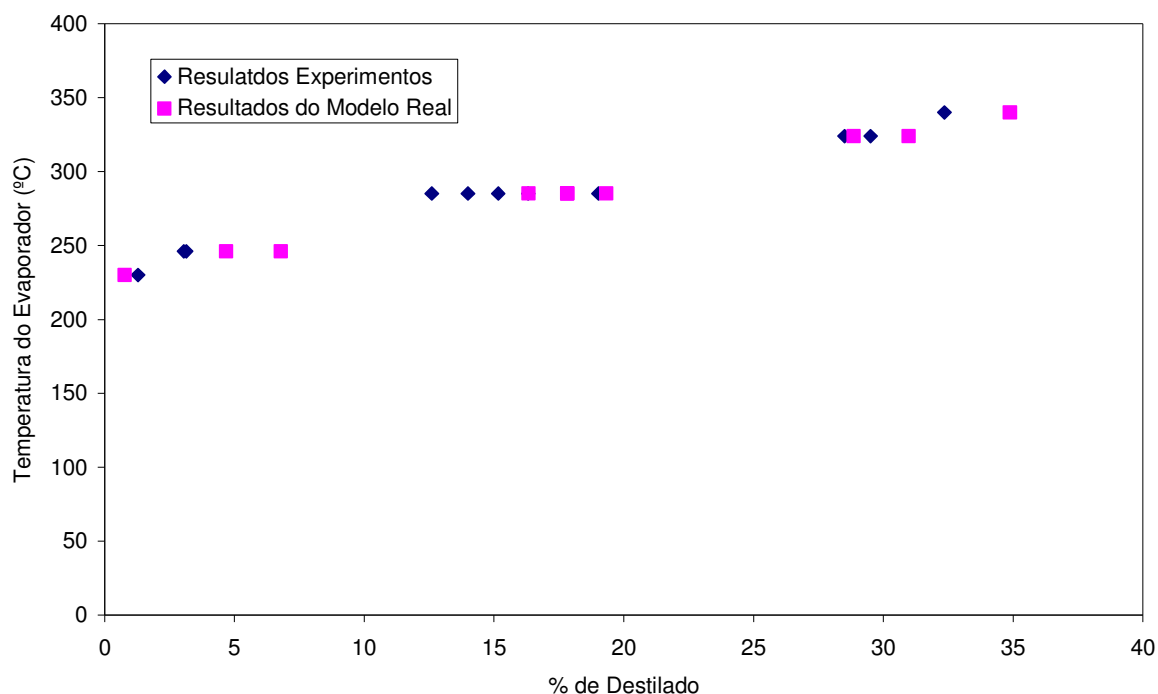


Figura 4.5: Representação dos pontos experimentais e obtidos pelo modelo estatístico real para o resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Analisando-se a Figura 4.5, fica claro que, também para o resíduo de vácuo Beta 540°C+, a equação real prediz de forma bastante eficiente o processo de destilação molecular.

A superfície de resposta e o diagrama de contorno para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ são mostrados na Figura 4.6.

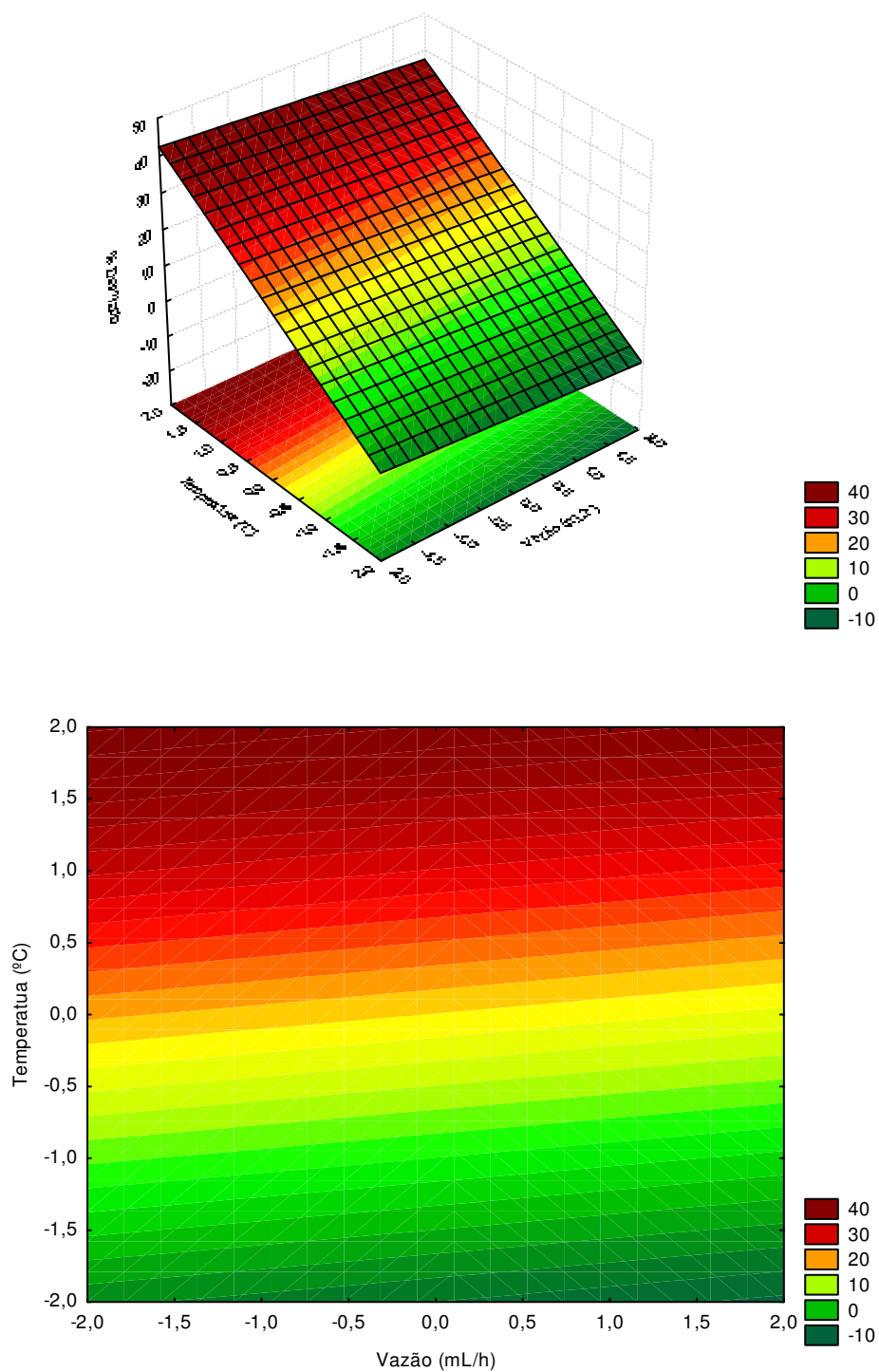


Figura 4.6: Superfície de resposta e diagrama de contorno para o resíduo de vácuo
Beta 540°C+.

Analisando-se a superfície de resposta da Figura 4.6, observa-se que quanto maior a temperatura maior a porcentagem de destilado e que a variação da vazão de alimentação praticamente não influencia a porcentagem de destilado. Verifica-se que há um aumento da porcentagem de destilado com a diminuição da vazão, entretanto esta variação não é significativa. Isto fica mais claro ao se examinar o diagrama de contorno na mesma figura, da mesma forma que para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.

4.3 Conclusões

Os experimentos no destilador molecular utilizando os lubrificantes foram bastante satisfatórios, mostrando que as variáveis significativas no processo de destilação molecular, segundo os planejamentos fatoriais experimentais estudados, são a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador.

Nos experimentos com petróleos, apenas a temperatura do evaporador foi considerada uma variável significativa na obtenção de destilados e, portanto, as amostras obtidas aqui poderão ser usadas nas caracterizações e os resultados na construção das curvas de ponto de ebulição verdadeiro, que serão determinadas nas próximas etapas deste trabalho.

Segundo os planejamentos com petróleos, foi possível obter dois modelos estatísticos reais, um para cada resíduo de vácuo Beta estudado (460°C e 540°C+), que predizem de forma muito satisfatória a obtenção de porcentagem de destilado para o processo de destilação molecular.

Ainda, é válido ressaltar que esses estudos são de extrema importância não só para a realização dos experimentos envolvidos nessa dissertação, mas também para avaliar se

diferentes tipos de petróleos e derivados sofrem as mesmas influências no processo de destilação molecular e também para aperfeiçoar futuros experimentos.

No *Capítulo 5*, serão apresentados os resultados da extensão das curvas de ponto de ebulição verdadeiro.

Capítulo 5 - CONSTRUÇÃO DAS CURVAS PEV

Nesta etapa, as curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) foram construídas partindo-se dos resultados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos por meio dos experimentos de destilação molecular com os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+, mostrados no *Capítulo 4*. Neste capítulo, serão descritos com detalhes os procedimentos para a determinação da construção e extensão desta curva.

5.1 Construção das Curvas PEV dos Resíduos de Vácuo Beta 460°C+ e 540°C+

As curvas de ponto de ebulição verdadeiro são construídas de forma convencional através de dois métodos ASTM. O primeiro método ASTM D 2892 - 05 é usado para destilação de óleos crus com pontos de ebulição à pressão atmosférica de até 400°C, utilizando nos equipamentos pressões atmosféricas e vácuo de 100 a 2 mmHg. O segundo método ASTM D 5236 -03 é usado para destilação de misturas de hidrocarbonetos pesados normalmente com pontos de ebulição à pressão atmosférica maiores que 400°C até no máximo 565°C, utilizando nos equipamentos vácuo variando normalmente de 1 a 0,5 mmHg.

Para estender a curva PEV para valores acima de 565°C não existe um método padronizado. O método utilizando o processo de destilação molecular (Maciel Filho *et al.*, 2001 e Maciel Filho *et al.*, 2004) tem se apresentado como técnica potencial para obtenção de porcentagem de volume líquido em relação à temperatura para as frações de destilado,

chegando a valores próximos a 700°C. Este método foi utilizado neste trabalho de dissertação para estender a curva PEV.

A curva PEV é construída através de dados de ponto de ebulição verdadeiro versus porcentagem mássica de destilado. Nas ASTM citadas, a pressão utilizada no sistema pode ser menor do que a pressão atmosférica, logo é necessário transformar estas temperaturas operacionais em temperatura atmosférica equivalente (equivalent atmospheric temperature AET) através da equação derivada por Maxwell e Bonnell (1957) apresentada nas normas ASTM D 2892 – 05 e ASTM D 5236 – 03 (Equação 5.1).

$$AET = \frac{748,1A}{\frac{1}{T + 273,1} + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (5.1)$$

onde:

AET = temperatura atmosférica equivalente em °C;

T = temperatura de vapor observada em °C;

P = pressão do sistema, em mmHg;

$A = (5,9991972 - (0,9774472 \times \log P)) / (2663,129 - (95,76 \times \log P))$ para pressões de operação ≥ 2 mmHg;

Ou

$A = (6,761559 - (0,987672 \times \log P)) / (3000,538 - (43,00 \times \log P))$ para pressões de operação < 2 mmHg.

Esta equação está bem estabelecida para valores de temperatura atmosférica equivalente próximos a 560°C e em processos onde ocorre equilíbrio de fases, como no procedimento da ASTM.

Entretanto, o processo de destilação molecular é considerado um processo de não equilíbrio, além de operar a pressões mil vezes menor (da ordem de 10^{-3} mmHg) que os métodos ASTM citados. Assim, para o processo de destilação molecular foi utilizada a equação desenvolvida por Batistella *et al.* (2005), que está apresentada no *Capítulo 2* dessa dissertação (Equação 2.1). Esta equação foi desenvolvida para o destilador molecular de filme descendente e permite o uso dos dados de temperatura do destilador molecular e de temperatura equivalente maior que 560°C . Os valores de temperatura atmosférica equivalente para as temperaturas experimentais do destilador molecular são mostrados na Tabela 5.1.

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

onde: PEV = Ponto de Ebulição Verdadeiro ($^{\circ}\text{C}$);

T_{DM} = Temperatura de operação do destilador molecular ($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 5.1: Conversão das temperaturas do destilador molecular em temperatura atmosférica equivalente utilizando a Equação 2.1.

T _{evaporador} (°C)	PEV (°C)
90	476
115	484
140	494
170	510
195	526
230	554
246	569
255	578
285	613
315	655
324	668
340	695

As curvas PEV convencionais apresentadas têm como base da sua construção dados obtidos do CENPES/PETROBRAS para valores de temperatura de até 460°C para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ e de até 540°C para o resíduo de vácuo Beta 540°C. Após estas temperaturas, as curvas foram estendidas através dos resultados obtidos nos

experimentos de destilação molecular. As porcentagens de destilados obtidas no destilador molecular foram recalculadas para representar a porcentagem de destilado acumulada de todo o processo, através dos dados das cargas que foram enviadas pelo CENPES/PETROBRAS.

Foi possível estender as curvas PEV dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e Beta 540°C+, avaliando quanto seria o ganho em porcentagem de destilado acumulada, caso a destilação molecular fosse utilizada. Essas curvas PEV estendidas até valores próximos a 700°C são apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

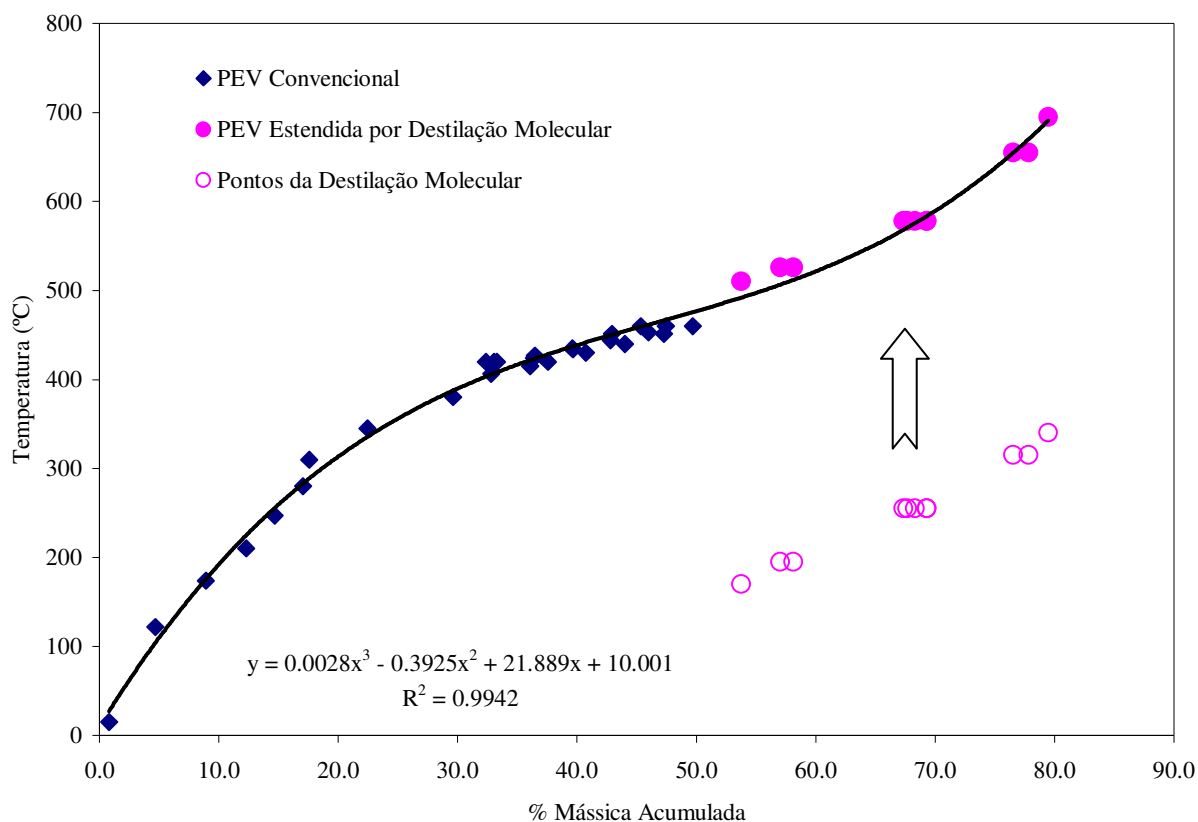


Figura 5.1: Curva PEV convencional e estendida por destilação molecular até 700°C para o resíduo de vácuo Beta 460°C+

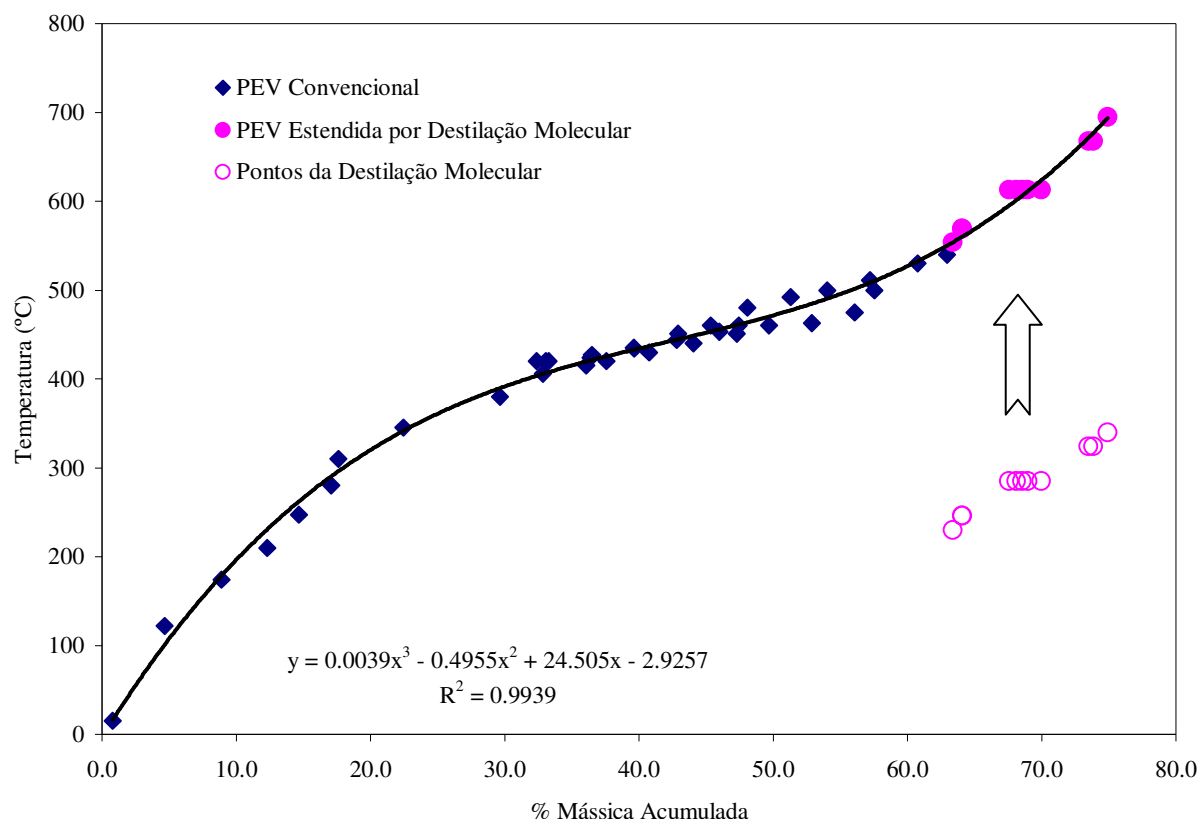


Figura 5.2: Curva PEV convencional e estendida por destilação molecular até 700°C para o resíduo de vácuo Beta 540°C+

Percebe-se ao se analisar as curvas, que os dados de PEV obtidos por destilação molecular apresentam coerência e continuidade com os dados apresentados pelo CENPES/PETROBRAS.

Para o resíduo de vácuo Beta 460°C+, a porcentagem de destilado acumulada chegou a valores próximos a 80% enquanto que para o resíduo de vácuo Beta 540°C+ ficou em torno de 76%. Os ganhos em porcentagem de destilado foram de, aproximadamente, 27% para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ e de, aproximadamente, 19% para o resíduo de

vácuo Beta 540°C+, o que é de grande interesse, pois uma grande quantidade de destilado que estava sendo tratada como resíduo pode ser recuperada.

A correlação proposta por Batistella *et al.* (2005) se mostrou bastante robusta para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ estudados nesta dissertação, apresentando boa resposta acima de 540°C, onde a equação ASTM não é recomendada. Isto confirma a potencialidade do processo de destilação molecular e a consistência da metodologia adotada para a extensão da curva PEV.

Os resultados apresentados são muito importantes para definir melhores estratégias e condições operacionais para o processamento de petróleos, com o melhor uso econômico dos petróleos pesados como, por exemplo, em componentes leves e asfalto, valorando este tipo de petróleo devido à sua melhor caracterização. A destilação molecular e a correlação proposta por Batistella *et al.* (2005) se mostraram bastante eficientes também para os petróleos estudados aqui, considerando a grande quantidade de petróleos pesados processados nos dias atuais.

5.2 Construção das Curvas PEV Hiper-Estendidas

As curvas PEV apresentadas no item anterior foram hiper-estendidas até valores próximos a 100% de destilado e são mostradas a seguir (Figuras 5.3 e 5.4):

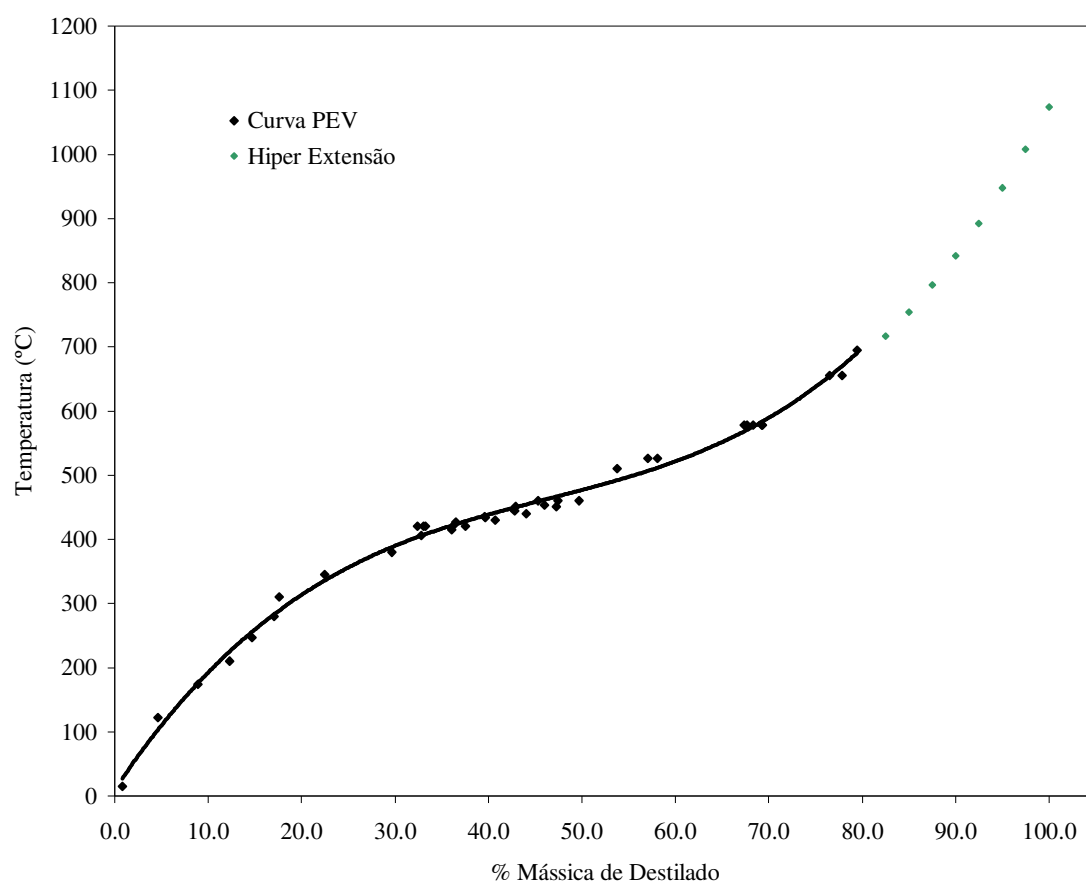


Figura 5.3: Curva PEV hiper-estendida até 100% de porcentagem de destilado para o resíduo de vácuo Beta 460°C+.

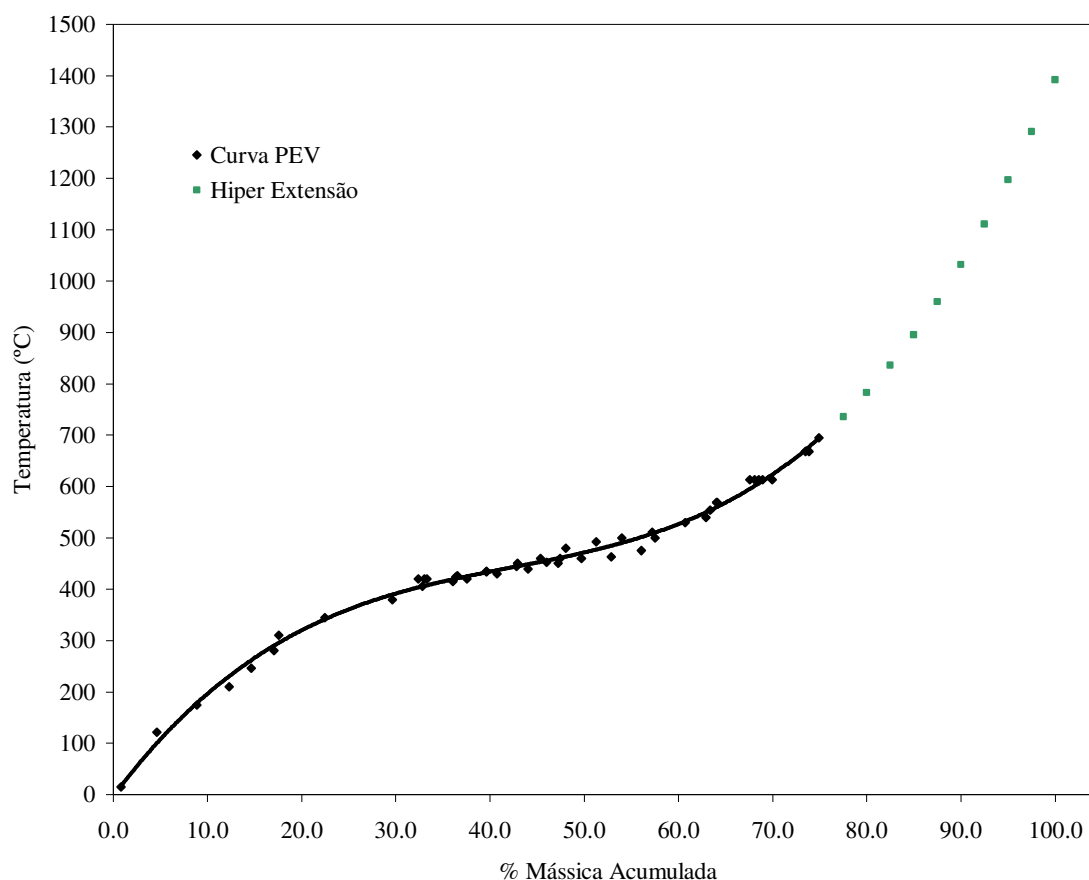


Figura 5.4: Curva PEV hiper-estendida até 100% de porcentagem de destilado para o resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Ambas as curvas hiper-estendidas por extrapolação tenderam para uma assintótica, como era esperado.

Em Sbaite (2005), foi possível perceber que, para alguns petróleos, a equação derivada por Maxwell e Bonnell (1957) (Equação 5.1) não poderia ser usada na extensão até valores próximos a 100% de destilado, pois as curvas não apresentaram continuidade inclusive declinando-se (Figura 2.8), indicando uma diminuição da porcentagem de destilado ao se aproximar de 100% de destilado, o que não é aceitável. Assim, os resultados encontrados através da hiper-extensão das curvas através da destilação molecular confirmam a eficiência da metodologia e da equação proposta por Batistella *et al.* (2005).

Adicionalmente, pode ser verificado que para o resíduo de vácuo de °API menor (Figura 5.4), o valor de temperatura para máxima destilação (100%) é maior que o outro resíduo de vácuo de °API maior, o que era esperado, novamente mostrando coerência dos dados obtidos via equação proposta por Batistella *et al.* (2005).

Assim, os dados encontrados aqui poderão ser incorporados à equação fornecendo maior ajuste e ampliando o universo de petróleos estudados.

5.3 Conclusões

Para os petróleos estudados aqui, o emprego da correlação proposta por Batistella *et al.* (2005) resultou em uma extensão com continuidade e assintótica adequada, inclusive para a extrapolação até valores próximos a 100% de destilado. A metodologia para extensão da curva através da destilação molecular e o uso da correlação proposta por Batistella *et al.* (2005) é adequada para a extensão da curva PEV acima de 540°C. Esta correlação mostrou-se robusta, cientificamente consistente, apresentou continuidade e permitiu extrapolação também para estes dois tipos de resíduos de vácuo do petróleo Beta.

Ainda, as curvas PEV foram estendidas até valores próximos a 700°C, aumentando consideravelmente o grau de caracterização dos petróleos pesados, o que poderá contribuir na definição de melhores rotas de processamento, aumentando o rendimento do óleo bruto e obtendo um resíduo mais pesado.

Capítulo 6 - DETERMINAÇÃO DOS PESOS MOLECULARES DAS AMOSTRAS DE DESTILADOS E RESÍDUOS

Neste capítulo, serão mostrados os resultados das análises de pesos moleculares das amostras de destilados e resíduos obtidas no processo de destilação molecular dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ obtidas no *Capítulo 4*.

Segundo a técnica de osmometria de pressão de vapor, o peso molecular médio numérico é determinado pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar peso molecular.

Para determinar estas constantes, medidas de tensão são tomadas para diferentes concentrações da amostra. Com estes dados, é feita, então, uma curva tensão versus concentração e determina-se o coeficiente angular da curva. O peso molecular médio é determinado pela razão entre os coeficientes angulares do padrão (constante do padrão (K_p)) e da amostra (constante da amostra (K_a)).

6.1 Construção da Curva de Tensão versus Concentração do Padrão

Primário

Assim, a primeira etapa para determinação dos pesos moleculares das amostras obtidas pelo processo de destilação molecular foi a construção da curva de calibração com dibenzoíla (padrão primário), de onde foi encontrado K_p . A curva é mostrada na Figura 6.1 e representa tensão (leitura do osmômetro de pressão de vapor) como função da concentração de dibenzoíla em tolueno.

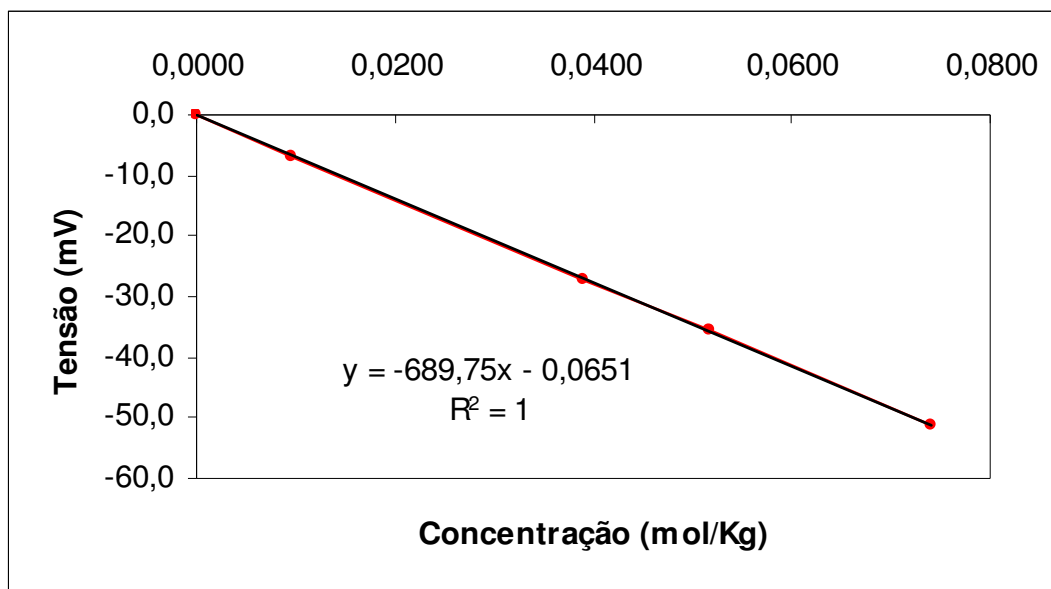


Figura 6.1: Tensão versus concentração de dibenzoíla em tolueno a 65°C – Curva de calibração.

Através da Figura 6.1, é possível obter o valor da constante do padrão: $K_p = -689,75$.

6.2 Construção das Curvas de Tensão Versus Concentração das Amostras de Destilados e Resíduos do Resíduo de Vácuo Beta 460°C+

A partir das leituras das medidas de tensão do osmômetro de pressão de vapor para as diferentes concentrações das amostras de destilados e resíduos do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno, foram plotadas as curvas de tensão versus concentração para se encontrar as constantes das amostras (K_a).

As Figuras 6.2 a 6.7 mostram as medidas de tensão em função da concentração mássica das amostras de destilados e resíduos do resíduo de vácuo Beta 460°C+, para diferentes temperaturas do evaporador.

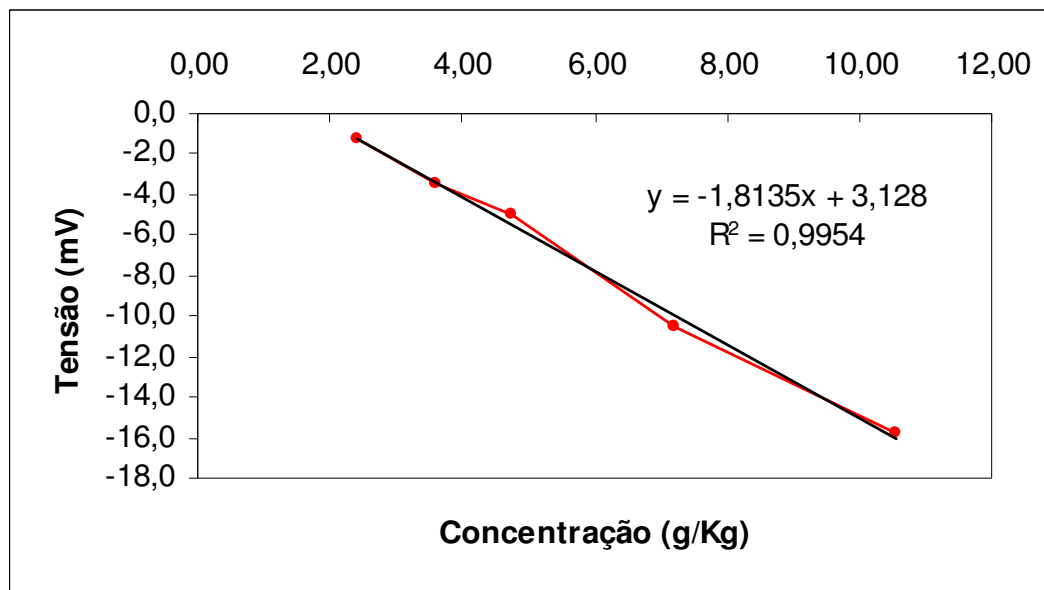


Figura 6.2: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 170^\circ\text{C}$ e $Q = 500\text{mL/h}$; - $K_a = -1,8135$.

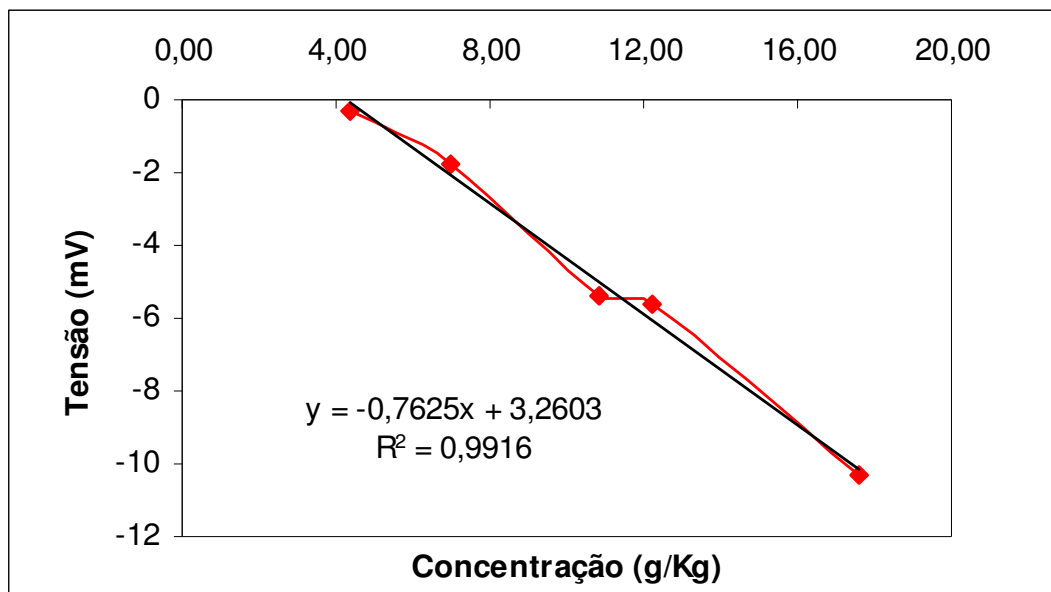


Figura 6.3: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 170^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,7625$.

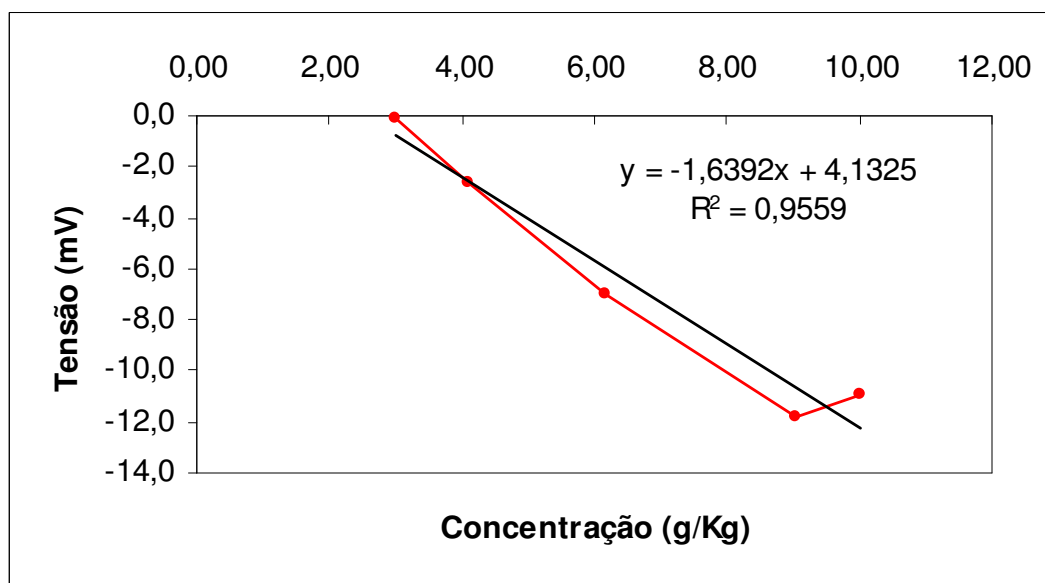


Figura 6.4: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 255^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -1,6392$.

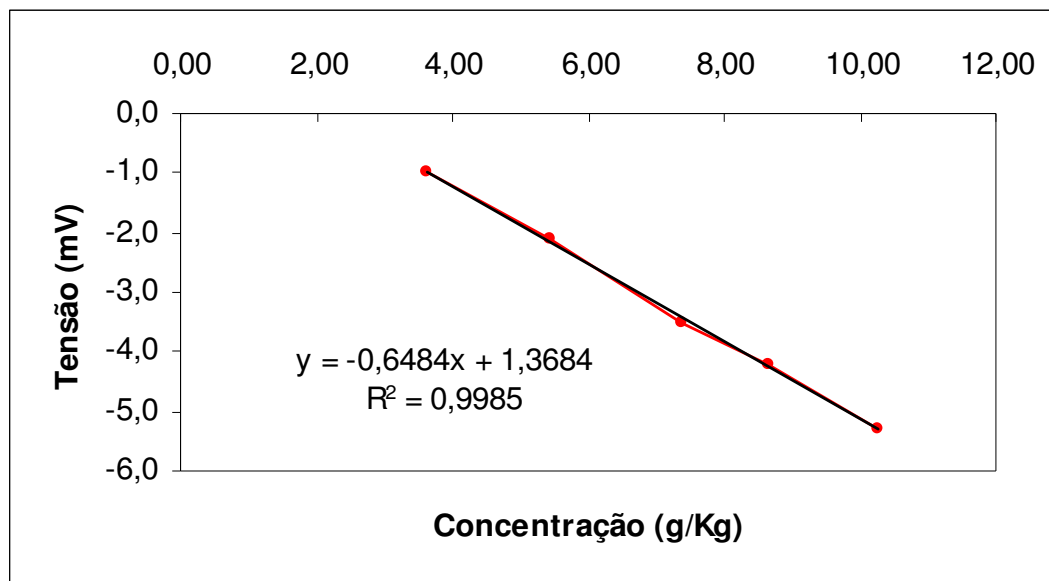


Figura 6.5: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 255^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,6484$.

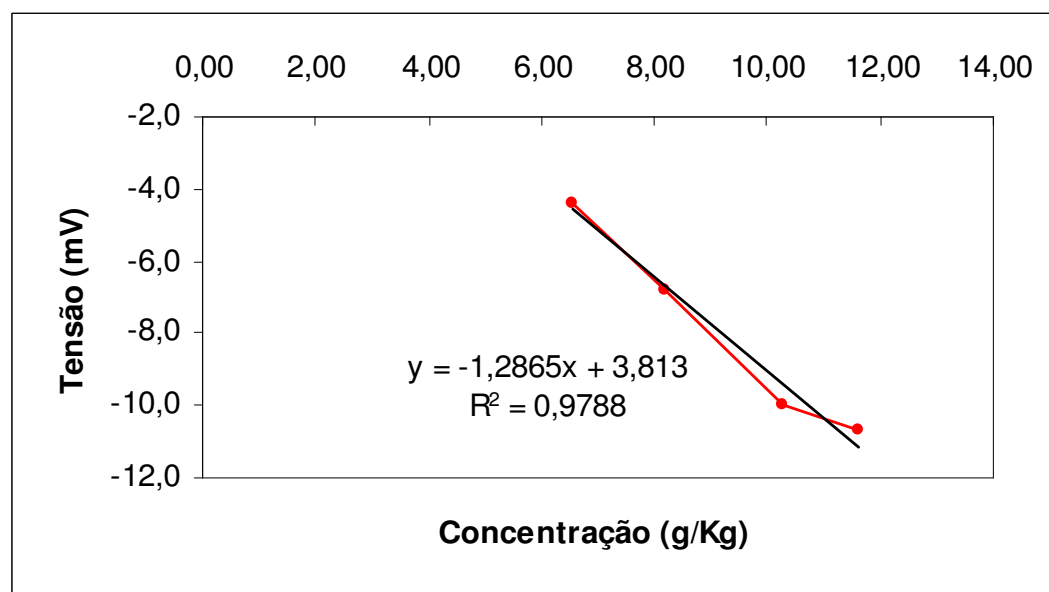


Figura 6.6: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -1,2865$.

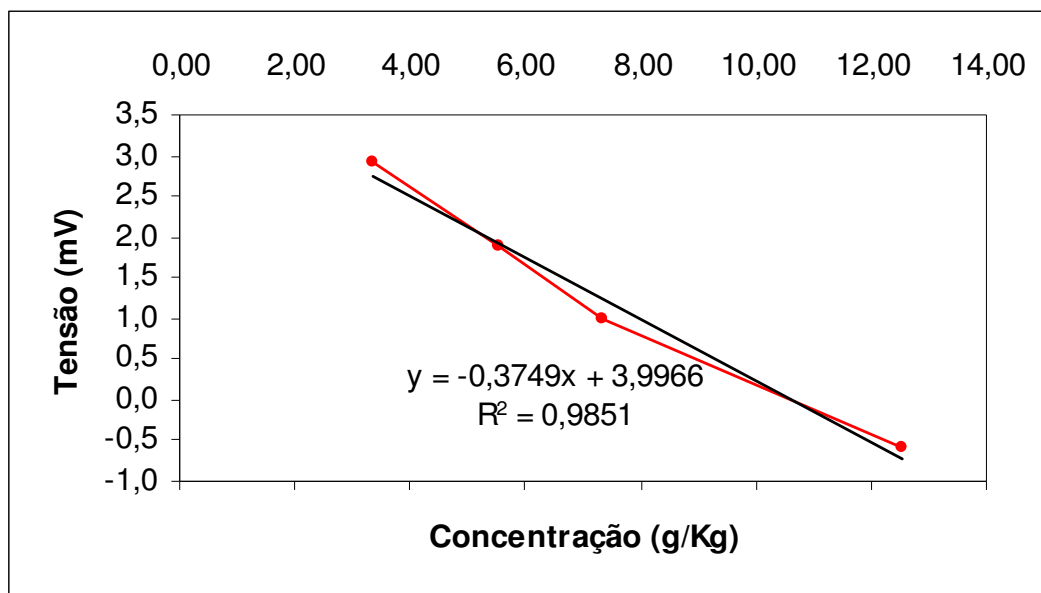


Figura 6.7: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 460°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,3749$.

6.3 Construção das Curvas de Tensão Versus Concentração das Amostras de Destilados e Resíduos do Resíduo de Vácuo Beta 540°C+

Da mesma forma que no item 6.2, a partir das leituras das medidas de tensão do osmômetro de pressão de vapor para as diferentes concentrações das amostras de destilados e resíduos do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno, foram plotadas as curvas de tensão versus concentração para se encontrar as constantes das amostras (K_a).

As Figuras 6.8 a 6.13 mostram as medidas de tensão em função da concentração mássica das amostras de destilados e resíduos do resíduo de vácuo Beta 540°C+ para diferentes temperaturas do evaporador.

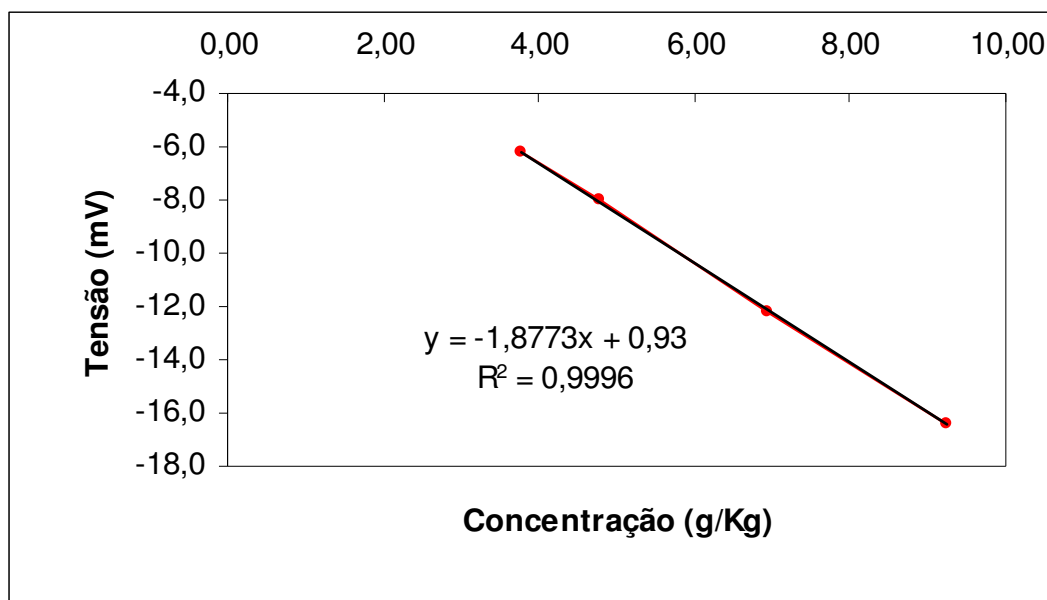


Figura 6.8: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 230^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -1,8773$.

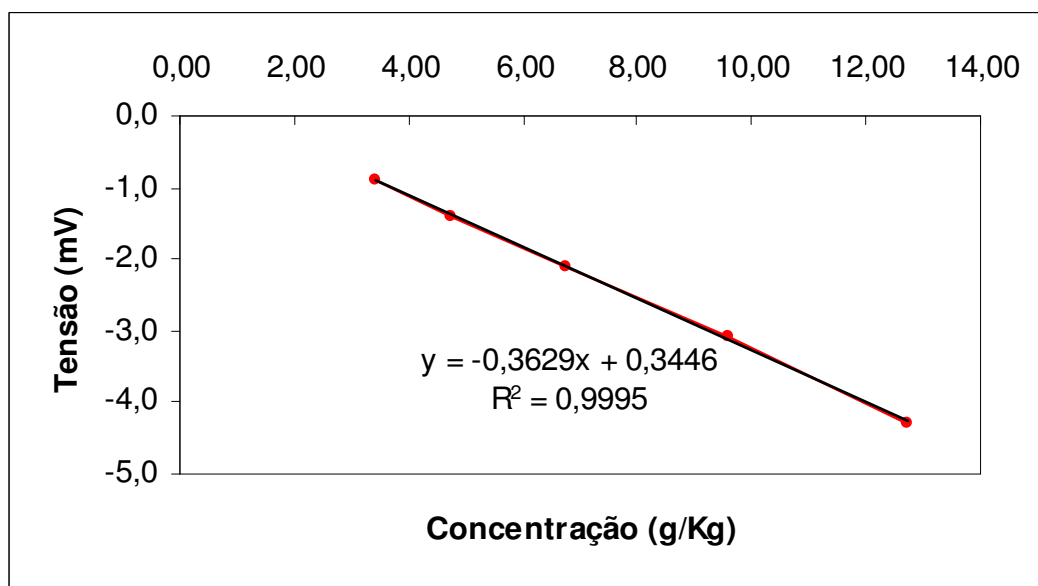


Figura 6.9: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 230^\circ\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,3629$.

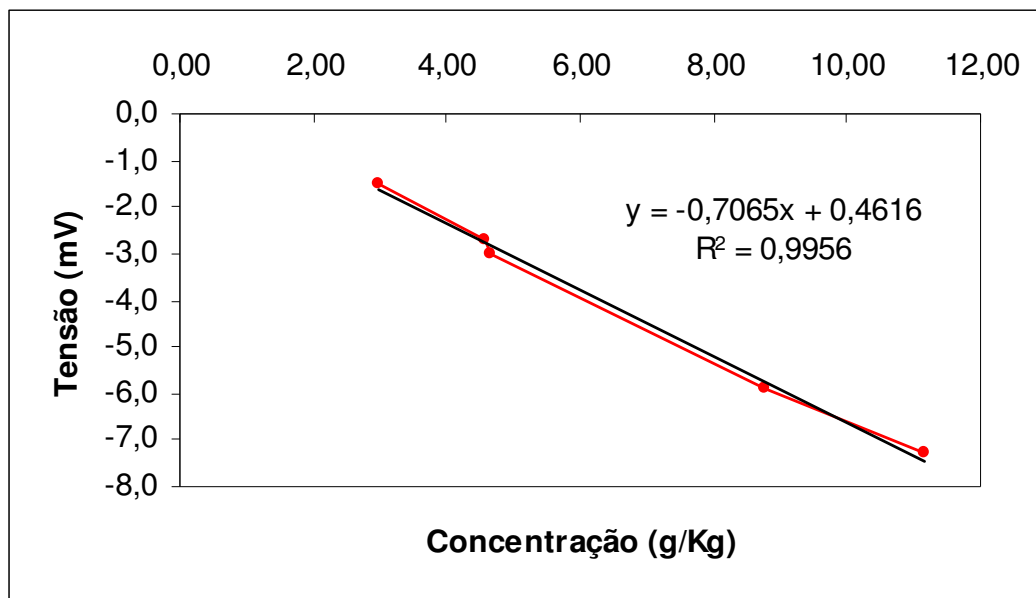


Figura 6.10: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 285^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,7065$.

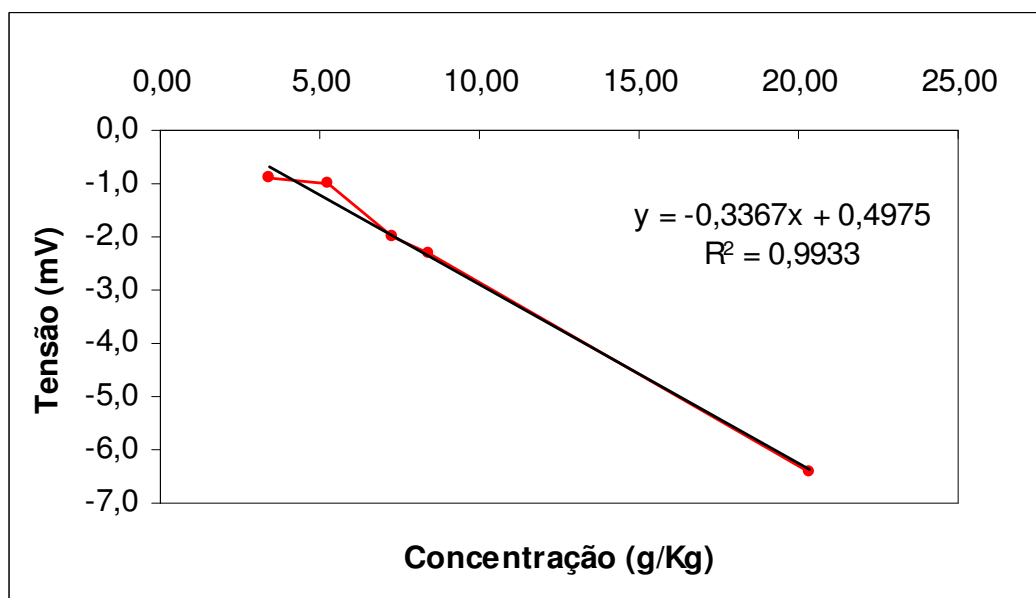


Figura 6.11: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 285^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,3367$.

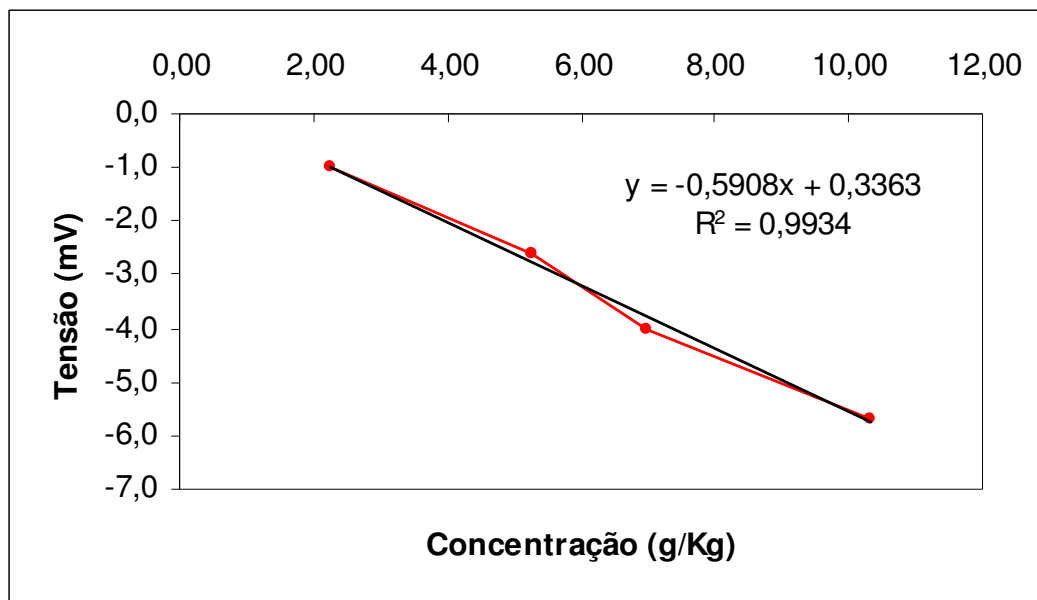


Figura 6.12: Tensão versus concentração da amostra de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,5908$.

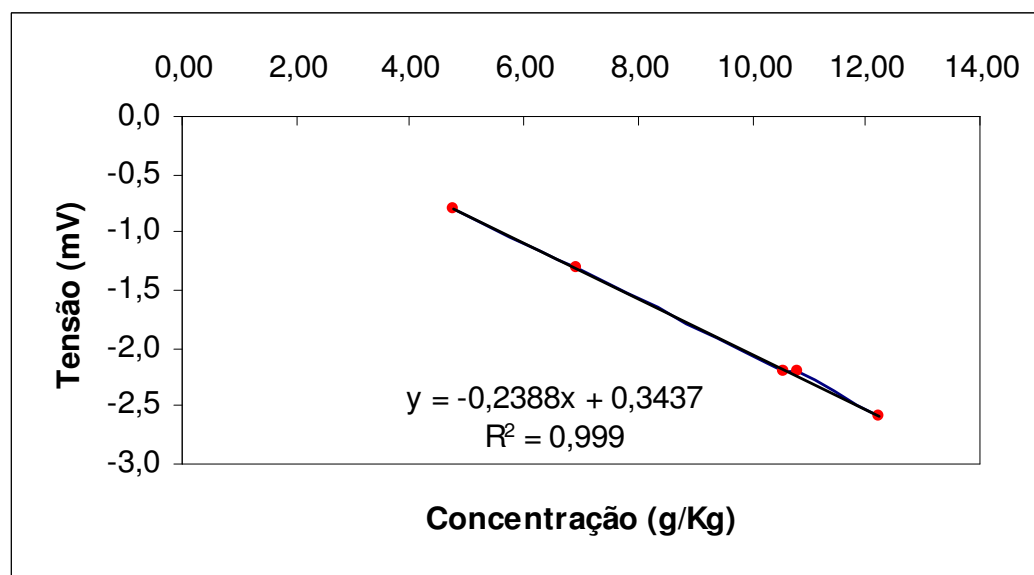


Figura 6.13: Tensão versus concentração da amostra de resíduo do resíduo de vácuo Beta 540°C+ em tolueno a 65°C – Condições da destilação molecular: $T_{\text{evap}} = 340^{\circ}\text{C}$ e $Q_{\text{alim}} = 500\text{mL/h}$; $-K_a = -0,2388$.

As Figuras 6.1 a 6.13 mostram a qualidade dos dados obtidos experimentalmente, pois os valores de R^2 são bastante próximos a 1, caracterizando bons dados experimentais.

Com os valores de K_p e K_a , foram determinados os pesos moleculares médios segundo a Equação 2.2, apresentada no *Capítulo 2*.

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left(\frac{g}{mol} \right) \quad 2.2$$

Nas Tabelas 6.1 e 6.2, são mostrados os pesos moleculares médios dos destilados e resíduos obtidos através do processo de destilação molecular dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+, respectivamente.

Tabela 6.1: Peso molecular médio das amostras de destilados e resíduos obtido através do processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Amostra	T _{evaporador} (°C)	PEV (°C)	Q (mL/h)	Peso molecular médio (g/mol)
Destilado	170	510	500	381
Destilado	255	578	500	421
Destilado	340	695	500	536
Resíduo	170	510	500	905
Resíduo	255	578	500	1064
Resíduo	340	695	500	1840

Tabela 6.2: Peso molecular médio das amostras de destilados e resíduos obtido através do processo de destilação molecular do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Amostra	T _{evaporador} (°C)	PEV (°C)	Q (mL/h)	Peso molecular médio (g/mol)
Destilado	230	554	500	367
Destilado	285	613	500	976
Destilado	340	695	500	1167
Resíduo	230	554	500	1901
Resíduo	285	613	500	2049
Resíduo	340	695	500	2888

Analisando-se a Tabela 6.1, percebe-se um aumento dos pesos moleculares dos destilados conforme se aumenta a temperatura do evaporador, sendo este comportamento o esperado, visto que o aumento da temperatura do evaporador produz a separação de cadeias de carbono cada vez maiores que possuem pesos moleculares também maiores. Para os resíduos observa-se o mesmo comportamento, sendo que os resíduos possuem pesos moleculares maiores que os destilados. Da mesma forma, na Tabela 6.2, são observados os mesmos comportamentos da Tabela 6.1, tornando estes resultados coerentes e provando a presença de cadeias maiores nos resíduos finais.

6.4 Conclusão

Os resultados das análises de peso molecular confirmam a eficiência do processo de destilação molecular, concentrando os resíduos mais pesados nas temperaturas do evaporador mais altas.

A determinação do peso molecular é de grande importância para o conhecimento do tipo de amostras que foram geradas no destilador molecular e para uma melhor avaliação das possíveis aplicações dessas frações em trabalhos futuros e até mesmo nas próximas etapas deste trabalho.

No *Capítulo 7* serão mostrados os resultados das análises de densidade dos destilados obtidos do processo de destilação molecular.

Capítulo 7 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE DESTILADOS

Neste capítulo, serão apresentadas as densidades das amostras de destilados dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ que foram obtidas no *Capítulo 4*.

7.1 Determinação das Densidades

Os resultados obtidos para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+, encontram-se nas Tabelas 7.1 e 7.2. Os testes foram realizados utilizando-se o densímetro digital DMA 58 e foram utilizadas apenas amostras da corrente de destilado do destilador molecular. A temperatura utilizada nos testes foi de 80°C. As densidades das amostras dos resíduos obtidos no processo de destilação molecular não foram feitas devido à metodologia através do densímetro digital não ser adequada para este tipo de amostras; sendo aconselhável a utilização de picnômetro automático (que ainda não está disponível no laboratório).

As análises de densidade foram feitas em duplicata (densidade 1 e densidade 2, Tabelas 7.1 e 7.2) e a densidade da amostra foi tomada como a média das densidades 1 e 2. Os resultados das duas medidas (densidade 1 e densidade 2) são iguais em praticamente todos os casos, mostrando que as medidas foram executadas de forma confiável.

Estes testes apresentaram certa dificuldade na sua execução devido ao fato dos destilados dos resíduos de vácuo do petróleo Beta serem bastante viscosos, bloqueando dessa maneira o densímetro digital DMA 58 por diversas vezes. Por esta razão, não foi possível obter a densidade de duas amostras de destilado do resíduo de vácuo Beta 540°C+, sendo elas: amostra obtida à vazão de 500mL/h e temperatura do evaporador de 285 °C e amostra obtida à vazão de 500mL/h e temperatura do evaporador de 285 °C.

Tabela 7.1: Resultados das análises de densidade dos destilados do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Temperatura do evaporador (°C)	PEV (°C)	Vazão (ml/min)	Densidade 1 (g/cm ³)	Densidade 2 (g/cm ³)	Densidade da amostra (g/cm ³)
170	510	270	0,932	0,932	0,932
195	526	215	0,931	0,931	0,931
195	526	325	0,929	0,929	0,929
255	578	190	0,933	0,933	0,933
255	578	270	0,931	0,931	0,931
255	578	270	0,931	0,931	0,931
255	578	270	0,932	0,932	0,932
255	578	350	0,930	0,930	0,930
315	655	215	0,936	0,936	0,936
315	655	325	0,935	0,936	0,935
340	695	270	0,938	0,938	0,938

Tabela 7.2: Resultados das análises de densidade dos destilados do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Temperatura do evaporador (°C)	PEV (°C)	Vazão (ml/min)	Densidade 1 (g/cm ³)	Densidade 2 (g/cm ³)	Densidade da amostra (g/cm ³)
230	554	500	0,932	0,932	0,932
246	569	394	0,931	0,931	0,931
246	569	606	0,933	0,933	0,933
285	613	500	0,949	0,949	0,949
285	613	500	0,950	0,950	0,950
285	613	650	0,949	0,949	0,949
324	668	394	0,950	0,950	0,950
324	668	606	0,950	0,949	0,950
340	695	500	0,949	0,949	0,949

As Tabelas 7.1 e 7.2 mostram que, tanto para as amostras de destilados do resíduo de vácuo Beta 460°C+ quanto para os destilados do resíduo de vácuo 540°C+, as densidades variam muito pouco quando a temperatura do evaporador aumenta. Esta pequena variação já era esperada, já que quanto mais pesado o óleo e quanto maior a temperatura de destilação, menor a variação da densidade.

Apesar da pequena variação de densidade, é possível perceber que, em ambos os casos, a densidade dos destilados coletados a temperaturas do evaporador mais baixas são um pouco menores do que os destilados coletados a temperaturas mais altas.

Ao se comparar os resultados de densidade com o aumento da vazão nenhuma relação foi evidenciada, indicando que a vazão também não influencia na densidade dos destilados obtidos no processo de destilação molecular. Porém, estes resultados são iniciais e é necessária uma melhor avaliação desta propriedade em futuros trabalhos.

7.2 Conclusão

As densidades aqui apresentadas são de grande importância, uma vez que conhecendo mais detalhadamente também a corrente de destilado do destilador molecular, torna-se possível avaliar possíveis aplicações também para os produtos mais leves obtidos do processo de destilação molecular de petróleos pesados.

No *Capítulo 8*, serão apresentados os resultados das análises SARA e SAP dos resíduos da destilação molecular.

Capítulo 8- ANÁLISES SAP E SARA

Neste capítulo, serão mostradas as análises dos fracionamentos das amostras de resíduos obtidas no processo de destilação molecular dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ em compostos saturados, aromáticos e polares (SAP) e em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

8.1 Análise SAP

Esta análise consiste em informar a concentração percentual dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e polares através de técnicas analíticas de cromatografia líquida presentes nas amostras de resíduos obtidas através do processo de destilação molecular.

Os resultados para as frações dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ são mostrados nas Tabelas 8.1 e 8.2, respectivamente.

Tabela 8.1: Porcentagens de saturados, aromáticos e polares medidas pelo método SAP para as amostras de resíduos coletadas, partindo-se do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	PEV (°C)	Vazão de Alimentação (mL/h)	Saturados % P/P	Aromáticos % P/P	Polares % P/P	Perdas % P/P
170	510	500	19,8	18,5	52,2	9,5
195	526	606	15,7	20,1	58,0	6,2
255	578	500	12,3	12,4	68,1	7,2
255	578	650	9,7	12,3	67,0	11,0
315	655	606	5,2	6,3	76,4	12,1
340	695	500	6,5	6,7	80,4	6,4

Tabela 8.2: Porcentagens de saturados, aromáticos e polares medidas pelo método SAP para amostras de resíduos coletadas, partindo do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	PEV (°C)	Vazão de Alimentação (mL/h)	Saturados % P/P	Aromáticos % P/P	Polares % P/P	Perdas % P/P
230	554	500	12,1	15,0	66,0	7,0
246	569	606	11,2	13,7	68,7	6,3
285	613	500	8,2	12,6	66,6	12,6
285	613	650	9,6	11,6	70,9	7,9
324	668	606	6,6	9,0	73,0	11,5
340	695	500	5,4	7,6	70,8	16,2

Através das análises de SAP, pode ser observado que, em ambos os casos, o maior constituinte das amostras são os compostos polares seguidos dos compostos aromáticos e saturados. Conforme se aumenta a temperatura do evaporador, a porcentagem de compostos polares dos resíduos também aumenta, enquanto as porcentagens de saturados e aromáticos diminuem com o aumento de temperatura. Ao se analisar a vazão de alimentação, nenhuma relação com a análise SAP foi observada.

8.2 Análise SARA

A análise SARA informa os teores de compostos aromáticos, saturados resinas e asfaltenos contidos nas amostras de resíduos obtidas através do processo de destilação molecular.

Os resultados das Tabelas 8.3 e 8.4 mostram as porcentagens de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos medidas pelo método SARA para as amostras de resíduos obtidas através do processo de destilação molecular dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+.

Tabela 8.3 Porcentagens de saturados, aromáticos resinas e asfaltenos medidas pelo método SARA para as amostras de resíduos coletadas, partindo-se do resíduo de vácuo Beta 460°C+.

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	PEV (°C)	Vazão de Alimentação (mL/h)	Saturados % P/P	Aromáticos % P/P	Resinas % P/P	Asfaltenos % P/P
170	510	500	11,0	38,0	28,0	24,0
195	526	606	7,8	37,0	32,0	23,0
255	578	500	4,3	34,0	41,0	21,0
255	578	650	3,8	36,0	30,0	30,0
315	655	606	1,8	27,0	64,0	7,2
340	695	500	0,8	21,0	44,0	35,0

Tabela 8.4 Porcentagens de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos medidas pelo método SARA para as amostras de resíduos coletadas, partindo do resíduo de vácuo Beta 540°C+.

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	PEV (°C)	Vazão de Alimentação (mL/h)	Saturados % P/P	Aromáticos % P/P	Resinas % P/P	Asfaltenos % P/P
230	554	500	3,3	33,0	32,0	32,0
246	569	606	2,5	30,0	36,0	31,0
285	613	500	2,6	31,0	35,0	32,0
285	613	650	3,7	25,0	38,0	34,0
324	668	606	1,3	24,0	36,0	38,0
340	695	500	1,6	28,0	49,0	22,0

Através das análises SARA, pode ser observado que, em ambos os casos, as porcentagens dos compostos saturados e aromáticos, como nas análises SAP, variam bastante com a temperatura. Na maioria dos resíduos, os compostos de maior concentração são as resinas. Para os resíduos de vácuo Beta 460°C+, a concentração de compostos aromáticos é maior que a de asfaltenos, já para os resíduos de vácuo Beta 540°C+ na maioria dos cortes foi observada uma maior concentração de asfaltenos em comparação com os compostos aromáticos. Ao se analisar a vazão de alimentação, nenhuma relação com a análise SAP foi observada.

Na Tabela 8.3, o resultado para a temperatura do destilador molecular de 315°C está em desacordo com os outros pontos. Isso pode ter ocorrido na determinação dos asfaltenos por precipitação e, conseqüentemente, estendeu o erro no cálculo de teor de resinas, já que este é calculado pela diferença entre o teor de compostos polares e de asfaltenos.

Em ambas as análises, é possível perceber que as amostras de resíduos coletadas a temperaturas do destilador molecular mais elevadas apresentam maiores concentrações de compostos mais pesados. Isto pode ser visto pelo aumento da concentração de compostos polares nas análises SAP e aumento de resinas e asfaltenos nas análises SARA. Isso demonstra que a separação através do processo de destilação molecular está sendo eficiente, concentrando as moléculas mais pesadas nos resíduos finais.

Em relação às grandes diferenças entre os resultados obtidos pelas duas técnicas estudadas, pode-se dizer que estas não podem ser comparadas entre si, e que o melhor método a ser empregado varia de acordo com o tipo de amostra e com as análises que serão realizadas posteriormente a estes métodos.

O método SAP consegue coletar as frações de todos os compostos separadamente, porém, neste caso, como não foram executadas caracterizações posteriores, o método mais confiável é o SARA, pois no método SAP, apesar de ser remota a perda de compostos leves na evaporação do solvente devido ao tipo de amostras (resíduos ultra pesados), ocorrem

perdas de asfaltenos que ficam adsorvidos irreversivelmente na coluna de sílica gel, podendo alterar os resultados finais.

8.3 Conclusão

Em uma primeira análise dos resultados obtidos, pode-se especificar os resíduos obtidos no processo de destilação molecular como possível matéria prima para a fabricação de asfaltos mais duros, para empregar em misturas de alto módulo, devido à sua composição. Ainda são necessárias análises de amolecimento, penetração e viscosidade para especificar estes resíduos como cimento asfáltico do petróleo (CAP), mas as análises de SAP e SARA mostram que o método aplicado é promissor.

No *Capítulo 9* serão mostradas as conclusões gerais dessa dissertação de mestrado.

Capítulo 9- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os planejamentos de experimentos executados com lubrificantes foram muito importantes para determinar as variáveis significativas do processo de destilação molecular, mostrando que a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação devem ser consideradas nos experimentos de destilação molecular.

Os resultados dos planejamentos de experimentos para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e Beta 540°C+ são bastante confiáveis e isto foi verificado através dos resultados das tabelas ANOVA e dos bons coeficientes de correlação obtidos.

Ainda, através da análise da tabela ANOVA, foi possível perceber que apenas a temperatura do evaporador é uma variável significativa para os intervalos de confiança estudados, as superfícies de resposta e os gráficos de contorno dos resíduos de vácuo Beta 460°C+ e Beta 540°C+ confirmam estes resultados.

Através da análise dos efeitos das variáveis, verificou-se que aumentando a temperatura do evaporador, a porcentagem de destilado também aumenta, o que já era esperado, já que a faixa de temperatura de ebulição dos compostos aumenta.

Além disso, através dos planejamentos de experimentos foi possível obter duas equações reais, uma para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ e outra para o resíduo de vácuo Beta 540°C+, que representam o processo de destilação molecular para estes petróleos de forma bastante satisfatória.

As análises de peso molecular para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ mostram que, aumentando-se a temperatura do evaporador do destilador molecular, os pesos moleculares também aumentam. Para os resíduos, o mesmo comportamento foi observado. Este comportamento era o esperado, pois conforme se aumenta a temperatura do

evaporador, maior é a quantidade de compostos que entram em ebulição a esta temperatura, concentrando no resíduo os compostos mais pesados que não entram em ebulição à temperatura do evaporador. Assim, o processo de destilação molecular concentra nos resíduos produtos mais complexos, de alto peso molecular e com pontos de ebulição altos.

As análises de densidade dos destilados, apesar de mostrar pouca variação, confirmaram os resultados obtidos através das análises de peso molecular, sendo que, para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+, a densidade dos destilados coletados a temperaturas do evaporador mais baixas é menor do que os destilados coletados a temperaturas mais altas.

A análise SAP mostra que para as duas frações estudadas, os resíduos possuem maior concentração de compostos polares. Isto também foi confirmado pelas análises SARA, que mostram maiores concentrações de resinas e asfaltenos nos resíduos estudados. Este fato já era esperado já que aumentando-se a temperatura do evaporador, a quantidade de compostos leves evaporados é maior, concentrando os compostos pesados nos resíduos finais (resinas e asfaltenos).

O método SARA foi considerado mais confiável, pois no método SAP podem ocorrer perdas de asfaltenos que ficam adsorvidos irreversivelmente na coluna de sílica gel, podendo alterar os resultados finais.

A equação desenvolvida por Batistella *et al.* (2005) se mostrou eficiente para mais um petróleo, o petróleo Beta. Aplicada para os resíduos de vácuo Beta 460°C+ e 540°C+ apresentou uma ótima continuidade e assintótica adequada, inclusive para a extensão até valores próximos a 100% de destilado. Sendo assim, o processo de destilação molecular pode ser considerado uma alternativa robusta para a extensão da curva PEV para valores acima de 565°C. Esta extensão trouxe um maior conhecimento do petróleo Beta o que poderá trazer um maior aproveitamento deste óleo nas unidades de refino.

Ainda, ficam como sugestão para trabalhos futuros, análises de amolecimento, penetração e viscosidade para especificar estes resíduos como cimento asfáltico do petróleo (CAP).

Em termos de composição química dos destilados, ficam como sugestão as análises de enxofre, nitrogênio e teores de metais, que seriam importantes no caso destes destilados serem destinados ao craqueamento, já que alguns metais envenenam catalisadores.

Neste trabalho, os objetivos propostos foram atingidos com sucesso. As destilações utilizando o destilador molecular de filme descendente foram eficazes na separação dos resíduos ultra-pesados dos petróleos estudados.

As curvas PEV's foram obtidas com sucesso. As análises de densidade e peso molecular mostraram que o processo utilizado concentrou os resíduos, tornando-os mais pesados. As análises SAP e SARA mostraram que os resíduos obtidos no processo de destilação molecular são, em sua maioria, formados por compostos pesados de alto peso molecular (resinas e asfaltenos).

De forma geral, o ganho na porcentagem de destilado foi de, aproximadamente, 27% para o resíduo de vácuo Beta 460°C+ e de, aproximadamente, 19% para o resíduo de vácuo Beta 540°C+. Os resíduos obtidos no processo de destilação molecular foram avaliados como matéria prima em potencial para a fabricação de asfaltos mais duros, para empregar em misturas de alto módulo, devido à composição e ao alto peso molecular das amostras e dos compostos encontrados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTAMIRANO, J.J.; FLORES, M.A.; PIE, O.; PANIVINO, N.; ARZATE, T.; KAPELLMANN, G.; LOPEZ, M.T.; ESPINOSA, S.; ROSALES, S. Physicochemical Characterization of Asphaltenes from Maya and Istmo Crude Petroleums, *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, v.18, p.32-44, 1986.
- **Agencia Nacional do Petróleo** (1999). Disponível em <<http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/P12999.doc>> Acesso em abril 2005.
- ASTM D 2892 – 05 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), 2005.
- ASTM D 5236 – 03 Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill method), 2004.
- BARBOSA, A C. P., Fracionamento de Destilados e Resíduos de Petróleo em Famílias de Compostos Aromáticos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. *Tese de Mestrado*, Departamento de Química, PUC-RJ, 2000.
- BATISTELLA, C. B. E MACIEL, M. R. W., Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, *Comput. Chem. Eng.*, v.22, p.S53-S60, suppl. S, 1998.
- BATISTELLA, C. B. E MACIEL, M. R. W., Patente PI nº 99054183, 2002.
- BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.
- BATISTELLA, C. B., SBAITE, P., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., WINTER, A., GOMES, A., MEDINA, L., KUNERT, R., Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation, 2º

Congresso Mercosul De Engenharia Química & 4º Congresso Mercosul De Engenharia E Processos (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brasil, 2005

- BODUSZYNSKI, M.M E ALTGELT, K.H., Composition end Analysis of Heavy Petroleum Fractions. *Marcel Dekker, Inc.*, NY, 1994. apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G. E HUNTER, J. S. Statistic for experimenters: An introduction to desing, data analysis and model building. *Wiley*. New York, 1978. apud RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 1ªEd. Casa do Pão. Campinas, 2005.
- CALLEJAS, M.A. & MARTÍNEZ, M.T., Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions. *Energy & Fuels*, v.14, p.1304-1308, 2000 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
- CAVANAGH, J.E., JUHASZ, A.L., NICHOLS, P.D., FRANZMANN, P.D., MCMEEKIN, T. A. *Journal of Microbiological Methods*, v.22, p.119, 1995 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
- CEBOLLA, V.L., VELA, J., MEMBRADO, L., FERRANDO, A.C., *Journal of Chromatographic Science*, v.36, p.479, 1998 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
- CHANG, J., TSUBAKI, N., FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an effective

- promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue. *Fuel*, v.80, p.1639-1643, 2001 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
- 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, p.A359-A371, 1987 apud BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.
 - FARAH, M.A. Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade, *Tese de Doutorado*, Escola de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006.
 - GOTO, M., KATO, M., ASAUMI, M., SHIRAI, K., VENKATESWARAN, K., *Journal of Marine Biotechnology* v.2, p.45, 1994 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
 - HICKMAN, K.C.D., High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev.*, v.34, p.51-106, 1943 apud BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.
 - HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. The Applications of Molecular Distillation. *Akadémiai Kiadó*, Budapeste, 1971 apud BATISTELLA, C. B., Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de

Engenharia Química, UNICAMP, 1999.

- How Stuff Works. Disponível em <<http://hsw.uol.com.br/>> Acesso em fevereiro 2007.
- HUNT, M. J., Petroleum Geochemistry and Geology. 2nd., New York, W.H. Freedman, 1996, apud SOARES, L. S., Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração, *Tese de Mestrado*, COPPE/UFRJ, 2005.
- **Instituto de Geociências.** Disponível em <<http://www.igc.usp.br/geologia/petroleo.php>> Acesso em abril 2005.
- ISHIHARA, M., SUGIURA, K., ASAUMI, M., GOTO, M., SASAKI, E., HARAYAMA, S., IN: HINCHEE, R.E. (ED.), International In situ and On-Site Bioremediation Symposium, Microbial Processes for Bioremediation, Battelle Press, Columbus, OH, 1995 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
- MACIEL FILHO R.; WOLF MACIEL M. R.; BATISTELLA C. B.; SBAITE P., Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção e Caracterização de Frações Pesadas do Petróleo e Extensão da Curva PEV por destilação Molecular. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2001.
- MACIEL FILHO R.; WOLF MACIEL M. R.; BATISTELLA C. B.; Caracterização de Petróleos Pesados e Ultrapesados por Destilação Molecular Visando Otimização e Desenvolvimento de Processos de Refino. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2004.
- 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 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de

Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.

- MARTINS, P.F., ITO, V. M., BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R. W. Free Fatty Acid Separation from Vegetable Oil Deodorizer Distillate using Molecular Distillation Process. *Separation and Purification Technology*, v.48, p. 78-84, 2006.
- MAXWELL AND BONNELL, *Industrial Engineering Chemistry*, Vol 49, 1957, p. 1187 apud ASTM D 2892 – 05 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column), 2005 e ASTM D 5236 – 03 Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill method), 2004.
- PADLO, DM E KUGLER, E.L., Simulated Distillation of Heavy Oils Using an Evaporative Light Scattering Detector. *Energy & Fuels*, v.10 (5), p.1031-1035, 1996 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
- PERRY, R.H. E CHILTON, C.H., Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro), 1980.
- PETERS, K. M., MOLDOWAN, J. M., The Biomarker Guide. Practice-Hall, Englewood Cliffs, p.363, 1993, apud SOARES, L. S., Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração, *Tese de Mestrado*, COPPE/UFRJ, 2005.
- **Petrobras**. Disponível em <<http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>> Acesso em janeiro 2005.
- **Petróleo on Line**. Disponível em <www.petroleoonline.hpg.ig.com.br/oquee.htm> Acesso em abril 2005.
- PHILP, R.P., Fossil Fuel Biomarkers Application and Spectra, Elsevier, New York, 1985 apud REBOUÇAS, L. M. C., Ácidos Naftênicos de Petróleo do Campo Albacora, Bacia de Campos e Síntese de Biomarcadores, *Tese de Doutorado*, 1992.

-
- RADKE, M., WILLSCH, H., WELTE, D. H., Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography, *Analytical Chemistry*, v.52, p.406-411, 1980.
 - RAMOS, A.C.S. Asfaltenos em petróleos brasileiros: agregação de em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões. *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.
 - RAY, J.E., OLIVER, K.M., WAINWRIGHT, J.C., In: Proceedings of the 1981 Petroanalysis IP Symposium, London, UK, 361, 1981 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004
 - REBOUÇAS, L. M. C., Ácidos Naftênicos de Petróleo do Campo Albacora, Bacia de Campos e Síntese de Biomarcadores, *Tese de Doutorado*, 1992.
 - ROGEL, E., Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels*, v.14, p.566-574, 2000 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
 - RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 1ªEd. Casa do Pão. Campinas, 2005.
 - SATOU, M., ITOH, D., HATTORI, H., YOSHIDA, T., Evaluation of ring size ditribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions. *Fuel*, v.79, p.339-348, 2000 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
 - SBAITE, P., VASCONCELOS, C.J.G., BATISTELLA, C.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L., KUNERT, R., Evaluation Of Some Kinds Of Lubricants Through Molecular Distillation And Optimization, 53rd

- Canadian Chemical Engineering Conference" (CSCHE)*, Hamilton, Canadá, v.1 p.1-1, 2003.
- SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
 - SEKI, H. & KUMATA, F., Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy & Fuels*, v.14, p. 980-985, 2000 apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
 - SELUCKY, M.L., HAFERMANN, P., LACCHELLI, A., MANSKE, T. *Liquid Fuels Technology*, v.3(1), p.15, 1985 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
 - SOARES, L. S., Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração, *Tese de Mestrado*, COPPE/UFRJ, 2005.
 - SPEIGHT, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 2 ed., Marcel Dekker, New York, 1991, apud SOARES, L. S., Investigação Da Possível Incorporação De Biomarcadores De Betumes Por Óleos Em Vias De Migração, *Tese de Mestrado*, COPPE/UFRJ, 2005.
 - STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
 - TAKAHASHI, M.F.K., LIMA, M., PLITO W.L., A Natureza das Substâncias de Referência na Avaliação de Massas Molares de Reinas PBLH Por Meio de Cromatografia de Exclusão por Tamanho e Osmometria de Pressão de Vapor.

Química Nova, v.20 n.2, p.377-380, 1997.

- TISSOT, B. P., WELTE, D. H., Petroleum Formation and Occurrence, Berlin Heidelberg New York, 1978.
- VAN NES, K. VAN WESTEN, H. A. Aspects Of The Constitution Of Mineral Oils. New York. Elsevier Publishing Company, Inc., 1951, apud FARAH, M. A. Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade, *Tese de Doutorado*, Escola de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2006.
- VELA, J., MEMBRADO, L. CEBOLLA, V.L., FERRANDO, A.C. *Journal of Chromatographic Science*, v.36, p.487, 1998 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
- VENKATESWARAN, K., HOAKI, T., KATO, M., MARUYAMA, T. *Canadian Journal of Microbiology* v.41, p.418, 1995 apud STEPHENS, F. Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection Analysis Of In-Situ Petroleum Biodegradation. *Master Dissertation*, Texas A&M University, 2004.
- WANG, J. & ANTHONY. E.J., A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chemical Engineering Science*, v.58, p. 157-162, 2003, apud SBAITE, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. *Tese de Doutorado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
- **Wikipedia**. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org>> Acesso em fevereiro 2007.