



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

MATEUS BRENTAN GONÇALVES

COMISSIONAMENTO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA  
DETERMINAÇÃO DE CURVAS PEV PARA MISTURAS DE  
COMBUSTÍVEIS

COMISSIONING AND EVALUATION OF METHODOLOGIES FOR  
DETERMINING TBP CURVES FOR BLENDED FUELS

CAMPINAS

2020

MATEUS BRENTAN GONÇALVES

COMISSIONAMENTO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA  
DETERMINAÇÃO DE CURVAS PEV PARA MISTURAS DE  
COMBUSTÍVEIS

COMISSIONING AND EVALUATION OF METHODOLOGIES FOR  
DETERMINING TBP CURVES FOR BLENDED FUELS

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

*Dissertation presented to the School of  
Chemical Engineering of the University of  
Campinas in partial fulfillment of the  
requirements for the Master's degree in  
Chemical Engineering.*

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel

**Coorientador:** Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente

O ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELO ALUNO MATEUS BRENTAN  
GONÇALVES E ORIENTADA PELA PROF.<sup>a</sup> DR.<sup>a</sup>  
MARIA REGINA WOLF MACIEL.

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

G586c Gonçalves, Mateus Brentan, 1993-  
Comissionamento e avaliação de metodologias para determinação de curvas pev para mistura de combustíveis / Mateus Brentan Gonçalves. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Coorientador: Leonardo Vasconcelos Fregolente.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Petróleo. 2. Ebulição. 3. Destilação. 4. Curvas PEV. 5. Combustíveis fósseis. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Fregolente, Leonardo Vasconcelos, 1980-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Commissioning and evaluation of methodologies for determining tbp curves for blended fuels

**Palavras-chave em inglês:**

Petroleum  
Boiling point  
Distillation  
TBP Curves  
Fossil fuels

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]  
Cesar Benedito Batistella  
Alessandra Winter Spagnol

**Data de defesa:** 18-12-2020

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6623-1034>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9845742449556936>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Mateus Brentan Gonçalves, em 18 de dezembro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores.

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel  
Presidente e Orientadora  
FEQ / UNICAMP  
Videoconferência

Dr. Cesar Benedito Batistella  
LOPCA/Campinas  
Videoconferência

Dra. Alessandra Winter Spagnol  
Universidade Estadual de Campinas/Campinas  
Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade

*Dedico este trabalho aos meus pais e avós  
pelo apoio e motivação para continuar  
trabalhando na minha carreira.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a toda a minha família que me auxiliou e apoiou durante todo o período da minha pós-graduação mesmo durante o isolamento e quarentena.

Agradeço à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel pela oportunidade de trabalhar no laboratório e por todo o auxílio prestado durante o desenvolvimento da minha pesquisa e dissertação.

Agradeço ao meu coorientador Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente pelas sugestões para os experimentos e por todo o conhecimento compartilhado sobre o assunto apresentado.

Agradeço à Nahieh Toscano Miranda por ter ajudado bastante com o desenvolvimento dos experimentos no laboratório e até mesmo do manuscrito da dissertação.

Ao Dr. Cesar Benedito Batistella pela ajuda à entender as plantas utilizadas e também pelos conselhos durante o aprendizado para operá-las.

A Maria Ingrid e Juliana do VALPET por todos os conselhos e conhecimentos durante o convívio no laboratório.

A Alessandra Winter e Erika Kuroishi do CEPETRO pelos comentários e sugestões para melhor a escrita da dissertação durante a defesa.

Agradeço à Faculdade de Engenharia e a toda UNICAMP pela oportunidade de desenvolver minha pesquisa e fazer parte de tal renomado programa de pós-graduação.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiros de acordo com os números de processo 170393/2018-6 e 133261/2019-0.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 de acordo com o número de processo 88887.372049/2019-00.

## RESUMO

Por conta do aumento constante da demanda de combustíveis fósseis, a indústria brasileira de petróleo vem, durante os últimos anos, buscando alternativas de aperfeiçoar os processos já existentes. Pesquisadores de todo o mundo vêm estudando fatores, que vão desde a qualidade do óleo a ser refinado até o destino do resíduo orgânico pesado, para assegurar a qualidade oferecida e, ao mesmo tempo, diminuir ao máximo o impacto ambiental gerado. Um dos problemas encontrados é a eventual mistura (*blends*) de variados tipos de petróleos diferentes nos tanques de carga das refinarias, o que altera a composição e as propriedades antes mesmo de se iniciar o refino, cujas condições operacionais dependem destas propriedades. O preço e qualidade do petróleo estão diretamente ligados com sua densidade relativa, propriedades e porcentagem de cada uma das espécies orgânicas que o compõem. Por este motivo, este trabalho tem como objetivo desenvolver um procedimento confiável e aplicável à indústria de forma a confirmar as propriedades destes *blends*. Utilizando equipamentos de destilação atmosférica e a vácuo, baseados nas normas ASTM D2892 e ASTM D5236, respectivamente, além de um cromatógrafo gasoso para destilação simulada (*SimDis-HT*), será possível obter curvas de ponto de ebulição verdadeiro, densidade, valores de °API e outras propriedades de diesel, querosene e seus blends.

**Palavras-chave:** Petróleo; ponto de ebulição verdadeiro; *SimDis-HT*; destilação atmosférica; destilação a vácuo.

## ABSTRACT

Considering the increase on demand of fossil fuels for the oil industry in the last years, the search for new methods to upgrade the current process is essential. All around the world, researchers have studied topics from the quality of oils before the refinery up to how to properly dispose the heavy residue created during the distillation process. In this way, it is possible to maximize the oil's worth and reduce the environmental problems that could be caused. One problem currently found in oil refineries is the unavoidable mixture (or blends) of several different brands of oil during the storage process on tanks, varying their composition and properties, which can alter the accuracy of the operational inputs that control the refining process. Additionally, the price of oil is directly related to its properties such as specific gravity and the percentage of each organic compound in its composition. Therefore, this dissertation offers a reliable methodology to determine the properties of fuels and its blends. Utilizing distillation equipment with and without reduced pressure, based on the standards ASTM D2892 and ASTM D5236, respectively, as well as a gas chromatographer that simulate distillations at high temperatures (SimDis-HT), we will be capable of obtaining true boiling point curves, density, API grade values, and other properties of diesel, kerosene and their blends.

**Keywords:** Petroleum; true boiling point; SimDis-HT; atmospheric distillation; vacuum distillation.



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Exemplo de curva PEV de um petróleo leve (Fonte: FARAH, 2002, adaptada). ....   | 21 |
| <b>Figura 2:</b> Densímetro automático digital DMA 4500 M da Anton Paar localizado no VALPET da UNICAMP.....   | 26 |
| <b>Figura 3:</b> Viscosímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar localizado no VALPET da UNICAMP. ....   | 27 |
| <b>Figura 4:</b> Titulador Karl Fischer Coulométrico 852 Titrand com 801 Stirrer da Metrohm localizado no VALPET da UNICAMP. ....                          | 28 |
| <b>Figura 5:</b> Analisador automático FP56 5G2 da ISL localizado no VALPET da UNICAMP....   | 29 |
| <b>Figura 6:</b> Equipamento de simulação de destilações em altas temperaturas SimDis-HT da Agilent Technologies localizado no VALPET da UNICAMP.....      | 30 |
| <b>Figura 7:</b> Ficha técnica de resíduos químicos produzidos na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.....  | 33 |
| <b>Figura 8:</b> Esquema do controle de variáveis. ....  | 37 |
| <b>Figura 9:</b> Fluxograma dos arquivos de dados. ....  | 37 |
| <b>Figura 10:</b> Exemplo de dado de operação editáveis no software de controle MINIDIST PLUS. ....  | 38 |
| <b>Figura 11:</b> Exemplo de dado de sequência editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D2892. ....                                    | 39 |
| <b>Figura 12:</b> Exemplo de dado de sequência editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D5236. ....                                    | 40 |
| <b>Figura 13:</b> Exemplo de cortes da destilação nos dados de sequência do MINIDIST PLUS.....   | 41 |
| <b>Figura 14:</b> Exemplo de dado de controle editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D2892. ....                                     | 43 |
| <b>Figura 15:</b> Exemplo de dado de controle editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D5236. ....                                     | 44 |
| <b>Figura 16:</b> Gráfico de pressão versus tempo durante a etapa de redução de pressão (Fonte: GECIL, 2014, adaptada).....                                | 46 |
| <b>Figura 17:</b> Gráfico de temperatura versus tempo durante a etapa de debutanização (Fonte: GECIL, 2014, adaptada).....                                 | 48 |
| <b>Figura 18:</b> Foto tirada pelo autor da planta de destilação D2892 da GECIL localizada no laboratório VALPET da Universidade Estadual de Campinas..... | 52 |
| <b>Figura 19:</b> Etapas essenciais da destilação ASTM D2892.....  | 52 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figura 20:</b> Fluxograma do processo de destilação baseado na ASTM D2892 (Fonte: Tela do computador de controle do software MINIDIST, adaptada).....   | 54  |
| <b>Figura 21:</b> Configuração para o método de limpeza da unidade MINIDIST E+ (Fonte: Tela do computador supervisor do software MINIDIST, adaptada).....  | 56  |
| <b>Figura 22:</b> Foto tirada pelo autor da planta de destilação D5236 da GECIL localizada no laboratório VALPET da Universidade Estadual de Campinas..... | 57  |
| <b>Figura 23:</b> Etapas essenciais da destilação ASTM D5236.....  | 57  |
| <b>Figura 24:</b> Fluxograma do processo de destilação baseado na ASTM D5236 (Fonte: Tela do computador de controle do software MINIDIST, adaptada).....   | 59  |
| <b>Figura 25:</b> Configuração para o método de limpeza da unidade MINIDIST A+ (Fonte: Tela do computador supervisor do software MINIDIST, adaptada).....  | 61  |
| <b>Figura 26:</b> Amostras dos cortes de querosene destilados nas plantas MINIDIST da GECIL....  | 68  |
| <b>Figura 27:</b> Amostras dos cortes de diesel S10 destilados nas plantas MINIDIST da GECIL. ..   | 73  |
| <b>Figura 28:</b> Gráficos de mistura ternária para a densidade, viscosidade dinâmica e cinemática e ponto de fulgor do querosene. ....                    | 82  |
| <b>Figura 29:</b> Gráficos de mistura ternária para a densidade, viscosidade dinâmica e cinemática e ponto de fulgor do diesel S10.....                    | 85  |
| <b>Figura 30:</b> Curva PEV referente ao querosene obtida através do modelo sample do SimDis-HT. ....  | 91  |
| <b>Figura 31:</b> Curva PEV referente ao diesel S10 obtida através do modelo crude do SimDis-HT. ....  | 95  |
| <b>Figura 32:</b> Curva PEV referente ao querosene obtida por destilação nas plantas MINIDIST... ..  | 96  |
| <b>Figura 33:</b> Comparação da curva experimental do querosene com o modelo sample do SimDis-HT. ....   | 98  |
| <b>Figura 34:</b> Curva PEV referente ao diesel S10 obtida por destilação nas plantas MINIDIST. ....   | 100 |
| <b>Figura 35:</b> Comparação da curva experimental do diesel S10 com o modelo crude do SimDis-HT. ....   | 101 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1:</b> Frações leves e pesadas obtidas durante o refino de um petróleo de acordo com suas temperaturas (ANP, 2019).....              | 16 |
| <b>Tabela 2:</b> Significado dos valores de grau API para classificação do petróleo segundo a ANP.   | 19 |
| <b>Tabela 3:</b> Cortes definidos para os experimentos nas plantas de destilação para o querosene e diesel comercial.....                      | 34 |
| <b>Tabela 4:</b> Estado das válvulas em cada uma das etapas da destilação baseada na ASTM D2892 (GECIL, 2014, adaptada). ....                  | 55 |
| <b>Tabela 5:</b> Estado das válvulas em cada uma das etapas da destilação baseada na ASTM D5236 (GECIL, 2014, adaptada). ....                  | 60 |
| <b>Tabela 6:</b> Valores de densidade de acordo com o densímetro automático digital DMA 4500M a 15 °C. ....                                    | 64 |
| <b>Tabela 7:</b> Valores de densidade de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C. ....  | 64 |
| <b>Tabela 8:</b> Valores de viscosidade dinâmica para o diesel S10 e querosene comercial. ....   | 65 |
| <b>Tabela 9:</b> Valores de viscosidade cinemática para o diesel S10 e querosene comercial.....  | 65 |
| <b>Tabela 10:</b> Valores de teor de água para o diesel S10 e querosene comercial. ....  | 66 |
| <b>Tabela 11:</b> Valores de ponto de fulgor para o diesel S10 e querosene comercial. ....   | 67 |
| <b>Tabela 12:</b> Valores de densidade para os cortes do querosene de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 15 °C.....                | 69 |
| <b>Tabela 13:</b> Valores de viscosidade dinâmica para os cortes de querosene de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C. ....    | 70 |
| <b>Tabela 14:</b> Valores de viscosidade cinemática para os cortes de querosene de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C. ....  | 71 |
| <b>Tabela 15:</b> Valores de ponto de fulgor para os cortes de querosene de acordo com o analisador automático da ISL, modelo FP56 5G2.....    | 72 |
| <b>Tabela 16:</b> Valores de densidade para os cortes do diesel S10 de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 15 °C.....               | 75 |
| <b>Tabela 17:</b> Valores de viscosidade dinâmica para os cortes de diesel S10 de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C. ....   | 76 |
| <b>Tabela 18:</b> Valores de viscosidade cinemática para os cortes de diesel S10 de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C. .... | 77 |
| <b>Tabela 19:</b> Valores de ponto de fulgor para os cortes de diesel S10 de acordo com o analisador automático da ISL, modelo FP56 5G2.....   | 78 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela 20:</b> Cortes escolhidos para as misturas ternárias e suas faixas de temperatura em que foram extraídos.....                          | 79  |
| <b>Tabela 21:</b> Listagem das misturas realizadas com querosene comercial. ....   | 79  |
| <b>Tabela 22:</b> Listagem das misturas realizadas com diesel comercial. ....  | 80  |
| <b>Tabela 23:</b> Valores das propriedades das misturas entre os cortes de querosene.....  | 81  |
| <b>Tabela 24:</b> Valores das propriedades das misturas entre os cortes de diesel.....   | 84  |
| <b>Tabela 25:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo sample no SimDis-HT para o querosene. .... | 87  |
| <b>Tabela 26:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo crude no SimDis-HT para o querosene. ....  | 88  |
| <b>Tabela 27:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo resid no SimDis-HT para o querosene. ....  | 89  |
| <b>Tabela 28:</b> Comparação dos valores do SimDis-HT do querosene com os denominados pelo fornecedor e ANP.....                                 | 90  |
| <b>Tabela 29:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo crude no SimDis-HT para o diesel S10. .... | 92  |
| <b>Tabela 30:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo resid no SimDis-HT para o diesel S10. .... | 93  |
| <b>Tabela 31:</b> Comparação dos valores do SimDis-HT do diesel S10 com os denominados pela ANP.....   | 94  |
| <b>Tabela 32:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de volume destilado determinadas experimentalmente para o querosene. .... | 96  |
| <b>Tabela 33:</b> Comparação dos valores da destilação experimental com o SimDis e ANP para o querosene.....                                     | 97  |
| <b>Tabela 34:</b> Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de volume destilada determinadas experimentalmente para o diesel S10..... | 99  |
| <b>Tabela 35:</b> Comparação dos valores da destilação experimental com o SimDis e ANP para o diesel S10. ....                                   | 100 |

# Sumário

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....   | 15 |
| 2. OBJETIVOS.....  | 17 |
| 2.1. Objetivo geral .....  | 17 |
| 2.2. Objetivos específicos .....                                       | 17 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....  | 18 |
| 3.1. Características do petróleo.....                                  | 18 |
| 3.2. Curvas de ponto de ebulição verdadeiro.....                       | 20 |
| 3.3. Normas ASTM.....  | 22 |
| 3.4. Mistura de petróleos.....   | 24 |
| 3.5. Considerações finais.....   | 25 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 25 |
| 4.1. Procedimento de amostragem .....                                  | 25 |
| 4.2. Análises de propriedades .....                                    | 26 |
| 4.3. Destilação simulada a alta temperatura ( <i>SimDis-HT</i> ) ..... | 29 |
| 4.4. Classificação e tratamento dos resíduos.....                      | 32 |
| 4.5. Definição dos cortes experimentais.....                           | 33 |
| 4.6. Destilações experimentais.....                                    | 35 |
| 5. COMISSONAMENTO DAS PLANTAS DE DESTILAÇÃO .....                      | 36 |
| 5.1. Controle de variáveis .....                                       | 36 |
| 5.1.1. Dados de operação.....  | 37 |
| 5.1.2. Dados de sequência.....   | 38 |
| 5.1.3. Dados de controle .....   | 42 |
| 5.1.3. Aplicação nas plantas.....                                      | 45 |
| 5.2. Destilação à pressão atmosférica (ASTM D2892) .....               | 51 |
| 5.3. Destilação a vácuo (ASTM D5236) .....                             | 56 |
| 5.4. Pontos de atenção .....   | 61 |
| 5.5. Considerações finais.....   | 63 |
| 6. CURVAS PEV E ANÁLISE DE PROPRIEDADES.....                           | 63 |
| 6.1. Determinação das propriedades .....                               | 63 |
| 6.1.1. Caracterização da matéria-prima.....                            | 63 |
| 6.1.1.1. Densidade e grau API .....                                    | 64 |
| 6.1.1.2. Viscosidade.....  | 65 |
| 6.1.1.3. Teor de água .....  | 66 |

|   |     |
|---|-----|
| 6.1.1.4. Ponto de fulgor .....                        | 67  |
| 6.1.2. Caracterização dos cortes.....                 | 67  |
| 6.1.2.1. Querosene.....                               | 68  |
| 6.1.2.2. Diesel S10 .....                             | 73  |
| 6.1.3. Caracterização das misturas .....              | 78  |
| 6.2. Destilação Simulada ( <i>SimDis-HT</i> ).....    | 86  |
| 6.2.1. Querosene.....                                 | 86  |
| 6.2.2. Diesel S10 .....                               | 91  |
| 6.3. Destilação MINIDIST .....                        | 95  |
| 6.3.1. Querosene.....                                 | 95  |
| 6.3.2. Diesel S10 .....                               | 99  |
| 6.7. Considerações Finais.....                        | 102 |
| 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 103 |
| 8. REFERÊNCIAS .....                                  | 105 |

## 1. INTRODUÇÃO

O óleo cru, ou petróleo, pode ser definido como um conjunto de espécies orgânicas como aromáticos, parafinas e naftas, com íons metálicos (níquel e vanádio) e compostos que contenham oxigênio, nitrogênio e enxofre, formando uma mistura viscosa, de coloração preta e parcialmente volátil às condições ambientes de temperatura e pressão (WAUQUIER, 2004).

Há grandes diferenças entre a densidade, a viscosidade e o ponto de fulgor dos diversos tipos de petróleo devido a variações em sua composição. Essas diferenças podem afetar as condições da técnica de refino empregadas e os derivados que são obtidos no final do processamento. Por isso, não é possível afirmar que todos os petróleos podem fornecer, de forma economicamente viável, os mesmos produtos ou utilizar de um esquema universal para o seu refino (MARIANO, 2005).

Dentro dos parâmetros para a classificação do petróleo encontram-se, principalmente, propriedades físico-químicas como a densidade, viscosidade e porcentagem de água. Estas, são atreladas a outras definições importantes como o grau API e o fator de Kuop.

Para a determinação dos preços de mercado, usualmente as propriedades do óleo em questão são comparadas com as de óleos de referência (*benchmark oils*), como o *West Texas Intermediate*, *Brent Blend* ou o *Dubai Crude*. Outros fatores igualmente impactantes que influenciam o valor de um petróleo específico são a oferta, a demanda e a variação nas condições do mercado (KAUPPI, 2020 e LANG e AUER, 2020).

Atualmente, existem informações padronizadas sobre petróleos específicos, retirados das mesmas poços – tanto terrestres quanto marítimos – que definem suas propriedades e as condições necessárias para seu processo de refino, que são atualizadas anualmente por laboratórios operacionais responsáveis. Entretanto, por se tratar de uma espécie viscosa, a mistura (ou *blend*) de tipos diferentes de petróleo dentro dos tanques de carga que abastecem as refinarias acaba se misturando com os resíduos de sua carga anterior, causando alterações em suas propriedades e composição (THOMAS, 2001).

A utilização de modelos empíricos de predição comprova essas alterações nas propriedades dos óleos quando misturados. Estas correlações possibilitam a obtenção das propriedades dos óleos em linha, durante o refino, com a intenção de atribuir valores confiáveis para melhor operação das refinarias (SANTOS, 2019).

Analisar as curvas de ponto de ebulição verdadeiro (curvas PEV) é outra forma de caracterizá-los, sendo fundamental para a determinação da qualidade, do valor de mercado e das condições de operação e simulação de processos, envolvendo cada um dos diferentes óleos e misturas possíveis.

A metodologia para a determinação de curvas PEV é clara e padronizada pelas normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D2892 e D5236 para frações separadas nas temperaturas de até 565 °C.

As frações leves do petróleo saem em temperaturas mais baixas e as mais pesadas em temperaturas mais altas, dependendo do esquema de refino, como exemplificado na Tabela 1. Sendo assim, é possível determinar o rendimento, ou a quantidade de produto que pode ser obtida durante o refino de petróleo em cada faixa de temperatura de operação na coluna de destilação (RODRIGUEZ, 2015).

**Tabela 1:** Frações leves e pesadas obtidas durante o refino de um petróleo de acordo com suas temperaturas (ANP, 2019).

| Fração   | TAE [°C]  | Composição | Utilização   |
|--|-----------|------------|--|
| Gás residual, gás liquefeito de petróleo (GLP) | até 40    | C1 a C4    | Gases domésticos e industriais   |
| Nafta  | 40 - 175  | C5 a C10   | Combustível de automóveis, gasolina e solventes  |
| Querosene                                      | 175 - 235 | C11 e C12  | Iluminação, combustíveis de avião  |
| Gasóleo leve                                   | 235 - 305 | C13 a C18  | Diesel e combustíveis de fornos  |
| Gasóleo pesado                                 | 305 - 400 | C19 a C25  | Matéria-prima para lubrificantes e combustíveis industriais                                    |
| Lubrificantes                                  | 400 - 510 | C26 a C38  | Óleos lubrificantes, graxas  |
| Resíduos                                       | 510 +     | até C80    | Combustíveis industriais, combustíveis de navios, asfalto, alcatrão, piche, impermeabilizantes |

Na tabela acima, TAE é a temperatura atmosférica equivalente que corrige os valores das temperaturas de ebulição a baixas pressões para a pressão atmosférica, possibilitando uma melhor comparação das frações. Ou seja, uma fração que tenha sido retirada a baixa pressão de operação e determinada temperatura possuirá uma temperatura atmosférica equivalente maior à pressão atmosférica.

Nas refinarias brasileiras é comum que petróleos provenientes de fontes diferentes sejam misturados antes de serem refinados. Isto modifica sua composição e,



além disso, modifica as propriedades da mistura em relação aos óleos que foram misturados, podendo afetar a quantidade ou composição dos cortes desejados e seus resíduos. Este *blend* pode também ser intencional para adequar o petróleo ao processo de refino realizado especificamente por uma refinaria, como por exemplo, ajustar seu grau API ou diminuir o teor de enxofre para refinarias com baixa capacidade de hidrotratamento.

Assim, implementando uma metodologia eficiente e viável para determinar as propriedades específicas de um petróleo (ou *blend*) imediatamente antes do refino é possível obter condições operacionais mais adequadas à situação real. Com isso, seria possível aumentar a eficiência dos processos de refino, bem como o valor agregado de cada uma das frações obtidas, já que seria comprovada sua especificação. Portanto, este projeto de mestrado tem como objetivo determinar curvas PEV, realizar análise de destilação simulada e verificar a melhor forma de aplicar esses métodos de forma eficiente em refinarias.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo geral desta dissertação consiste na aplicação e registro das metodologias propostas pelas normas ASTM D2892 e D5236 para o desenvolvimento de curvas PEV capazes de prever rendimentos e qualidade das frações.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Comissionamento das plantas de destilação a pressão atmosférica (MINIDIST +E V.6.3) e a vácuo (MINIDIST +A V6.3).
- Implementação e registro das metodologias, utilizadas segundo as normas técnicas usadas.
- Obtenção, para matéria-prima, resíduos e cortes coletados, das densidades, viscosidades, ponto de fulgor, volume dos cortes e temperaturas em ambas as plantas a fim de definir condições operacionais do levantamento das curvas PEV.

- Comparação entre os resultados obtidos com a análise do *SimDis-HT* (destilação simulada a alta temperatura) do processo de destilação dos combustíveis.

Desta forma, este trabalho contribuirá para um melhor entendimento da operação das plantas MINIDIST, e para determinar as principais diferenças entre as metodologias utilizadas. Além disso, oferecerá um banco de dados de propriedades de combustíveis, seus cortes e misturas, que podem ser utilizados para, por exemplo, validar equações de predição de propriedades de combustíveis.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa sessão de revisão bibliográfica contempla definições sobre o petróleo e suas propriedades, conteúdo das normas da ASTM, metodologia de desenvolvimento das curvas PEV e mistura de combustíveis com o objetivo de embasar teoricamente o desenvolvimento deste trabalho.

#### 3.1. Características do petróleo

Uma das definições de petróleo pode ser encontrada na Lei 9.478 de agosto de 1997 (capítulo 3, seção 2, art. 6º, item 1), que o descreve como todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, como por exemplo o óleo cru ou condensado. Portanto, a mistura de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos no estado líquido sob as condições normais de temperatura e pressão, com possibilidade de assumir um estado gasoso caso possua maior porcentagem de compostos com baixa densidade, é definida como petróleo (MORIGAKI *et al.*, 2010).

Visando classificar os tipos diferentes de petróleo e facilitar seu mercado, o *American Petroleum Institute* desenvolveu uma propriedade chamada gravidade API, que utiliza da densidade do petróleo cru e da água para determinar, em critérios específicos, a qualidade do petróleo ou de seus derivados (Equação 3.1). Esta propriedade, medida em graus, é inversamente proporcional à densidade do óleo. Portanto, quanto maior o grau API (menor a densidade relativa), maior é o preço deste petróleo no mercado (FILGUEIRAS, 2011).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (3.1)$$

Nessa equação,  $d$  refere-se à densidade da amostra comparada com a da água na mesma temperatura (60 °F ou 15,6 °C).

Por meio do grau API, dividem-se os tipos de petróleo em quatro categorias: extrapesado, pesado, mediano e leve como mostrado na Tabela 2 (Portaria n° 9 da Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2000).

**Tabela 2:** Significado dos valores de grau API para classificação do petróleo segundo a ANP.

| Grau API                              | Tipo de Petróleo |
|---------------------------------------|------------------|
| $< 10^\circ$                          | Extrapesado      |
| $10^\circ \leq \text{API} < 22^\circ$ | Pesado           |
| $22^\circ \leq \text{API} < 31^\circ$ | Mediano          |
| $\geq 31^\circ$                       | Leve             |

Derivado da análise de grau API, a Companhia Universal de Produtos de Petróleo (*Universal Oil Products Company* – UOP) desenvolveu o fator de *Kuop*, ou fator K de Watson. Este fator varia de 10 a 15 e relaciona o grau API do composto com seu ponto de ebulição médio ( $T_B$ ), em graus *Fahrenheit*, para determinar se o óleo possui alta parafinicidade (próximo ao valor 15) ou alta aromaticidade (próximo ao valor 10). Sendo que, misturas parafínicas possuem um ponto de fusão mais elevado, normalmente resultando em frações refinadas mais pesadas, e misturas aromáticas possuem ponto de fusão menor, produzindo com mais eficiência solventes e frações mais leves. É importante ressaltar que, em caso de óleos parafínicos com massa molar próxima à de um aromático, a densidade tende a ser menor. (VALLE, 2007).

De acordo com a ASTM UOP375, de 2007, a obtenção do fator K de Watson pode ser realizada de forma gráfica, inicialmente calculando uma média ( $T_{bm}$ ) utilizando os pontos de ebulição em 10, 30, 50, 70 e 90% de produto destilado (Eq. 3.2).

$$T_{bm} = \frac{T_{10\%} + T_{30\%} + T_{50\%} + T_{70\%} + T_{90\%}}{5} \quad (3.2)$$

Depois, calcula-se uma variação do valor (*slope*, S) (Eq. 3.3) para obter graficamente um valor de correção para a média ( $\alpha$ ), que resulta em um valor chamado de *cubic average boiling point* ( $C_{ABP}$  ou média cúbica de ponto de ebulição) (Eq. 3.4).

$$S = \frac{T_{90\%} - T_{10\%}}{80} \quad (3.3)$$

$$C_{ABP} = T_{bm} - \alpha \quad (3.4)$$

Esta  $C_{ABP}$  combinada com o grau API fornece, através de análise gráfica, o valor do fator de  $Kuop$  (ASTM, 2007).

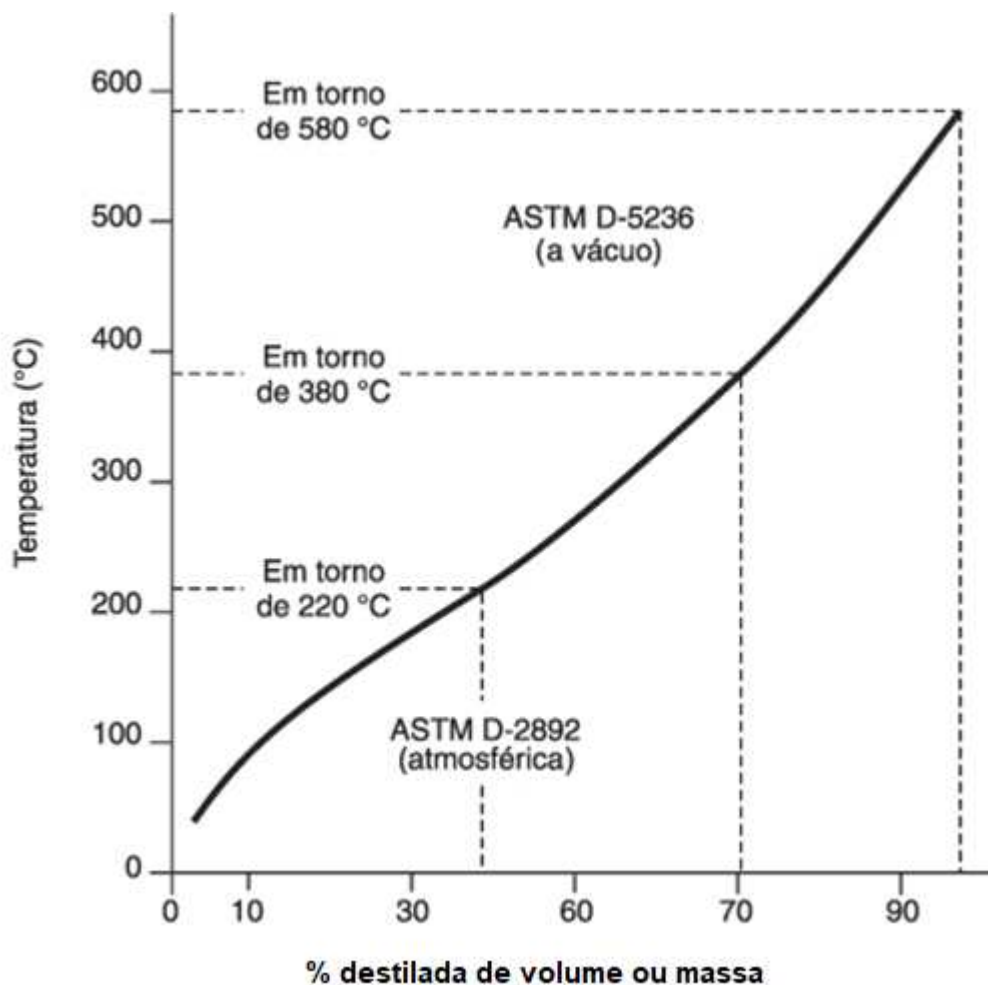
Estas propriedades, em conjunto com as curvas PEV, são os parâmetros fundamentais para caracterizar qualquer tipo de óleo cru antes de seu refino e após, para sua valorização e venda (KUAPPI, 2020).

### 3.2. Curvas de ponto de ebulição verdadeiro

As curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) ou de destilação são responsáveis por descrever o comportamento dos óleos em contato com temperaturas maiores do que a ambiente, tornando-as essenciais para o processo de destilação em pequena ou larga escala de petróleo, projeto de colunas e refinarias e até mesmo para determinação do seu preço de mercado (KAUPPI, 2020).

Estas curvas (Figura 1) representam o rendimento dos óleos crus em suas frações comerciais em gráficos de distribuição da porcentagem de volume ou porcentagem mássica retido/retida em cada uma das frações da destilação (eixo x) em relação às temperaturas em que cada fração foi retirada (ou temperatura de corte, no eixo y). Assim, quanto menor a inclinação da curva em temperaturas mais baixas, mais leve é considerado o petróleo analisado. Da mesma forma, quanto mais inclinada a curva se mostrar, mais pesado é considerado o petróleo em questão (WAUQUIER, 2004).

**Figura 1:** Exemplo de curva PEV de um petróleo leve (Fonte: FARAH, 2002, adaptada).



A metodologia para a obtenção destas curvas é padronizada por várias normas de métodos de experimentos da ASTM, sendo a D2892 e a D5236 as que embasam os experimentos deste projeto.

A primeira é dividida em duas partes, sendo uma para destilação até 220 °C à pressão atmosférica e a outra, até 380 °C, com a opção de usar redução de pressão ou não. No geral, ela considera um aumento mais ameno da temperatura e, por isso, normalmente é realizada à pressão atmosférica durante toda sua extensão (ASTM, 2020).

A segunda utiliza bomba(s) a vácuo para reduzir a pressão no sistema e atingir as condições de ebulição dos compostos do petróleo sem aumentar excessivamente sua temperatura para que não haja a degradação dos óleos analisados (ASTM, 2018).

Por este motivo, são definidas temperaturas atmosféricas equivalentes (TAEs) como a temperatura necessária para a remoção de cada um dos cortes retirados caso estivessem à pressão atmosférica, obtidas pela Equação (3.5) para processos em equilíbrio de Maxwell e Bonell (MOTA, 2008).

$$TAE = \frac{748,1 \cdot A}{\left[ \frac{1}{(T + 273,1)} \right] + 0,386 \cdot A + 5,1606 \cdot 10^{-4}} \quad (3.5)$$

Na qual TAE é a temperatura atmosférica equivalente, T é a temperatura à pressão reduzida e A é um parâmetro cujas equações variam com a pressão, apresentada apenas para pressões maiores ou iguais a 2 mmHg (0,0026 atm) na Equação (3.6), normalmente utilizada para conversões na terceira faixa da Figura 1.

$$A = \frac{5,143222 - 0,972546 \cdot \log P}{2579,329 - 95,76 \cdot \log P} \quad (3.6)$$

Por conseguinte, o ponto de ebulição verdadeiro é definido como o ponto de ebulição de cada corte em suas respectivas TAEs, tornando-se capaz de padronizar a utilização dos dados de ambas as metodologias ASTM em um único gráfico.

Poucos estudos mostram comparações entre os possíveis métodos para obtenção destas curvas, ou das composições destes óleos. Entretanto, quando comparados os métodos da ASTM D2892 em relação a destilação simulada ou análise termogravimétrica, para petróleo cru até 280°C, foi observado que as curvas se mostram próximas em temperaturas mais baixas e tendem se distanciar com o aumento da temperatura (ALI, 1998).

### 3.3. Normas ASTM

Segundo o *site* da organização, o processo de validação de uma norma da *American Society for Testing and Materials* se inicia com o desenvolvimento de uma metodologia ótima (em pequena ou grande escala) com a intenção de caracterizar detalhadamente o protocolo mais eficiente para alcançar o objetivo desejado. Este projeto então deve ser aprovado por um subcomitê de técnicos da organização referente

ao campo de trabalho específico desta possível norma, através de uma votação online. Se aprovado, a norma será enviada aos membros da organização e ao comitê interno para final aprovação. Além disso, correções anuais são realizadas da mesma forma, de forma a manter o procedimento sempre atualizado (ASTM, 2020).

Estas normas são divididas em categorias de acordo com suas funções, como por exemplo, especificações de produtos, métodos de experimentos, guias de operação e práticas de manufatura.

As normas que se referem ao modo mais eficiente de se desenvolver um procedimento para determinar uma propriedade se encaixa na categoria de métodos de experimentos (RODRIGUEZ, 2015).

Para a norma ASTM D2892, conhecida como destilação à pressão atmosférica, o petróleo tem sua temperatura elevada até a faixa de 400 °C, com paradas em rampas de calor para que haja a retirada de cada uma das frações de interesse em coletores. A norma também fornece especificações para o preparo da matéria-prima e para a configuração operacional de projeto do equipamento, seja ele de bancada ou industrial, com a intenção de garantir que as equações sugeridas sejam válidas (ASTM, 2020).

Já para a norma D5236, conhecida como destilação a vácuo, ou *potstill*, é necessário reduzir a pressão do equipamento na faixa de 50 a 0,1 mmHg (ou 66 a 0,13 mbar) para evitar a deterioração da matéria orgânica presente no petróleo (ASTM, 2018).

A padronização da metodologia empregada no equipamento de destilação simulada de alta temperatura (*SimDis-HT*) é apresentada na ASTM D7169, de 2020, que descreve um sistema para a determinação do ponto de ebulição através de cromatografia gasosa, operando a uma temperatura de 720 °C, referente à temperatura de eluição do  $\eta$ -C<sub>100</sub> (ASTM, 2020).

Para todas as normas, equações e parâmetros de operação são fornecidos para garantir a validade das informações sugeridas pela norma, além de um conceito de Temperatura Atmosférica Equivalente (TAE), que permite relacionar a temperatura operada na pressão de processo com a temperatura que seria necessária à pressão atmosférica.

### 3.4. Mistura de petróleos

Atualmente, nas indústrias de refino, é raro o processamento de um único tipo de petróleo, sendo mais comum a utilização de uma mistura de duas ou mais fontes diferentes. Isso acontece tanto por motivos operacionais quanto por razões da natureza dos poços em si. A contaminação por transporte nos lastros dos navios, nos tanques de carga e armazenamento, ou nas próprias tubulações da indústria são também exemplos destes motivos (BORGES, 2014).

Mesmo se tratando de óleos provenientes de um mesmo poço, suas propriedades podem sofrer variações ao longo do tempo por conta de sua vida útil. Então, para readequar este petróleo às condições em que a refinaria foi projetada para trabalhar, muitas vezes são misturados outros óleos, de forma a regular, por exemplo, a concentração de enxofre e ácidos naftênicos, ou adequar a viscosidade dentro do destilador ou ainda aumentar o rendimento do refino em um corte específico.

Com a intenção de amenizar os problemas causados pela inconsistência das propriedades destes óleos, é possível encontrar na literatura a aplicação de modelos equações empíricas para a predição de viscosidade (SANTOS, 2019) e ponto de fulgor, por exemplo. A capacidade de prever tais parâmetros fornece maior eficiência em seu transporte e armazenamento. (NASCIMENTO, 2020)

Entretanto, apesar de existirem modelos de predição para as propriedades das misturas de petróleo, a inconsistência das características de cada um dos lotes retirados dos poços e a mistura com outros em mesmas condições torna os resultados ainda mais incertos (BORGES, 2014).

Além disto, o fenômeno de *slop oil* também irá contribuir para a incerteza destas predições. *Slop oil* é o nome dado ao óleo cru que foi emulsificado com água e sólidos variados, resultando em uma corrente de resíduo que não deveria ser direcionada às tubulações da planta. Porém, por estas misturas se formarem usualmente nos fundos dos tanques de carga, acabam entrando em contato com a corrente de processo e afetando todo o processo. (SPIEGEL, 2012).

Por este motivo, aplicar um método de forma efetiva para a caracterização das amostras dos tanques de carga das refinarias antes de processá-las possibilitaria uma melhor capacidade de predição das propriedades e das frações que seriam obtidas ao final da destilação.



### 3.5. Considerações finais

De acordo com os objetivos propostos para esta dissertação, foi apresentado o embasamento necessário para compreender a metodologia por trás dos resultados e, também, a importância da análise das propriedades das misturas de petróleo na indústria.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Procedimento de amostragem

Todo tipo de carga, seja ela petróleo cru, leve ou pesado, já refinado ou simplesmente um óleo ou solvente orgânico deve ser caracterizado e adequadamente condicionado antes de realizada a destilação.

Nesta dissertação, serão analisadas duas amostras de derivados do petróleo: o diesel comercial S10 e o querosene comercial da Sigma-Aldrich, para o condicionamento, treinamento nas plantas e definição da metodologia.

Previamente ao procedimento experimental, é necessário condicionar o óleo que será carregado ao *boiler* (recipiente de fervura) de acordo com a ASTM D2892 e as recomendações do fabricante do equipamento utilizado.

A tentativa de realizar uma destilação de óleo (principalmente óleos pesados) com alta porcentagem de água pode danificar as paredes de vidro dos equipamentos, podendo causar desde erros nas medições até vazamentos ou incêndios no caso do rompimento das paredes. Por essa razão, é determinada pela norma e fabricante a necessidade de que a amostra possua um baixo teor de água (máx. 0,3 % em volume). Para garantir que o óleo utilizado esteja fiel às exigências, esta análise será realizada por uma titulação Karl Fischer Coulométrico (ASTM D4928) no equipamento da Metrohm 852 Titrand. O método consiste em utilizar uma amostra diluída em solvente orgânico com o reagente Karl Fischer à base de amina, iodo e dióxido de enxofre que, em presença de água, são consumidos rapidamente, possibilitando a obtenção da porcentagem de água na amostra.

Além disso, antes de qualquer teste nas plantas de destilação, o óleo deve ser adicionado a um recipiente lacrado, ter sua densidade determinada e ser condicionada à temperatura de 0 a 5 °C durante um longo período (preferencialmente a noite), para que

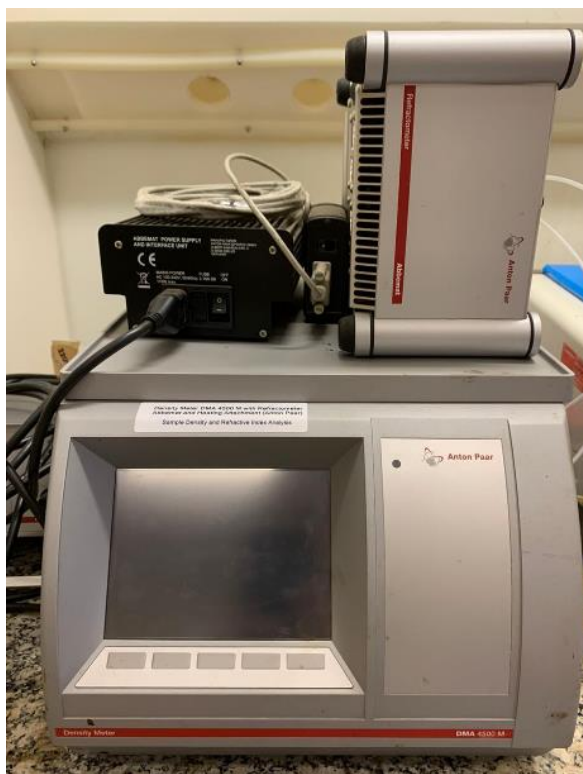
não haja perda de gases voláteis durante a carga da planta. Caso se trate de um óleo muito viscoso, é recomendado aquecimento até 10 °C antes de adicioná-lo ao *boiler*.

#### 4.2. Análises de propriedades

As análises das propriedades de todos os óleos, seus cortes, resíduos e misturas foram realizadas pelos mesmos equipamentos do Laboratório de Valoração de Petróleo (VALPET) da UNICAMP.

Para a medição da densidade, foi utilizado o densímetro automático digital DMA 4500 M da Anton Paar, que segue as normas da ASTM D4052 (Figura 2) para obter as densidades nas temperaturas de 15 e 40 °C. O equipamento funciona com injeção lateral da amostra e realiza uma análise interna antes do fluido sair do equipamento também pela lateral. A limpeza entre as amostras e leituras foi realizada com xileno.

**Figura 2:** Densímetro automático digital DMA 4500 M da Anton Paar localizado no VALPET da UNICAMP.



Com entrada e saída lateral e limpeza realizada entre as leituras com xileno, as leituras de viscosidade dinâmica e cinemática, e densidade, foram também obtidas no

viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000 da Anton Paar (Figura 3) que utiliza a metodologia da ASTM D445 para obter as propriedades a 40 °C.

**Figura 3:** Viscosímetro Stabinger SVM 3000 da Anton Paar localizado no VALPET da UNICAMP.



Para a análise do teor de água dos combustíveis analisados, foi utilizado um titulador Karl Fischer coulométrico modelo 852 Titrand com 801 Stirrer da Metrohm, que segue os parâmetros estabelecidos pela ASTM D4928 (Figura 4). Os óleos que foram carregados nas plantas de destilação tiveram seu teor de água medido para garantir a integridade dos equipamentos e, também, comparar os valores obtidos experimentalmente com os sugeridos pelas resoluções 50 da ANP, referentes ao diesel, e com dados da CETESB para o querosene solvente.

**Figura 4:** Titulador Karl Fischer Coulométrico 852 Titrande com 801 Stirrer da Metrohm localizado no VALPET da UNICAMP.



Por fim, o ponto de fulgor de todas os óleos e seus derivados foi obtido através do analisador automático FP56 5G2 da ISL (Figura 5), que está de acordo com a ASTM D56. Ele utiliza amostras de aproximadamente 100 mL e realiza as leituras com vaso fechado para obter os valores desejados.

**Figura 5:** Analisador automático FP56 5G2 da ISL localizado no VALPET da UNICAMP.

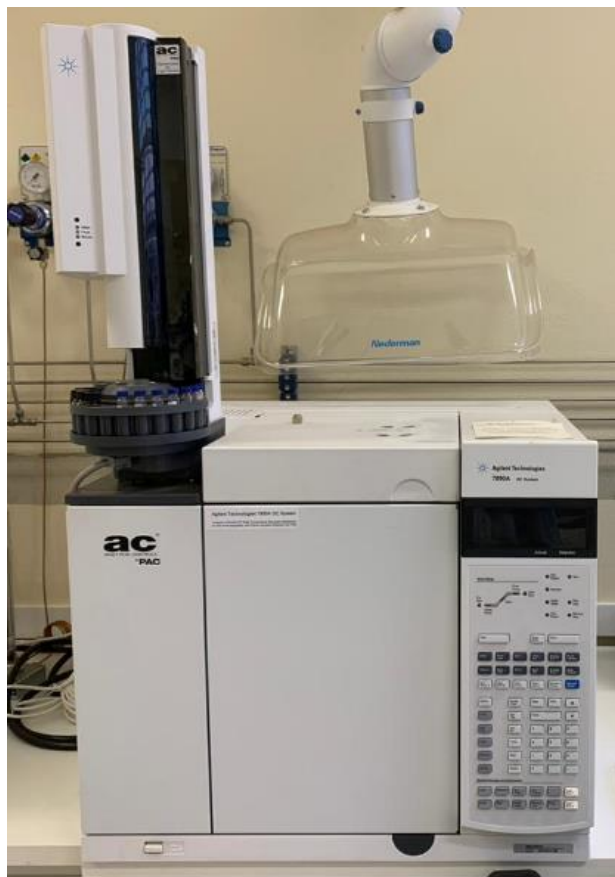


Todas as análises mencionadas foram realizadas em salas especiais ou laboratórios do VALPET com ambiente e temperatura controlados para garantir a integridade dos valores obtidos. Também foram analisadas a confiabilidade dos valores obtidos através dos desvios das leituras realizadas.

#### **4.3. Destilação simulada a alta temperatura (*SimDis-HT*)**

A destilação simulada a alta temperatura é realizada em um cromatógrafo gasoso (CG) da *Agilent Technologies* modelo 7890A (Figura 6), de acordo com a norma ASTM D7169. O cromatógrafo utilizado é combinado com um *software* de simulação e, com isso, é capaz de apresentar resultados concretos sobre o desempenho de um óleo durante seu refino real, com as suas frações da massa total. É necessário realizar as curvas de calibração do equipamento utilizando as faixas de carbonos leves ( $C_5 - C_{28}$ ) e pesados ( $C_{30} - C_{120}$ ).

**Figura 6:** Equipamento de simulação de destilações em altas temperaturas *SimDis-HT* da Agilent Technologies localizado no VALPET da UNICAMP.



Este método é utilizado para a determinação do ponto de ebulição verdadeiro e temperaturas de corte de cada um dos componentes em petróleos crus, bem como para embasar simulações de processos de destilação. É importante frisar que o *SimDis* não fornece amostras dos cortes após sua análise, sendo que toda a amostra é vaporizada e descartada.

As amostras devem ser preparadas especificamente para a leitura no cromatógrafo do equipamento. Para isso, é necessário preparo de uma solução em branco de dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) como compensação de linha de base preparada no dia da realização da leitura; uma mistura padrão para calibração; uma amostra de referência; e as amostras a serem analisadas.

Para a mistura de padrão de calibração, que consiste na combinação de duas soluções (uma com padrões leves e uma com pesados, citadas anteriormente) de n-parafinas leves ( $\text{C}_5$  até  $\text{C}_{28}$ ) e de n-parafinas pesadas ( $\text{C}_{20}$  até  $\text{C}_{120}$ ). Este padrão de calibração é preparado inicialmente adicionando 10 mL de  $\text{CS}_2$  ao frasco de padrão pesado (*HT heavy calibration sample 59.50.100B*), à temperatura de 45 °C para que

ocorra a dissolução do padrão em questão. Posteriormente, são transferidos 1,9 mL dessa solução de n-parafinas pesadas para um frasco e adicionados 10 µL do padrão de n-parafinas leves (*HT light sample 59.50.101A*), também à temperatura de 45 °C para auxiliar na dissolução dos padrões. Esta solução, por ser um padrão qualitativo, pode ser preparada previamente e reutilizada em outros ensaios.

Para o preparo da amostra de referência, são adicionados 0,0100 gramas do *Reference Lube Oil – Part.: 56.40.202* e 1 mL de CS<sub>2</sub>, acompanhando e anotando as massas adicionadas e suas diferenças, a um frasco de amostra. Neste caso, por tratar-se de uma referência quantitativa, esta amostra deve ser preparada toda vez em que for ser realizada uma bateria de análises do equipamento.

O procedimento para o preparo da amostra a ser analisada é idêntico ao do preparo da amostra de referência, com exceção que se utiliza 0,0100 gramas do óleo desejado ao invés do *Reference Lube Oil*. Caso não aconteça a dissolução do óleo, pode-se aquecer a solução até 45 °C como feito para a solução de calibração.

Todos os frascos durante a amostragem devem ser rotulados e pesados, antes e depois da adição de cada componente da mistura. Por fim, estes frascos são carregados nos seus designados espaços no carrossel de injeção automática do equipamento.

Para a análise automática, ele utiliza uma entrada e coluna capilar com temperatura programada. Um detector de ionização de chama (detector FID) é utilizado como transdutor para converter massa em um sinal elétrico que é acumulado em um *software* de cromatografia. Uma vez calibrado o tempo de retenção de cada substância em determinada temperatura, ele é capaz de desenvolver uma relação de massa recuperada com o ponto de ebulição. Para determinar a resposta do detector de carbono, uma solução de referência é preparada e analisada, sendo que ela é completamente consumida nas condições em que o equipamento deve operar. Há uma injeção do solvente em branco (sem nenhuma amostra diluída) para ter as margens em que a cromatografia deve trabalhar e, finalmente, é inserida a amostra para análise e comparação com os outros fatores de resposta para cada uma das temperaturas.

Durante a configuração, são oferecidas opções de análise para os óleos adicionados, sendo elas: *sample*, *crude* e *resid*. Estas especificações se referem a óleos leves e cortes; óleos crus; e óleos pesados ou resíduos de destilação, respectivamente. Nesta dissertação, o querosene será analisado pelos três modelos e o diesel comercial, por ser um óleo mais pesado, será analisado nos modelos *crude* e *resid*, todos em

tréplica, para que sejam comparados os resultados com a resolução 50 da ANP, referentes ao diesel, e com dados da CETESB para o querosene solvente.

É importante citar para meios de comparação que o procedimento de análise do *SimDis*, desde o preparo das amostras até o final da leitura, varia de 5 a 6 horas por triplicata. Sendo que é possível economizar tempo realizando todas as amostras necessárias de uma só vez. Mas, mesmo assim, o tempo para cada processamento de análise no cromatógrafo é de aproximadamente 45 minutos.

Com isso, é possível realizar o levantamento das curvas PEV e tabelas que relacionem temperaturas de corte com porcentagem de massa removida de cada amostra.

#### **4.4. Classificação e tratamento dos resíduos**

Os processos realizados para a obtenção de resultados neste trabalho envolvem a manipulação adequada e de acordo com as normas de segurança, de compostos e solventes orgânicos voláteis, sendo danosos ao meio ambiente e a quem os utiliza, caso não sejam devidamente estocados e tratados.

Os resíduos de petróleo gerados durante a operação das plantas, os coletados na *vacuum trap* ou na *butanization trap* e durante as análises da matéria-prima, cortes e dos próprios resíduos serão armazenados em recipientes de plástico próprios para contenção de compostos orgânicos, vedados com tampas e identificados. Estes então foram devidamente catalogados de acordo com sua composição, pH, origem e data de geração. A Figura 7 mostra um exemplo da ficha de classificação de resíduo químico atualmente utilizada pela Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.



**Figura 7:** Ficha técnica de resíduos químicos produzidos na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

| <b>RESÍDUO QUÍMICO</b>   |            |  |                                 |
|--|------------|--|---------------------------------|
| <b>FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – FEQ / UNICAMP</b>                       |            |  |                                 |
| Departamento: Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos (DDPP) |            |  | Data ou período<br>JULHO / 2019 |
| Laboratório: Laboratório de Valoração de Petróleo (VALPET) – Bloco F         |            |  |                                 |
| Responsável pelas informações: Mateus e Nahieh                               |            |  | pH = 7,0                        |
| Resíduo gerado na análise de: Destilação atmosférica e a vácuo de óleos      |            |  |                                 |
| <b>PREENCHIMENTO OBRIGATÓRIO</b>   |            |  |                                 |
| <b>O RESÍDUO CONTEM (preencha SIM OU NÃO para cada item)</b>                 |            |  |                                 |
| HALOGENADOS  | <b>SIM</b> | PRESEÇA DE ENXOFRE OU SUBSTÂNCIAS SULFURADAS | <b>SIM</b>                      |
| ACETONITRILA   | <b>NÃO</b> | GERADOR DE CIANETOS                          | <b>SIM</b>                      |
| METAIS PESADOS   | <b>NÃO</b> | AMINAS                                       | <b>SIM</b>                      |
| <b>COMPOSTOS (Inclusive água)</b>  |            | <b>PORCENTAGEM NO RESÍDUO</b>                |                                 |
| Petróleo e derivados (Querosene, Tolueno, Xileno)                            |            | 100%   |                                 |
|  |            |  |                                 |
|  |            |  |                                 |
|  |            |  |                                 |
| <b>ATENÇÃO: Utilize apenas 75% do volume do frasco</b>                       |            |  |                                 |

Os resíduos gerados durante a limpeza do equipamento serão submetidos a um processo de recuperação por rotaevaporação dos solventes utilizados durante o processo. O equipamento é montado utilizando um conjunto composto de um banho aquecedor B-100<sup>TM</sup>, um trocador de calor no formato de serpentina F-105<sup>TM</sup>, uma bomba a vácuo V-100<sup>TM</sup> e o rotaevaporador R-100<sup>TM</sup>, todos da marca BUCHI. Os solventes recuperados serão reutilizados posteriormente para outras limpezas. A parte não recuperada será catalogada de acordo com a Figura 7 e enviada para devido tratamento.

#### 4.5. Definição dos cortes experimentais

Considerando que um dos principais objetivos desta dissertação é o levantamento e a comparação das curvas PEV obtidas por método experimental, a decisão de como programar a listagem de cortes a ser obtida nas planas é de extrema importância.

Ambos os óleos escolhidos como carga foram processados nas duas plantas de destilação separadamente, com os cortes de acordo com a porcentagem de volume extraída apresentados na Tabela 3, para o querosene e para o diesel comercial.

**Tabela 3:** Cortes definidos para os experimentos nas plantas de destilação para o querosene e diesel comercial.

| Cortes | Volume Destilado [%] |                  |
|--------|----------------------|------------------|
|        | Querosene            | Diesel Comercial |
| I.B.P. | 0                    | 0                |
| C1     | 6                    | 5                |
| C2     | 21                   | 10               |
| C3     | 36                   | 25               |
| C4     | 51                   | 40               |
| C5     | 66                   | 55               |
| C6     | 81                   | 70               |
| C7     | 86                   | 85               |
| C8     | 91                   | 90               |
| C9     | *                    | 95               |

Fixando o valor do volume a ser extraído em cada um dos cortes, a variável a ser coletada em cada um dos cortes é o *initial boiling point* (I.B.P) e temperatura atmosférica equivalente de cada um dos pontos. Com isso, é possível montar as curvas PEV de cada um dos óleos e compará-las com o *SimDis*, que também fixa os valores de volume destilado e coleta valores de temperatura.

Para garantir um modelo confiável das curvas PEV, foram decididos dez (10) pontos determinados pela porcentagem de volume extraído com intervalos de 5%v nas extremidades e 15%v nos pontos internos da curva. Os intervalos menores nas extremidades são necessários pois, na faixa inicial e final, a curva se mostra mais acentuada do que nos pontos centrais, necessitando mais pontos para descrevê-la com precisão.

Durante a leitura das temperaturas dos cortes do querosene, foram utilizados dez pontos para o levantamento da curva PEV, um deles a 1% de volume destilado. Entretanto, este volume foi insuficiente para a realização de todas as análises de determinação das propriedades e, por isto, após utilizado o ponto para a curva, o corte de 1% foi misturado com o corte de 6%, que é chamado de corte 1.

Uma vez definidos os cortes, com o procedimento de amostragem completo e com os arquivos de dados programados corretamente, as destilações podem ser iniciadas.

#### 4.6. Destilações experimentais

Depois de preparadas as amostras e definidos os cortes experimentais a serem realizados, o querosene e o diesel comercial foram adicionados às plantas de destilação da GECIL para o levantamento das curvas PEV de cada um.

Uma vez obtidos os valores dos graus API de cada óleo, pode-se utilizar os gráficos fornecidos pela ASTM UOP375, em conjunto com os valores de temperatura de ebulição da curvas de destilação das matérias-primas, para obter os valores do fator de  $Kuop$ , de  $k = 12,05$  para o querosene e  $k = 11,7$  para o diesel, como apresentado no capítulo 3.1.

Após a obtenção de 792,86 g/L para a massa específica do querosene (15 °C), foram pesados 3,95 kg, que representam um volume de 4,98 L. Similarmente, com o valor de densidade obtido pelas análises da matéria-prima ( $\rho_d = 847,23$  g/L), para o diesel comercial, foram pesados 4,22 kg do material, resultando em um volume de aproximadamente 5 litros de material, correspondente à carga máxima recomendada para o *boiler* da planta inicial D2892.

Os valores de massa carregada, densidade, fator de  $Kuop$  e os cortes desejados (definidos no subcapítulo anterior) são os valores de entrada para a configuração dos dados de controle de cada uma das plantas e, por isso, devem ser obtidos previamente.

Caso seja necessário atingir temperaturas maiores do que as alcançáveis pela planta de destilação atmosférica, o óleo residual que resta no *boiler* ao final da primeira destilação, é utilizado como carga para planta de destilação a vácuo, que é capaz de atingir temperaturas mais elevadas utilizando a redução de pressão (que foi de 10 mmHg).

As plantas MINIDIST são completamente automáticas e, uma vez carregadas com os dados iniciais, é necessária apenas a supervisão do equipamento para obter os valores das temperaturas de ebulição de cada corte e, se preciso, intervir para a correção caso haja algum problema durante a destilação.

Entender e descrever o processo de destilação específico na planta e seus mecanismo é parte do objetivo desta dissertação e, portanto, será apresentado mais detalhadamente no Capítulo 5.

## 5. COMISSIONAMENTO DAS PLANTAS DE DESTILAÇÃO

O primeiro objetivo desta dissertação é o comissionamento, padronização da metodologia e operação das plantas de destilação da *GECIL Process – Process and Lab Instrumentation*.

Conseqüentemente, são incluídos neste capítulo procedimentos de programação dos *softwares* de ambas as plantas e o modo de funcionamento das plantas de acordo com as ASTM D2892 e D5236.

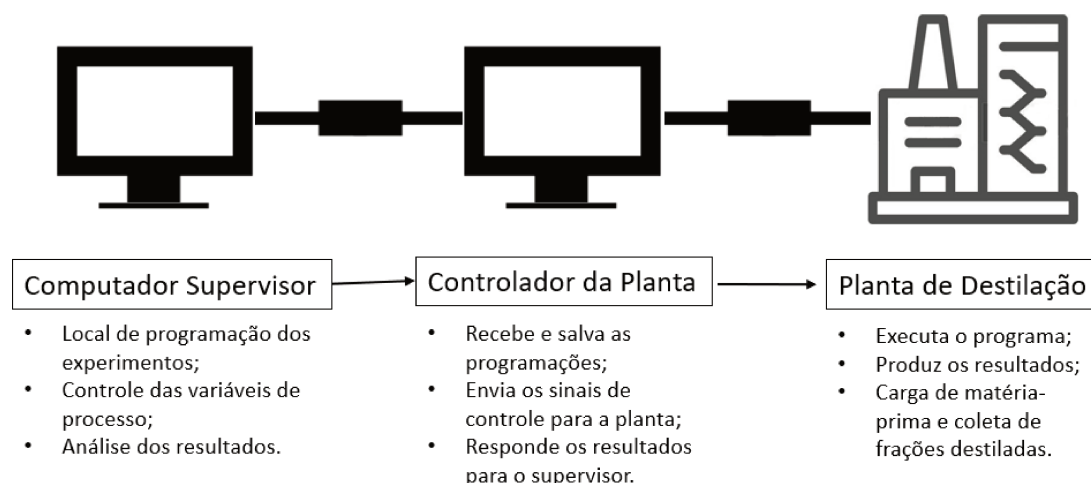
É importante ressaltar que, previamente a qualquer um destes experimentos, caso o tempo de validade da última calibração tenha se esgotado, é necessária a calibração de todos os equipamentos de análise e, também, de todos os equipamentos de registro e controle das plantas MINIDIST E+ e A+ de acordo com os Apêndices 19 a 27 (pág. V-73 a pág. V-103) do manual das plantas GECIL. Para este trabalho, a calibração dos equipamentos não precisou ser realizada pois ainda estava dentro da validade da última calibração.

### 5.1. Controle de variáveis

O controle das variáveis de ambos os processos de destilação é realizado por um *software* com sistema operacional MS DOS e um programa integrado para WINDOWS em um computador de supervisão chamado MINIDIST PLUS (GECIL, 2014).

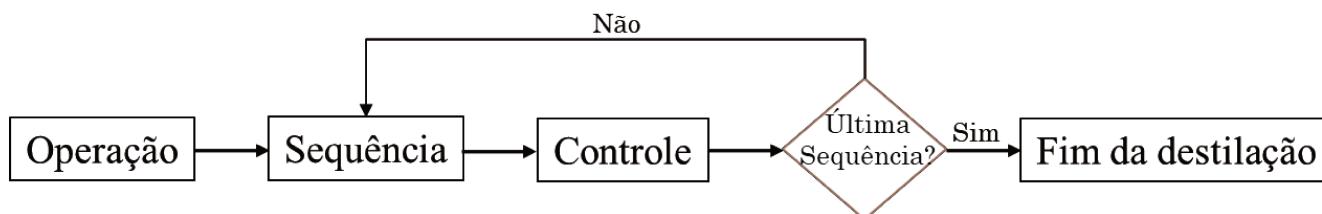
Este *software* permite que sejam planejados diversos tipos de corridas diferentes e salvá-las no banco de dados do computador supervisor e transferi-las para o controlador da planta (Figura 8).

**Figura 8:** Esquema do controle de variáveis.



Utilizando dados de operação (*operation data – OD*), até 06 dados de sequência (*sequence data – SD*) e até 06 dados de controle (*control data – CD*), o *software* torna o experimento completamente automático em sua duração (Figura 9), possibilitando que os dados inseridos no programa controlem todos os cálculos realizados e as variáveis do processo.

**Figura 9:** Fluxograma dos arquivos de dados.



### 5.1.1. Dados de operação

Os arquivos de dados de operação (Figura 10) são idênticos para ambas as plantas e responsáveis por cadastrar os dados e diferenciar cada uma das corridas realizadas em cada uma das plantas.

**Figura 10:** Exemplo de dado de operação editáveis no software de controle MINIDIST PLUS.

Operating Data File : IP192\_168\_1\_2\PESAD01

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| OD1 Date                      | 02-07-17 |
| OD2 Operator                  | VALPET   |
| OD3 Product                   | Pesado-1 |
| OD4 Weight                    | 6365.0 g |
| OD5 Density at 15°C (or 59°F) | 0.9465   |
| CD1 Watson Factor             | 12.0     |

Seq1 : DESBUT  
 Seq2 : RED100  
 Seq3 : RED100B  
 Seq4 : RED02  
 Seq5 : RED02  
 Seq6 : RED02B

Insert  
 Suppress

É nele que são informados a data de operação (OD1), o(s) operador(es) responsável(veis) pela destilação (OD2), qual o material a ser destilado (OD3), a massa da carga inicial (OD4), a densidade desta carga a 15 °C (OD5) e o fator K de Watson (CD1) que relaciona aromaticidade e parafinicidade por meio da densidade e do ponto de ebulição médio da amostra (VALLE, 2007).

Este conjunto de dados também é responsável por organizar a ordem de um a seis arquivos de dados de sequência que são executados durante a destilação, como mostrado na parte inferior esquerda da Figura 10.

Entretanto, os dados de sequência e controle possuem similaridades e especificidades entre cada uma das plantas, por serem capazes de realizar etapas diferentes do processo.

### 5.1.2. Dados de sequência

Os arquivos de dados de sequência (Figura 11) são responsáveis por coordenar as mudanças nas variáveis durante cada uma das etapas, bem como designar os cortes que serão retirados durante todo o processo.

**Figura 11:** Exemplo de dado de sequência editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D2892.

| SD : IP192_168_1_2\DESBUT                |                |
|--|----------------|
| SD1 Sequence Type                        | Debutanisation |
| SD2 Controlling Data File Name           | DESBUT         |
| SD3 Initial heating                      | 40 %           |
| SD4 Heating decreasing                   | 30 %           |
| SD5 Chained atmos. sequence heating      | 20 %           |
| SD6 Pressure Set Point                   | 760.0 mmHg     |
| SD7 Equilibrium time                     | 15 mn          |
| SD8 Reflux closing                       | 15 s           |
| SD9 Reflux opening                       | 3 s            |
| SD10 Ideal rate                          | 20.0 ml/mn     |
| SD11 Limit temperature of debutanisation | 15.0 °C        |
| SD14 Boiler cooling temperature          | 100.0 °C       |
| SD15 T1AET maximum                       | 210.0 °C       |
| SD16 T2 maximum                          | 310.0 °C       |
| SD17 % volume maximum                    | 90.0 %         |
| SD19 Conversion of T1 in function of     | Real           |
| SD21 Delta P Set Point - Distillation    | 0.0 mmHg       |
| SD22 Variable reflux                     | 0.00           |
| SD23 Reduce heating factor               | 0.00           |
| SD24 % heating minimum                   | 10 %           |
| SD25 % heating maximum                   | 40 %           |
| SD26 Delta P set point - Debutanisation  | 0.0 mmHg       |

Cuts

O tipo da sequência realizada é informado no campo SD1 como debutanização, limpeza, atmosférica ou a vácuo. Os campos referentes ao aquecimento e temperaturas da destilação são: SD3, que determina a porcentagem da potência utilizada para o aquecimento inicial; SD4 que é a quantidade de redução da potência quando necessário diminuir para controlar as temperaturas; SD5 que é o valor de aquecimento empregado após realizada a debutanização; temperatura limite para o processo de debutanização em SD11; a temperatura do *boiler* na qual o sistema de supervisão é desligado em SD14; as temperaturas máximas do topo da coluna, SD15, e do *boiler*, SD16; se necessário o cálculo de uma temperatura equivalente, em caso de pressão menor do que a atmosférica definido em SD19; e o *range* de potência de aquecimento de SD24 até SD25.

Para os campos relacionados à pressão e às condições da coluna, é possível determinar a pressão de início da sequência e/ou a diferença de pressão durante a

destilação ou debutanização (SD6, SD21 e SD26, respectivamente). Além disso, o refluxo na coluna é regulado pelos dados de sequência SD8, SD9 e SD22. O dado SD7 refere-se ao tempo em que a válvula que liga a coluna ao condensador (EV1, indicada no capítulo de destilação) fica fechada depois que a temperatura no topo da coluna chegue à temperatura desejada, para que seja possível equilibrar as condições no topo e no fundo da coluna antes de retirar os cortes. O dado SD17 é a porcentagem máxima do volume carregado que pode ser removida durante a destilação sendo que, se esse valor for alcançado, o computador supervisor encerra o processo (assim como para SD15 e SD16).

A principal diferença para a planta D5236 é que nela não é realizado o processo de debutanização e, além disso, a coluna principal opera sem uma razão de refluxo, portanto, o arquivo de dados de sequência possui uma quantidade menor de campos para serem preenchidos (Figura 12).

**Figura 12:** Exemplo de dado de sequência editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D5236.

| SD : IP192_168_1_69\CLEANING        |            |
|-------------------------------------|------------|
| SD2 Controlling Data File Name      | CLEANING   |
| SD3 Initial heating                 | 50 %       |
| SD4 Heating decreasing              | 20 %       |
| SD6 Pressure Set Point              | 760.0 mmHg |
| SD21 End of distillation pressure   | 760.0 mmHg |
| SD10 Ideal rate                     | 30.0 ml/mn |
| SD12 Pre-heating temperature        | 20.0 °C    |
| SD13 Pre-heating rate %             | 50 %       |
| SD14 Boiler cooling temperature     | 100.0 °C   |
| SD15 T1AET maximum                  | 250.0 °C   |
| SD16 T2 maximum                     | 300.0 °C   |
| SD17 % volume maximum               | 90.0 %     |
| SD20 Regulation beginning(% volume) | 0.0 %      |
| SD24 % heating minimum              | 10 %       |
| SD25 % heating maximum              | 60 %       |

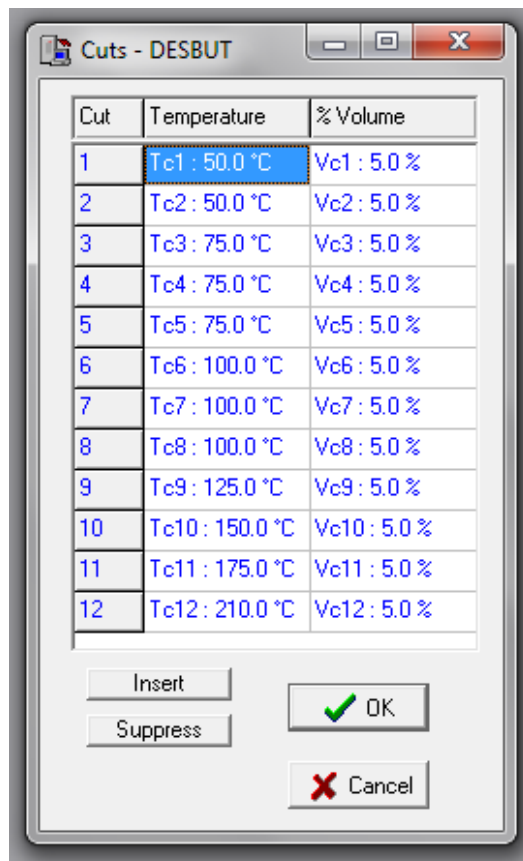
Cuts

Entretanto, são adicionadas variáveis de pré-aquecimento (SD12 e 13) bem como a variável SD20 que, por ser tratada como uma continuação da destilação D2892, é dada a opção de iniciar o processo em um valor de porcentagem de volume extraído diferente de zero.



Na aba “cuts”, o *software* permite que sejam definidos até doze cortes no arquivo de sequência onde é possível designar a condição para iniciar e terminar cada um dos cortes (Figura 13). Esta aba é a mesma para ambas as plantas.

**Figura 13:** Exemplo de cortes da destilação nos dados de sequência do MINIDIST PLUS.



É possível definir a temperatura em que se retiram os cortes e, caso feito, o equipamento retira o máximo de volume possível até que a temperatura volte a variar no processo. Também é possível definir a quantidade que deve ser retirada em cada corte, ao invés de suas temperaturas, e, neste caso, o programa continua aumentando a temperatura gradativamente até que todo o volume desejado seja coletado. Em caso de que ambos sejam definidos (temperatura e porcentagem de volume), o programa coleta o corte até que uma das condições seja atingida (ou alcançar a porcentagem de volume ou variar uma quantidade significativa da temperatura).

Por fim, o campo SD2 de ambas as plantas se refere a qual arquivo de dado de controle será responsável por dado arquivo de sequência. É possível utilizar arquivos de controle repetidos para diversos arquivos de sequência, ou criar um arquivo de controle

para cada arquivo de sequência que for utilizado durante a destilação, desde que estejam devidamente nomeados e programados de acordo com o processo a ser realizado.

### 5.1.3. Dados de controle

Os arquivos de dados de controle (Figura 14) focam em manter as condições designadas pelos arquivos de sequência. Cada um dos arquivos de sequência deve possuir um arquivo de controle, bem como todo arquivo de operação deve conter uma lista de um a seis arquivos de sequência para serem realizados.

Os dados de controle são divididos em categorias de acordo com a parte do processo em que atuam. Desta forma, os dados de CD5 a CD8 controlam o sistema de vácuo das plantas, para definir as pressões necessárias e regular a agressividade durante as mudanças. Os dados de CD9 a CD12 controlam as condições do sistema durante a debutanização, procurando saber quando ela ainda está em processo ou quando deve ser terminada. A decisão de quando terminar um corte, em qual potência aumentar ou diminuir a temperatura da coluna e quando terminar a destilação desta sequência são programadas nos dados de CD13 a CD16. As temperaturas de cada um dos banhos também são controladas por este arquivo, e variam de acordo com a temperatura estimada no topo da coluna de destilação (CD18, 19, 20, 24, 25 e 26). Por fim, além de coordenar o processo, os arquivos de dados de controle também são responsáveis por alarmar o computador de supervisão caso alguma variável esteja, por alguma razão, fora do *range* desejado (CD29 a CD43). Estes alarmes possuem um tempo de cinco minutos para que sejam resolvidos e, caso contrário, o controlador inicia – automaticamente – o processo de resfriamento seguido pelo processo de desligamento do programa.

**Figura 14:** Exemplo de dado de controle editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D2892.

|   |           |
|---|-----------|
| CD : IP192_168_1_2\DES BUT                    |           |
| ----- Vacuum Data -----                       | *****     |
| CD5 EV4 opening (vacuum lowering)             | 40 %      |
| CD6 EV4 opening (vacuum regulation)           | 10 %      |
| CD7 Vacuum lowering time factor               | 0.3       |
| CD8 Pk  | 9.50 mmHg |
| ----- Debutanisation data -----               | *****     |
| CD9 T.L.D. Variation                          | 3.0 °C    |
| CD10 Stabilisation delay                      | 1 mn      |
| CD11 Stabilisation variation                  | 1.0 °C    |
| CD12 Maxi temperature extraction step         | 3.0 °C    |
| ----- Distillation Data -----                 | *****     |
| CD13 I.B.P. Variation                         | 3.0 °C    |
| CD14 Distillation rate every                  | 1.0 mn    |
| CD15 Heating rate decrease                    | 3 %       |
| CD16 Heating rate increase                    | 3 %       |
| ----- Regulation data -----                   | *****     |
| CD18 T6 set point when T1AET < 65°C or 149°F  | -25.0 °C  |
| CD19 T6 set point when T1AET < 300°C or 572°F | 0.0 °C    |
| CD20 T6 set point when T1AET > 300°C or 572°F | 20.0 °C   |
| CD24 T4 set point when T1AET < 65°C or 149°F  | 15.0 °C   |
| CD25 T4 set point when T1AET < 300°C or 572°F | 20.0 °C   |
| CD26 T4 set point when T1AET > 300°C or 572°F | 40.0 °C   |
| ----- Alarms -----                            | *****     |
| CD29 T3 alarm if T1AET < 65°C or 149°F        | 20.0 °C   |
| CD30 T3 alarm if T1AET < 300°C or 572°F       | 40.0 °C   |
| CD31 T3 alarm if T1AET > 300°C or 572°F       | 45.0 °C   |
| CD32 T4 alarm if T1AET < 65°C or 149°F        | 30.0 °C   |
| CD33 T4 alarm if T1AET < 300°C or 572°F       | 40.0 °C   |
| CD34 T4 alarm if T1AET > 300°C or 572°F       | 50.0 °C   |
| CD35 T5 alarm                                 | 40.0 °C   |
| CD36 Pressure alarm                           | 10.0 %    |
| CD37 Delta P alarm                            | 10.0 mmHg |
| CD38 I.B.P. detection alarm                   | 180 mn    |
| CD39 No volume distilled alarm                | 30 mn     |
| CD40 Distillation rate alarm                  | 3         |
| CD43 Vacuum low. Delay alarm                  | 60 mn     |

Novamente, a diferença entre os processos nas duas plantas faz com que os arquivos de controle de cada uma difiram entre si (Figura 15), além de trabalharem com faixas de temperaturas diferentes.

**Figura 15:** Exemplo de dado de controle editável no software de controle MINIDIST PLUS para a planta D5236.

| CD : IP192_168_1_69\CLEANING                 |           |
|--|-----------|
| ----- Vacuum Data -----                      |           |
| CD5 EV4 opening (vacuum lowering)            | 40 %      |
| CD6 EV4 opening (vacuum regulation)          | 10 %      |
| CD7 Vacuum lowering time factor              | 0.3       |
| CD8 Pk                                       | 9.50 mmHg |
| ----- Distillation Data -----                |           |
| CD45 Degazing duration                       | 0 mn      |
| CD13 I.B.P. Variation                        | 10.0 °C   |
| CD14 Distillation rate every                 | 1.0 mn    |
| CD15 Heating rate decrease                   | 5 %       |
| CD16 Heating rate increase                   | 5 %       |
| CD46 Rate level for inertia factor           | 0.9       |
| CD47 Decreasing factor heating               | 0.9       |
| ----- Regulation data -----                  |           |
| CD24 T4 Regulation if T1AET < 450°C or 842°F | 40.0 °C   |
| CD25 T4 Regulation if T1AET < 500°C or 932°F | 40.0 °C   |
| CD26 T4 Regulation if T1AET > 500°C or 932°F | 40.0 °C   |
| CD48 T5 Regulation                           | 80.0 °C   |
| ----- Alarms -----                           |           |
| CD32 T4 Alarm if T1AET < 450°C or 842°F      | 70.0 °C   |
| CD33 T4 Alarm if T1AET < 500°C or 932°F      | 70.0 °C   |
| CD34 T4 Alarm if T1AET > 500°C or 932°F      | 70.0 °C   |
| CD35 T5 alarm                                | 70.0 °C   |
| CD36 Pressure Alarm                          | 10.0 %    |
| CD42 Pre-Heating Alarm                       | 45 mn     |
| CD43 Vacuum lowering Alarm                   | 45 mn     |
| CD38 I.B.P. Detection Alarm                  | 180 mn    |
| CD44 Detection Alarm 1 drop                  | 10 mn     |
| CD39 No distilled volume alarm               | 5 mn      |
| CD40 Distillation rate alarm                 | 3         |
| CD41 Cracking alarm                          | 10.0 °C   |

Apesar de não possuir os controles para a etapa de debutanização, a planta D5236 possui uma duração de desgaseificação (CD45), que é o tempo entre a redução da pressão e o início do aquecimento; fatores de controle para evitar a sobreposição da taxa de destilação (CD46 e 47); alarme para o pré-aquecimento (CD42); e faixas diferentes para a regulagem das temperaturas dos banhos termostáticos da planta.

Esse conjunto de arquivos de dados constituem a automatização das plantas e, quando aplicados pelo programa do controlador, garantem tanto a precisão quanto a repetibilidade do experimento.

### 5.1.3. Aplicação nas plantas

Nesta sessão, é apresentada metodologia utilizada pelo *software* MINIDIST PLUS, de acordo com os apêndices dos manuais, para aplicar os dados fornecidos pelos arquivos de dados a cada uma das destilações que são realizadas nas plantas.

#### a) Controle dos banhos termostáticos

Utilizando as leituras em tempo real da temperatura atmosférica equivalente do topo da coluna (T1t) e a temperatura do banho termostático da coluna (T6), o computador regulará o banho termostático da coluna na planta de destilação D2892 nas seguintes condições:

- Se  $T1t < 65^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD18^{\circ}\text{C}$ ;
- Se  $65^{\circ}\text{C} < T1f < 300^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD19^{\circ}\text{C}$ ;
- Se  $T1f > 300^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD20^{\circ}\text{C}$ .

O banho termostático do condensador tem sua temperatura (T4) regulada de acordo com as mesmas faixas de temperatura no topo da coluna (T1t), porém com os valores de:

- Se  $T1t < 65^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD24^{\circ}\text{C}$ ;
- Se  $65^{\circ}\text{C} < T1f < 300^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD25^{\circ}\text{C}$ ;
- Se  $T1f > 300^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD26^{\circ}\text{C}$ .

Já para a planta D5236, os campos programados são os mesmo, mas para outras faixas de temperatura:

- Se  $T1t < 450^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD24^{\circ}\text{C}$ ;
- Se  $450^{\circ}\text{C} < T1f < 500^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD25^{\circ}\text{C}$ ;
- Se  $T1f > 500^{\circ}\text{C}$ , o banho será regulado para  $CD26^{\circ}\text{C}$ .

**b) Controle da redução de pressão**

Acompanhando o valor da pressão do sistema (P), o *software* utiliza a Equação 5.1 para realizar a redução gradual da pressão interna do sistema para alcançar a pressão em que será realizado o experimento (SD6) (GECIL, 2014).

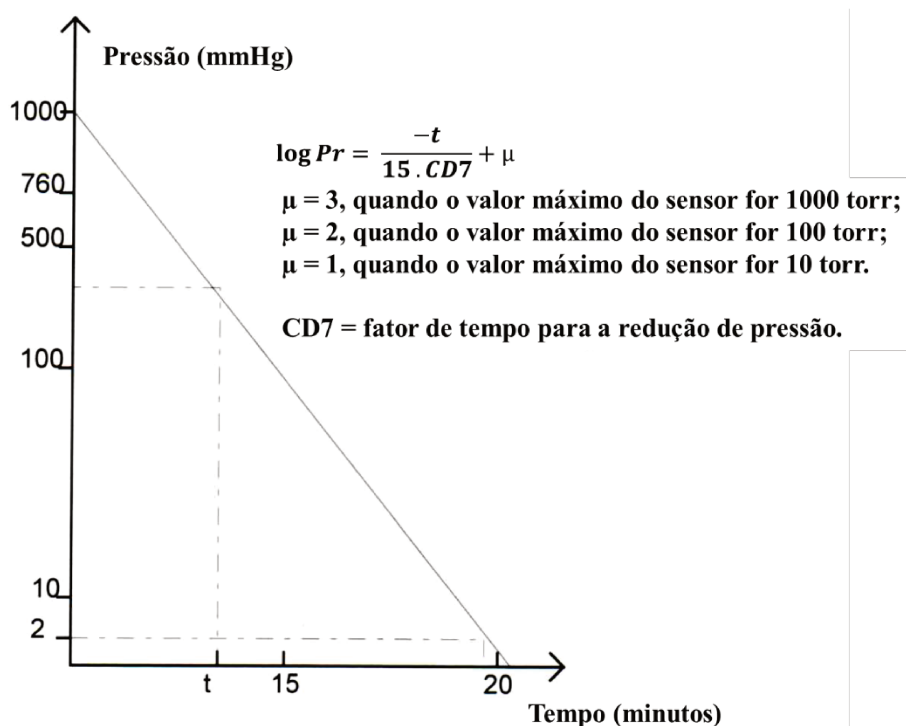
$$Pr = 10^{\frac{-t}{15 \cdot CD7} + Y} \quad (5.1)$$

Onde t representa o tempo, em minutos, do processo de redução de pressão e Y é igual ao valor do logaritmo do *range* do sensor de pressão. Com isso:

- Enquanto  $P < Pr$ , a válvula entre a bomba a vácuo e a linha do sistema (EV4) se mantém fechada;
- Quando  $P > Pr$ , EV4 é aberta por 5 segundos em uma abertura igual ao valor estipulado por CD5.

A Figura 16 apresenta um gráfico adaptado do fabricante da planta que descreve o decaimento de pressão contra o tempo desta etapa.

**Figura 16:** Gráfico de pressão versus tempo durante a etapa de redução de pressão (Fonte: GECIL, 2014, adaptada).



Assim que o valor de P alcançar o valor determinado por SD6, o sistema mudará para um método mais preciso de regulagem de pressão, onde:

- Quando  $P \geq SD6 \times 1,01$ , a válvula EV4 será aberta por 1 segundo com uma abertura igual ao valor estipulado por CD6.

**c) Detecção do ponto de ebulição inicial (I.B.P.)**

A detecção precisa do ponto de ebulição inicial (ou *initial boiling point*) que é essencial para a construção das curvas PEV e é seu ponto inicial. É nele onde se dá o início do primeiro corte da destilação.

Quando observada uma alteração no valor da temperatura no topo da coluna (T1t) de grandeza maior ou igual ao valor de CD13, será determinado o ponto de ebulição inicial. Uma vez atingido, a planta reduzirá a potência do aquecedor para o valor programado em SD4, e continuará a destilação.

Para o caso do segundo a sexto arquivo de sequência, o I.B.P. desta sequência será determinado quando a temperatura do topo da coluna (T1t) atingir o valor da temperatura máxima do dado de sequência anterior (T1t') menos 20 °C, mais o valor de CD13 (Equação 5.2) (GECIL, 2014).

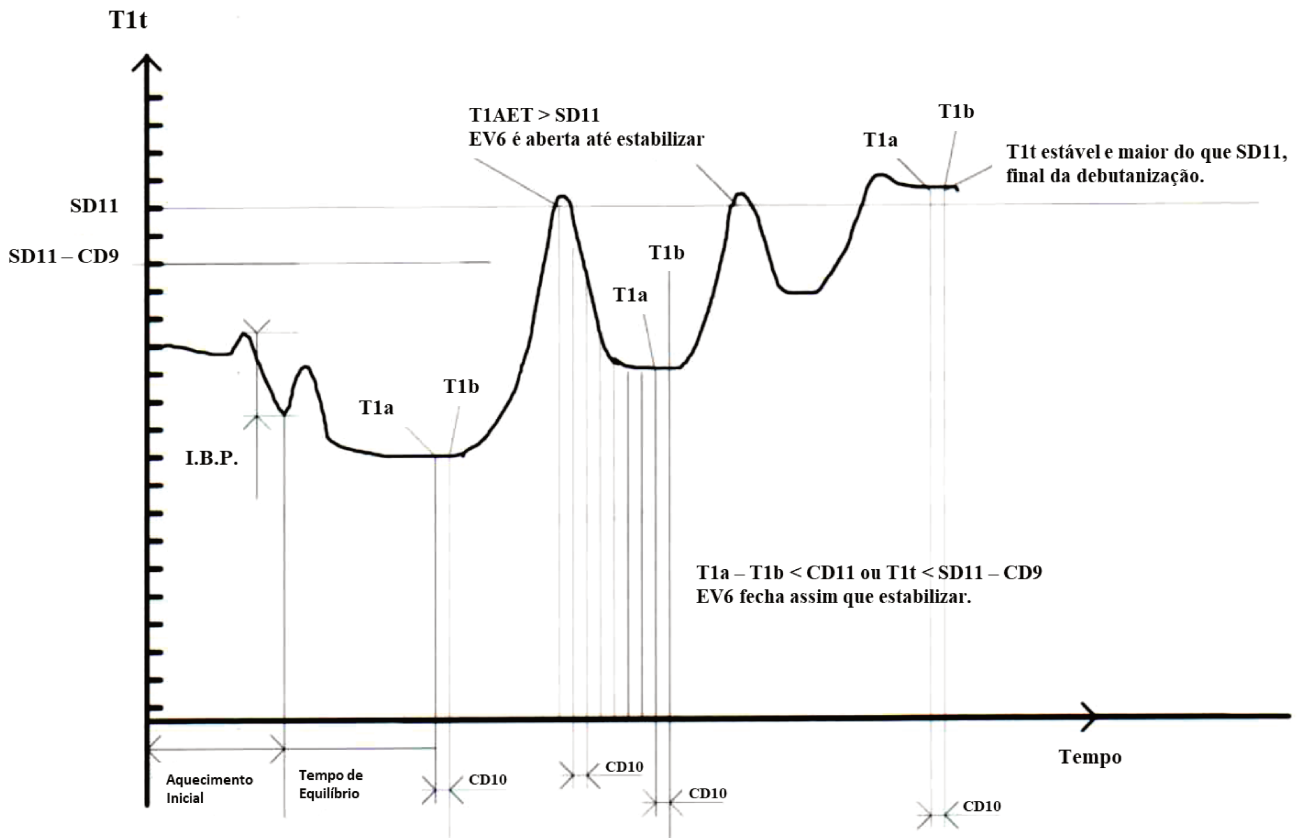
$$T1t \geq T1t' - 20 + CD13 \quad (5.2)$$

Isso garante que a temperatura não se eleve rapidamente e influencie a junção dos resultados para a montagem da curva PEV no final da destilação.

**d) Debutanização (somente para D2892)**

A debutanização é o processo de remoção dos gases mais voláteis presentes no óleo a ser destilado e, para diminuir os riscos durante a destilação, é realizada antes de qualquer outra sequência. A Figura 17 mostra um gráfico exemplificando um processo de debutanização realizado pela planta.

**Figura 17:** Gráfico de temperatura versus tempo durante a etapa de debutanização  
(Fonte: GECIL, 2014, adaptada).



Para isto, são programados fatores nos arquivos de dados de sequência e controle, de forma que:

- Se após o tempo  $SD_7$  em minutos a temperatura  $T_{1t} \geq SD_{11} - CD_9$ , a remoção de gases por debutanização não se faz necessária, e a próxima sequência de destilação será iniciada;

- Se  $T_{1t} < SD_{11} - CD_9$  após o tempo de equilíbrio  $SD_7$ , será iniciada a etapa de debutanização.

Durante esta etapa, o programa checka constantemente a temperatura do topo da coluna até que ela se estabilize com uma variação menor do que  $CD_{11}$  °C durante um período de  $CD_{10}$  minutos.



Uma vez estabilizada, o computador salvará este valor ( $T1t_e$ ) e fechará a válvula que alimenta o banho termostático da coluna (EV6) até que  $T1t$  seja maior ou igual ao valor de SD11 ou  $T1t$  seja maior ou igual a  $T1t_e + CD12$ .

Quando atingido este valor da temperatura, EV6 é aberta novamente é checada novamente a estabilidade da temperatura de acordo com CD11 e CD10.

Depois de estabilizada novamente ( $T1t_{e+1}$ ), o programa checará se  $T1t_{e+1}$  é maior ou igual a SD11. Se não for, ele repetirá o processo quantas vezes for necessário, removendo cuidadosamente os gases presentes no óleo carregado ao equipamento. E, quando alcançada a temperatura SD11, a etapa de debutanização é terminada e dá-se início à destilação atmosférica seguinte.

**e) Controle de calor do aquecedor**

O controle de aquecimento da planta dependerá da etapa em que o processo se encontra, pois existem etapas que necessitam um controle mais minucioso da temperatura do que outra.

Durante a detecção do ponto de ebulição inicial (I.B.P.) o aquecimento é determinado por SD3 até que seja notada a variação citada no item c).

Da mesma forma, durante a etapa de equilíbrio da coluna prévia à debutanização, a taxa de aquecimento aplicada será igual ao valor determinado por SD4 durante um intervalo de tempo igual a SD7.

Para o processo de debutanização, a taxa aplicada para o aquecimento será o valor de SD4 até o fim (citado no item **d**)). Após isto, o valor será mudado para SD5 e começará a regulagem que será utilizada durante todo o processo de destilação.

Esta regulagem é relacionada a taxa de destilação (em mL/min) que é monitorada a cada CD14 minutos, calculada em um valor chamado  $R_{dist}$ . Durante as destilações, esse valor é comparado ao valor de taxa ideal programado em SD10 e, dependendo da diferença, o programa executa um aumento ou uma diminuição do aquecimento para regular a taxa real mais próxima da ideal:

- Se  $R_{dist} > SD10$ , a potência do aquecimento será reduzida uma porcentagem ( $\%_R$ ) de acordo com a Equação 5.3 (GECIL, 2014).

$$\%_R = \frac{R_{dist} - SD10}{SD10} \cdot CD16 \quad (5.3)$$

- Se  $R_{dist} < SD10$ , a potência do aquecimento será aumentada uma porcentagem ( $\%_A$ ) de acordo com a Equação 5.4 (GECIL, 2014).

$$\%_A = \frac{SD10 - R_{dist}}{SD10} \cdot CD15 \quad (5.4)$$

**f) Troca de receptor (mudança de corte)**

Utilizando as informações da aba “cuts” dos arquivos de dados de sequência, o *software* compara a temperatura no topo da coluna ( $T1t$ ) com a temperatura do corte atual ( $TC$ ) constantemente ou, no caso de separação de cortes por volume, ele compara o volume destilado ( $V_{dist}$ ) com o volume do corte atual ( $VC$ ).

Quando qualquer um desses pares tiver os seus valores iguais, as válvulas do receptor intermediário será fechada e o líquido destilado será destinado a um dos receptores; o leitor de nível do receptor intermediário será voltado ao zero e só então será reiniciada a destilação no próximo até que se atinja o próximo corte da lista.

Caso não haja limitações de volume para nenhum dos cortes e, durante a destilação, o volume destilado ultrapassar o volume do receptor intermediário antes que a temperatura de corte seja atingida, a planta pausará automaticamente a destilação e descarregará completamente o conteúdo do receptor intermediário no coletor designado ao corte atual. Depois, retomará a destilação e continuará enchendo até que a temperatura seja atingida.

Nesta mesma situação, caso o volume do corte supere o valor da capacidade de volume do coletor, este coletor será completamente cheio e o restante do corte será destinado ao coletor seguinte. Com isso, todos os cortes subsequentes serão destinados a um coletor a frente do que seria normalmente. Por exemplo: se o corte 2 deveria ser destinado ao coletor 2 e o volume do corte 1 for maior do que o do coletor 1, o corte 1 será armazenado nos coletores 1 e 2; e o corte 2 será armazenado no coletor 3.

**g) Término da destilação**

O final de um processo de destilação é determinado, independente de se ainda há arquivos de sequência a serem realizados, quando:

- O volume total coletado atinge o valor de  $SD17$ ;
- A temperatura do aquecedor ( $T2$ ) atinge o valor de  $SD16$ ;

- A temperatura do topo da coluna (T1t) atinge o valor de SD15;
- T1t atinge o valor do último corte do último dado de sequência;
- O volume destilado atinge valor do último corte do último dado de sequência.

Quando qualquer um destes parâmetros for alcançado, o programa finalizará o processo de destilação desligando o aquecedor, fechando a válvula que controla o refluxo (EV1), descarregando o restante do último corte coletado no receptor intermediário e iniciando o processo de resfriamento ao abrir a válvula que dá passagem a ar comprimido dentro do aquecedor (EV25).

#### **h) Resfriamento**

Uma vez que o processo de destilação foi finalizado, o *software* monitora a temperatura do aquecedor (T2) até que ela atinja o valor determinado por SD14. Em seguida, caso a pressão do sistema tenha sido reduzida, a válvula de escape do sistema (EV41) é aberta até que a pressão se iguale ao valor do leitor de pressão externa da planta.

Quando estes dois valores forem alcançados, tanto o computador supervisor quanto a planta retornarão para o menu principal.

## **5.2. Destilação à pressão atmosférica (ASTM D2892)**

O equipamento utilizado para esta etapa é o MINIDIST +E, versão 6.5, da *GECIL Process – Process and Lab Instrumentation*. Este é automatizado e está de acordo com a norma ASTM D2892 (Figura 18).

**Figura 18:** Foto tirada pelo autor da planta de destilação D2892 da GECIL localizada no laboratório VALPET da Universidade Estadual de Campinas.



O MINIDIST +E é equipado com o MINIDIST PLUS que permite acompanhar, em tempo real, todas as variáveis manipuladas durante cada etapa do processo de destilação. Além disso, o *software* possui linhas de programação alteráveis para se adequar ao tipo de operação, seja ela limpeza do equipamento ou destilação de óleos simples ou complexos, como mencionado anteriormente no capítulo de controle de variáveis. As etapas principais desta destilação são mostradas na Figura 19.

**Figura 19:** Etapas essenciais da destilação ASTM D2892.



As etapas de aquecimento e resfriamento (ou “final da destilação”) são essenciais para evitar a sobrecarga da coluna, e para garantir um aumento gradual e controlado da temperatura dentro do equipamento. Durante o aumento de temperatura, o aquecedor do *boiler* liga e desliga regularmente e pode ter sua potência alterada durante a operação. Já durante o resfriamento, as válvulas externas das

tubulações são abertas e é iniciada uma circulação de ar comprimido, que circula separado da área de coleta de amostras para evitar perdas de voláteis.

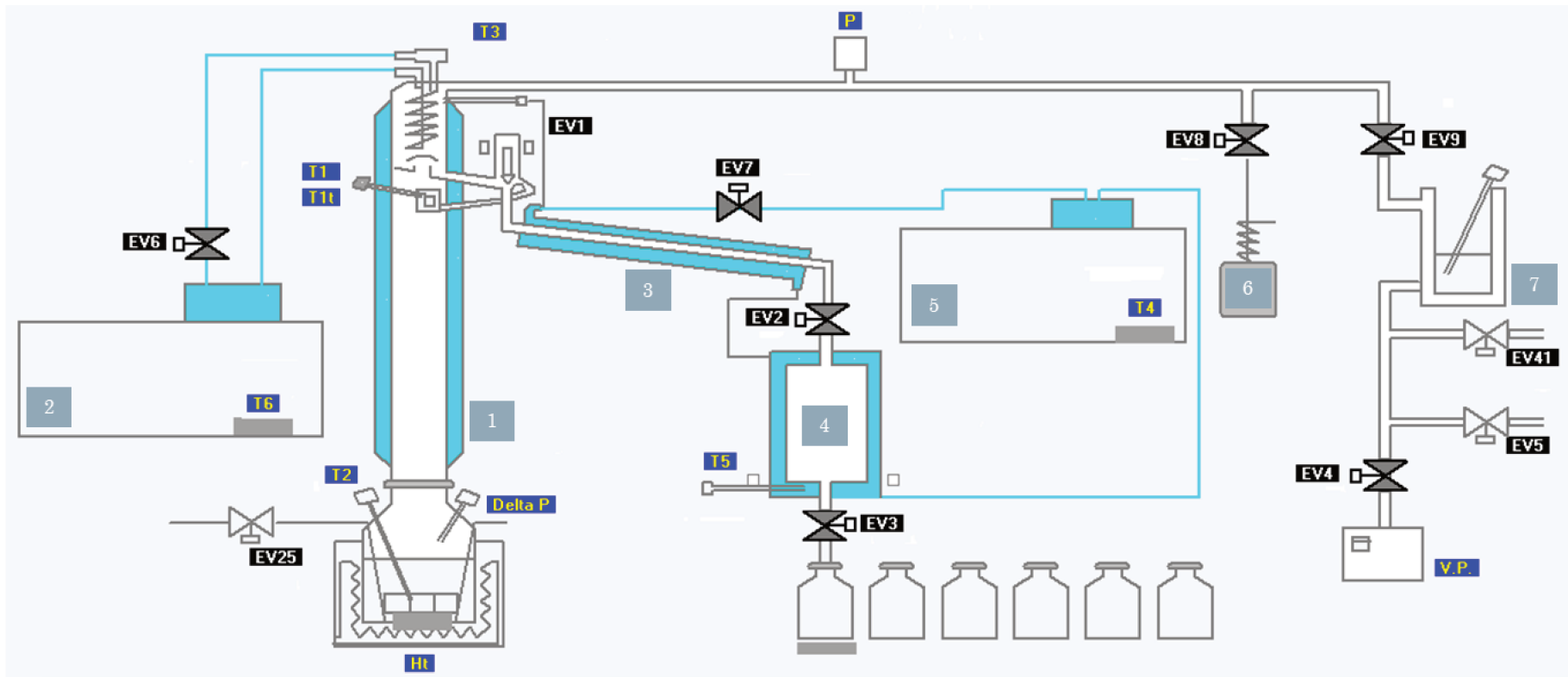
A debutanização é um processo prévio às destilações principais para que haja a coleta dos gases mais leves e voláteis que podem ser coletados antes mesmo que a temperatura atinja a temperatura das destilações. Este processo é realizado por válvulas automáticas que são acionadas para direcionar a corrente gasosa para as *cold traps*, que são carregadas com gelo seco e etanol para que consigam reter estes gases mais leves.

A destilação propriamente dita só é iniciada após ser detectada uma mudança de temperatura drástica no topo da coluna, significando que os gases gerados com o aquecimento do *boiler* conseguiram vencer a resistência do enchimento e do banho da coluna. Após essa detecção, se espera o tempo de equilíbrio para que a razão de refluxo possa ser regulada corretamente. Após garantido este equilíbrio, as válvulas automáticas direcionam a corrente de gases para o condensador (-20 °C), no qual cada fração retorna ao estado líquido e é distribuída por um funil automático em um número de frascos igual ao número de cortes de temperatura desejados (máx. de 12 frascos).

A planta de destilação D2892 (Figura 20), composta por um *boiler* de aço inox 316L (capacidade máxima de 10 L) na parte mais baixa da coluna, deve ser carregada com a amostra de óleo de no máximo 5 L (50 % do volume total – recomendação do fabricante da planta de destilação e das normas ASTM). As frações gasosas geradas passam por uma coluna de vidro (50 mm de diâmetro), empacotada com cilindros de tecido metálico poroso, protegida por uma jaqueta de prata para garantir o isolamento térmico. As frações são destiladas com uma razão de refluxo de 5:1. O equipamento é programado previamente para manter a temperatura na coluna e no condensador nas temperaturas de corte desejadas (máx. temperatura de 400 °C).

O sistema é equipado com uma série de leitores de temperatura e válvulas elétricas automáticas (EVs) que são controlados pelo *software* MINIDIST PLUS como já citado. Estas válvulas fecham e abrem constantemente dependendo de qual etapa se encontra o processo. A Tabela 4 mostra o estado de cada uma das válvulas de acordo com as etapas durante a destilação, sendo “alternada” o termo que define, durante aquela etapa, que específicas válvulas serão abertas e fechadas para garantir, por exemplo, a razão de refluxo da coluna (controlada pela EV1), ou o volume de cada corte (controlado por EV2 e EV3) ou a regulação da pressão dentro da linha (controlado por EV4 e EV5).

**Figura 20:** Fluxograma do processo de destilação baseado na ASTM D2892 (Fonte: Tela do computador de controle do *software* MINIDIST, adaptada).



- 1 Coluna de destilação;
- 2 Banho termostático da coluna;
- 3 Condensador;
- 4 Pré-coletor dos cortes;

- 5 Banho termostático do condensador;
- 6 *Cold traps*;
- 7 *Vaccum trap*;
- Ht Aquecedor;

- VP Bomba a vácuo;
- T Leitores de temperatura;
- P Leitores de pressão;
- EV Válvulas automáticas.

**Tabela 4:** Estado das válvulas em cada uma das etapas da destilação baseada na ASTM D2892 (GECIL, 2014, adaptada).

|      | Esperando destilação ou desligada | Resetar ou pré aquecimento | Redução de pressão | Aquecimento | Debutanização | Destilação | Final da destilação | Voltar ao menu |
|------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------|-------------|---------------|------------|---------------------|----------------|
| EV1  | FECHADA                           | FECHADA                    | FECHADA            | FECHADA     | FECHADA       | ALTERNADA  | FECHADA             | FECHADA        |
| EV2  | FECHADA                           | ABERTA                     | ABERTA             | ABERTA      | ABERTA        | ALTERNADA  | ABERTA              | ABERTA         |
| EV3  | FECHADA                           | FECHADA                    | FECHADA            | FECHADA     | FECHADA       | ALTERNADA  | ABERTA              | FECHADA        |
| EV4  | FECHADA                           | FECHADA                    | ALTERNADA          | ALTERNADA   | FECHADA       | ALTERNADA  | ALTERNADA           | FECHADA        |
| EV5  | FECHADA                           | ABERTA                     | FECHADA            | ALTERNADA   | ABERTA        | ALTERNADA  | ALTERNADA           | ABERTA         |
| EV6  | ABERTA                            | ABERTA                     | ABERTA             | ABERTA      | ALTERNADA     | ABERTA     | ABERTA              | ABERTA         |
| EV7  | ABERTA                            | ABERTA                     | ABERTA             | ABERTA      | ABERTA        | ALTERNADA  | ALTERNADA           | ABERTA         |
| EV8  | FECHADA                           | FECHADA                    | FECHADA            | ALTERNADA   | ABERTA        | FECHADA    | FECHADA             | FECHADA        |
| EV9  | ABERTA                            | ABERTA                     | ABERTA             | ALTERNADA   | FECHADA       | ABERTA     | ABERTA              | ABERTA         |
| EV25 | FECHADA                           | FECHADA                    | FECHADA            | FECHADA     | FECHADA       | FECHADA    | ABERTA              | FECHADA        |
| EV41 | FECHADA                           | FECHADA                    | FECHADA            | FECHADA     | FECHADA       | FECHADA    | ABERTA              | FECHADA        |

De acordo com os manuais dos equipamentos e observações realizadas durante os experimentos, todas as válvulas são essenciais e controlam a pressão, vazão e temperatura do processo. A válvula EV1 é responsável por regular a vazão de refluxo durante a destilação e, também, manter o fluxo ideal (SD10) mostrado na Figura 11; a EV2 e EV3 controlam a coleta de cada um dos cortes no recipiente preliminar e nos recipientes finais, respectivamente; EV4 condiciona o controle de pressão durante os estágios necessários; EV5 é o *bypass* da bomba a vácuo, necessária para retornar à pressão atmosférica; EV6 e EV7 são as válvulas dos banhos termostáticos; EV8 realiza o controle da coleta dos gases mais leves removidos durante a debutanização; EV9 é a válvula de proteção da *vacuum trap*; EV25 permite que o *boiler* seja resfriado mais rapidamente utilizando ar comprimido; e EV41 é a válvula de segurança da bomba a vácuo caso seja necessária, como no caso de vazamentos. Este conjunto de válvulas, apesar de serem automáticas, podem ser abertas e fechadas a qualquer momento utilizando o computador supervisor, em caso de alarmes ou emergências.

Uma vez terminada a destilação, os cortes coletados nos recipientes finais serão analisados da mesma forma que a matéria-prima para a obtenção dos valores de densidade, viscosidade e ponto de fulgor.

Para que não seja necessário desmontar a planta de destilação após cada uma das corridas, a limpeza é realizada através da destilação de querosene ou tolueno. Este procedimento permite soltar o óleo remanescente da parede do *boiler* e, ao mesmo tempo, arrastar a sobra dos cortes que pode ficar contida nas paredes da coluna,

condensador ou pré coletor. Os valores utilizados para as variáveis deste procedimento são recomendados pelo fabricante e exibidos na Figura 21.

**Figura 21:** Configuração para o método de limpeza da unidade MINIDIST E+ (Fonte: Tela do computador supervisor do *software* MINIDIST, adaptada).

The screenshot displays the MINIDIST software configuration interface. It is divided into several sections:

- Operating Data File:** IP192\_168\_1\_2\LIVALPET
- CD:** IP192\_168\_1\_2\CLEANING
- Operating Data Table:**

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| OD1 Date                      | 07-23-19  |
| OD2 Operator                  | VALPET    |
| OD3 Product                   | Querosene |
| OD4 Weight                    | 3865.0 g  |
| OD5 Density at 15°C (or 59°F) | 0.8064    |
| CD1 Watson Factor             | 12.0      |
- Seq1: LIVALPET**
  - SD:** IP192\_168\_1\_2\LIVALPET
  - SD1 Sequence Type:** Atmospheric
  - SD2 Controlling Data File Name:** CLEANING
  - SD3 Initial heating:** 30 %
  - SD4 Heating decreasing:** 30 %
  - SD5 Chained atmos. sequence heating:** 20 %
  - SD6 Pressure Set Point:** 760.0 mmHg
  - SD7 Equilibrium time:** 15 mn
  - SD8 Reflux closing:** 15 s
  - SD9 Reflux opening:** 3 s
  - SD10 Ideal rate:** 30.0 ml/mn
  - SD11 Limit temperature of debutanisation:** 20.0 °C
  - SD14 Boiler cooling temperature:** 100.0 °C
  - SD15 T1AET maximum:** 210.0 °C
  - SD16 T2 maximum:** 310.0 °C
  - SD17 % volume maximum:** 90.0 %
  - SD19 Conversion of T1 in function of:** Real
  - SD21 Delta P Set Point - Distillation:** 0.0 mmHg
  - SD22 Variable reflux:** 0.00
  - SD23 Reduce heating factor:** 0.00
  - SD24 % heating minimum:** 15 %
  - SD25 % heating maximum:** 50 %
  - SD26 Delta P set point - Debutanisation:** 0.0 mmHg
- CD Parameters Table:**

|   |           |
|---|-----------|
| ----- Vacuum Data -----                       |           |
| CD5 EV4 opening (vacuum lowering)             | 40 %      |
| CD6 EV4 opening (vacuum regulation)           | 10 %      |
| CD7 Vacuum lowering time factor               | 0.3       |
| CD8 Pk  | 9.50 mmHg |
| ----- Debutanisation data -----               |           |
| CD9 T.L.D. Variation                          | 3.0 °C    |
| CD10 Stabilisation delay                      | 1 mn      |
| CD11 Stabilisation variation                  | 1.0 °C    |
| CD12 Maxi temperature extraction step         | 30.0 °C   |
| ----- Distillation Data -----                 |           |
| CD13 I.B.P. Variation                         | 10.0 °C   |
| CD14 Distillation rate every                  | 1.0 mn    |
| CD15 Heating rate decrease                    | 3 %       |
| CD16 Heating rate increase                    | 3 %       |
| ----- Regulation data -----                   |           |
| CD18 T6 set point when T1AET < 65°C or 149°F  | 15.0 °C   |
| CD19 T6 set point when T1AET < 300°C or 572°F | 20.0 °C   |
| CD20 T6 set point when T1AET > 300°C or 572°F | 30.0 °C   |
| CD24 T4 set point when T1AET < 65°C or 149°F  | 30.0 °C   |
| CD25 T4 set point when T1AET < 300°C or 572°F | 30.0 °C   |
| CD26 T4 set point when T1AET > 300°C or 572°F | 30.0 °C   |
| ----- Alarms -----                            |           |
| CD29 T3 alarm if T1AET < 65°C or 149°F        | 60.0 °C   |
| CD30 T3 alarm if T1AET < 300°C or 572°F       | 60.0 °C   |
| CD31 T3 alarm if T1AET > 300°C or 572°F       | 60.0 °C   |
| CD32 T4 alarm if T1AET < 65°C or 149°F        | 70.0 °C   |
| CD33 T4 alarm if T1AET < 300°C or 572°F       | 70.0 °C   |
| CD34 T4 alarm if T1AET > 300°C or 572°F       | 70.0 °C   |
| CD35 T5 alarm                                 | 70.0 °C   |
| CD36 Pressure alarm                           | 100.0 %   |
| CD37 Delta P alarm                            | 10.0 mmHg |
| CD38 I.B.P. detection alarm                   | 120 mn    |
| CD39 No volume distilled alarm                | 15 mn     |
| CD40 Distillation rate alarm                  | 4         |
| CD43 Vacuum low. Delay alarm                  | 60 mn     |
| ----- PID Data -----                          |           |
- Cuts Dialog Box:**

| Cut | Temperature    | % Volume    |
|-----|----------------|-------------|
| 1   | Tc1: 180.0 °C  | Vc1: 5.0 %  |
| 2   | Tc2: 180.0 °C  | Vc2: 5.0 %  |
| 3   | Tc3: 180.0 °C  | Vc3: 5.0 %  |
| 4   | Tc4: 190.0 °C  | Vc4: 5.0 %  |
| 5   | Tc5: 190.0 °C  | Vc5: 5.0 %  |
| 6   | Tc6: 190.0 °C  | Vc6: 5.0 %  |
| 7   | Tc7: 200.0 °C  | Vc7: 5.0 %  |
| 8   | Tc8: 200.0 °C  | Vc8: 5.0 %  |
| 9   | Tc9: 200.0 °C  | Vc9: 5.0 %  |
| 10  | Tc10: 210.0 °C | Vc10: 5.0 % |
| 11  | Tc11: 210.0 °C | Vc11: 5.0 % |
| 12  | Tc12: 210.0 °C | Vc12: 5.0 % |

O óleo restante no *boiler* da destilação à pressão atmosférica (material que não foi destilado) também será analisado para obtenção de suas propriedades (densidade, viscosidade, ponto de fulgor) e utilizado como carga da destilação a vácuo.

### 5.3. Destilação a vácuo (ASTM D5236)

O equipamento utilizado para esta etapa é o MINIDIST +A, versão 6.5, da *GECIL Process – Process and Lab Instrumentation* (Figura 22). Este equipamento também é automatizado, de acordo com a norma ASTM D5236, e utiliza correntes de vácuo geradas pela bomba *Adixen by Pfeiffer Vacuum* modelo 2033 SD, capaz de



regular a pressão até 0,1 bar. O equipamento trabalha em temperaturas atmosféricas equivalentes (TAEs) de até 565 °C, em batelada.

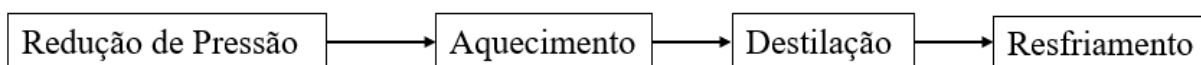
**Figura 22:** Foto tirada pelo autor da planta de destilação D5236 da GECIL localizada no laboratório VALPET da Universidade Estadual de Campinas.



Igualmente, o equipamento é controlado pelo MINIDIST PLUS e pode ser pré-programado para executar diferentes tipos de tarefas, modificando suas condições de operação e configurações. Além disso, o *software* é monitorado por um computador de supervisão que é capaz de gerar gráficos e imagens com dados em tempo real da destilação em questão.

Este procedimento é conhecido por ser realizado logo em seguida da destilação D2892, utilizando o material não destilado, para determinação da curva PEV até 565 °C. Suas etapas principais são mostradas na Figura 23.

**Figura 23:** Etapas essenciais da destilação ASTM D5236.



De forma similar à destilação D2892, o aquecimento e resfriamento deste processo são precisamente controlados para evitar a sobrecarga da coluna, garantir um controle sensível da temperatura e evitar danos às vidrarias e bomba da planta. A potência do aquecedor pode ser alterada durante as etapas do processo, bem como sua frequência ligado (segundos ligado *versus* segundos desligado). A etapa de resfriamento neste caso ocorre de maneira semelhante, com a única diferença o retorno da pressão do sistema para a pressão atmosférica, o que já causa uma diminuição na temperatura.

A etapa de redução de pressão é o principal diferencial deste processo. Reduzindo a pressão interna do sistema com uma bomba à vácuo e tubulações vedadas aos equipamentos, é possível aumentar a temperatura atmosférica equivalente sem danificar a matéria orgânica carregada à planta, e coletar seus cortes passíveis para análise.

Esta destilação também só é iniciada após detectada uma mudança de temperatura drástica no topo da coluna, indicando que os gases da carga adicionada conseguiram vencer a resistência banho da coluna. Novamente, deve se esperar o tempo de equilíbrio para que a razão de refluxo possa ser regulada corretamente. Após garantido este equilíbrio, as válvulas automáticas direcionam a corrente de gases para o condensador (já que não é necessária a etapa de debutanização novamente), no qual cada fração retorna ao estado líquido e é distribuída por um funil automático em um número de frascos igual ao número de cortes de temperatura desejados.

Dentre as partes que consistem o equipamento, o MINIDIST A+ (Figura 24) possui um *boiler* de aço inox 316L (capacidade máxima de 6 L) na parte mais baixa da coluna, o qual é carregado com no máximo 3 L de resíduo da destilação atmosférica (50 % do volume máximo – recomendação do fabricante da planta de destilação e das normas ASTM); válvulas e controladores que são programados previamente para abrirem e fecharem automaticamente de acordo com cada etapa em que o processo se encontra (resfriamento, aquecimento, redução de pressão, coleta de frações, etc.); uma coluna de vidro (50 mm de diâmetro), isolada termicamente do resto do sistema, onde ocorre a destilação do óleo; um condensador com banho termostático de -20 °C; um pré-coletor utilizado para medir o volume coletado; e o coletor e distribuidor dos cortes para cada temperatura (máximo de 12 cortes por sequência).



Similarmente, este sistema também é equipado com uma série de leitores de temperatura e válvulas elétricas automáticas (EVs) que são controlados pelo *software* MINIDIST PLUS. Porém, no caso da destilação ASTM D5236, esses leitores estão em menor quantidade por não ser necessário o processo de debutanização prévio.

O estado de cada uma das válvulas durante as etapas da destilação é mostrado na Tabela 5, onde “alternada” é o termo que define, durante aquela etapa, que específicas válvulas serão abertas e fechadas para garantir, por exemplo, o controle minucioso da pressão durante as etapas de redução, aquecimento, destilação e resfriamento, ou o volume dos cortes recolhidos.

**Tabela 5:** Estado das válvulas em cada uma das etapas da destilação baseada na ASTM D5236 (GECIL, 2014, adaptada).

|      | Esperando destilação<br>ou desligada | Resetar ou pré<br>aquecimento | Redução de<br>pressão | Aquecimento | Destilação | Final da<br>destilação | Voltar ao menu |
|------|--------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------|------------|------------------------|----------------|
| EV2  | FECHADA                              | ABERTA                        | ABERTA                | ABERTA      | ALTERNADA  | ABERTA                 | ABERTA         |
| EV3  | FECHADA                              | FECHADA                       | FECHADA               | FECHADA     | ALTERNADA  | ABERTA                 | FECHADA        |
| EV4  | FECHADA                              | FECHADA                       | ALTERNADA             | ALTERNADA   | ALTERNADA  | ALTERNADA              | FECHADA        |
| EV5  | FECHADA                              | ABERTA                        | FECHADA               | ALTERNADA   | ALTERNADA  | ALTERNADA              | ABERTA         |
| EV25 | FECHADA                              | FECHADA                       | FECHADA               | FECHADA     | FECHADA    | ABERTA                 | FECHADA        |
| EV41 | FECHADA                              | FECHADA                       | FECHADA               | FECHADA     | FECHADA    | ABERTA                 | FECHADA        |

Estas válvulas controlam a pressão, vazão e temperatura do processo. As válvulas EV2 e EV3 controlam a coleta de cada um dos cortes no recipiente preliminar e nos recipientes finais, respectivamente; EV4 condiciona o controle de pressão; EV5 é o *bypass* da bomba a vácuo, necessária para retornar à pressão atmosférica; EV25 permite que o *boiler* seja resfriado mais rapidamente utilizando ar comprimido; e EV41 é a válvula de segurança da bomba a vácuo caso seja necessária, como no caso de vazamentos. Este conjunto de válvulas, apesar de serem automáticas, podem ser abertas e fechadas a qualquer momento utilizando o computador supervisor, em caso de alarmes ou emergências.

A limpeza do equipamento também é realizada usando tolueno ou querosene, em pressão atmosférica, durante um processo de destilação adequadamente projetado para remover os excessos de resíduo ou dos cortes coletados. Os valores utilizados para este procedimento são exibidos na Figura 25.

**Figura 25:** Configuração para o método de limpeza da unidade MINIDIST A+ (Fonte: Tela do computador supervisor do *software* MINIDIST, adaptada).

The screenshot displays the configuration for a cleaning sequence in the MINIDIST software. The main window shows the following data:

**Operating Data File:** IP192\_168\_1\_69\LIVAL2

**Seq1: CLEANING**

**SD (Setting Data) Table:**

| SD   | Controlling Data File Name     | Value      |
|------|--------------------------------|------------|
| SD2  | Controlling Data File Name     | CLEANING   |
| SD3  | Initial heating                | 50 %       |
| SD4  | Heating decreasing             | 20 %       |
| SD6  | Pressure Set Point             | 760.0 mmHg |
| SD21 | End of distillation pressure   | 760.0 mmHg |
| SD10 | Ideal rate                     | 30.0 ml/mn |
| SD12 | Pre-heating temperature        | 20.0 °C    |
| SD13 | Pre-heating rate %             | 50 %       |
| SD14 | Boiler cooling temperature     | 100.0 °C   |
| SD15 | T1AET maximum                  | 250.0 °C   |
| SD16 | T2 maximum                     | 300.0 °C   |
| SD17 | % volume maximum               | 90.0 %     |
| SD20 | Regulation beginning(% volume) | 0.0 %      |
| SD24 | % heating minimum              | 10 %       |
| SD25 | % heating maximum              | 60 %       |

**CD (Control Data) Table:**

| CD   | Parameter                               | Value     |
|------|---|-----------|
| CD5  | EV4 opening (vacuum lowering)           | 40 %      |
| CD6  | EV4 opening (vacuum regulation)         | 10 %      |
| CD7  | Vacuum lowering time factor             | 0.3       |
| CD8  | Pk                                      | 9.50 mmHg |
| CD45 | Degazing duration                       | 0 mn      |
| CD13 | I.B.P. Variation                        | 10.0 °C   |
| CD14 | Distillation rate every                 | 1.0 mn    |
| CD15 | Heating rate decrease                   | 5 %       |
| CD16 | Heating rate increase                   | 5 %       |
| CD46 | Rate level for inertia factor           | 0.9       |
| CD47 | Decreasing factor heating               | 0.9       |
| CD24 | T4 Regulation if T1AET < 450°C or 842°F | 40.0 °C   |
| CD25 | T4 Regulation if T1AET < 500°C or 932°F | 40.0 °C   |
| CD26 | T4 Regulation if T1AET > 500°C or 932°F | 40.0 °C   |
| CD48 | T5 Regulation                           | 80.0 °C   |
| CD32 | T4 Alarm if T1AET < 450°C or 842°F      | 70.0 °C   |
| CD33 | T4 Alarm if T1AET < 500°C or 932°F      | 70.0 °C   |
| CD34 | T4 Alarm if T1AET > 500°C or 932°F      | 70.0 °C   |
| CD35 | T5 alarm                                | 70.0 °C   |
| CD36 | Pressure Alarm                          | 10.0 %    |
| CD42 | Pre-Heating Alarm                       | 45 mn     |
| CD43 | Vacuum lowering Alarm                   | 45 mn     |
| CD38 | I.B.P. Detection Alarm                  | 180 mn    |
| CD44 | Detection Alarm 1 drop                  | 10 mn     |
| CD39 | No distilled volume alarm               | 5 mn      |
| CD40 | Distillation rate alarm                 | 3         |
| CD41 | Cracking alarm                          | 10.0 °C   |

**Cuts - CLEANING Dialog Box:**

| Cut | Temperature    | % Volume     |
|-----|----------------|--------------|
| 1   | Tc1 : 250.0 °C | Vc1 : 80.0 % |
| 2   | Tc2 :          | Vc2 :        |
| 3   | Tc3 :          | Vc3 :        |
| 4   | Tc4 :          | Vc4 :        |
| 5   | Tc5 :          | Vc5 :        |
| 6   | Tc6 :          | Vc6 :        |
| 7   | Tc7 :          | Vc7 :        |
| 8   | Tc8 :          | Vc8 :        |
| 9   | Tc9 :          | Vc9 :        |
| 10  | Tc10 :         | Vc10 :       |
| 11  | Tc11 :         | Vc11 :       |
| 12  | Tc12 :         | Vc12 :       |

The dialog box includes 'Insert', 'Suppress', 'OK', and 'Cancel' buttons.

O material residual restante no *boiler* no final da destilação e todos os cortes extraídos nos coletores serão analisados nos mesmos equipamentos que a matéria-prima e os cortes da destilação D2892, para a obtenção dos valores de densidade, viscosidade e ponto de fulgor.

#### 5.4. Pontos de atenção

Durante a realização dos experimentos foram encontradas e superadas algumas dificuldades em relação à operação das plantas de destilação da GECIL, tanto para a destilação atmosférica quanto para a vácuo.

Em relação à programação dos pontos de retirada dos cortes, nos arquivos de sequência, como apresentado anteriormente, é fundamental organizar a listagem em relação ao ponto exato desejado. O equipamento, por ser automatizado, irá ordenar-se de acordo com o que for programado.

Esta programação funciona de acordo com: o primeiro valor que for atingido das atribuições do corte (temperatura de corte ou volume coletado) será o que determinará o

final de um corte e o início do seguinte. Desta forma, caso seja desejado programar uma temperatura específica de coleta, o ideal é preencher toda coluna do volume com o valor de 100%, para que este volume de coleta nunca seja alcançado e somente a temperatura influencie o início e fim de cada corte. Similarmente, caso seja necessário coletar os cortes em volume específico e anotar as temperaturas em que cada um for retirado, é interessante programar a coluna de temperatura com o valor limite da planta, e refinar os pontos de coleta com as porcentagens de volume desejadas. Este detalhe na programação irá evitar erros de coleta (como exemplificado para o querosene nesta dissertação) com volume ou temperatura inferior ao desejado.

Durante o carregamento dos combustíveis às plantas, é importante garantir que todas as vidrarias que compõem o processo estão devidamente vedadas e apertadas, visto que pode ocorrer interferências na pressão, temperatura e coleta dos cortes caso as junções do equipamento não estejam devidamente vedadas.

Ainda que as plantas sejam automatizadas e consigam realizar as destilações por conta própria, é fundamental o acompanhamento pessoal do operador no computador supervisor. Além disto, podem ocorrer alarmes, ou o óleo adicionado pode se comportar de forma inesperada (IBP menor do que o previsto, ou presença de gases voláteis), que devem ser anotados e acompanhados tanto para garantir a integridade dos experimentos quanto para a segurança do(s) operador(es) e da própria planta.

As plantas utilizam um controlador ótico de nível no receptor para acompanhar o volume coletado durante os experimentos para cada corte. Isso implica que o líquido do banho utilizado para resfriar o pré-coletor (número 4 nas Figuras 20 e 24) não pode conter partículas suspensas ou estar turvo, pois podem ocorrer interferências ou obstrução do leitor. Caso esse leitor pare de acompanhar o nível do volume coletado, que pode ocorrer durante o enchimento (destilação) ou esvaziamento (coleta do corte) do pré-coletor, é possível bloquear fisicamente a lâmpada do laser, que fará com que o leitor reinicie e, então, se ajuste novamente ao nível do líquido contido no pré-coletor. Uma última alternativa é resetar completamente a sequência do leitor no computador de supervisão.

Uma vez terminada a destilação, o equipamento entrará em resfriamento até que o boiler atinja a temperatura determinada por SD14 (boiler cooling temperature) nos arquivos de sequência. Durante esta etapa, não se deve desligar o computador supervisor nem a planta. É essencial que a válvula de gás comprimido seja aberta

durante esta etapa pois, caso não seja, este resfriamento pode demorar horas, principalmente para temperaturas de destilação mais elevadas na planta a vácuo.

Por fim, durante a coleta dos cortes, é importante esperar o equipamento todo esfriar e, principalmente, despressurizar se for o caso, para garantir uma coleta segura. Uma vez coletados, estes cortes devem ser analisados o mais rápido possível para evitar a perda de componentes, ou guardados em recipientes apropriados.

## **5.5. Considerações finais**

Utilizando os conhecimentos obtidos através das operações preliminares na planta, operações de limpeza, comissionamento do equipamento, e estudo dos manuais e protocolos fornecidos pela GECIL, foi possível realizar uma descrição detalhada do funcionamento das plantas MINIDIST A+ e E+.

Este resultado contribui para o entendimento dos processos e familiarização com o procedimento de obtenção das curvas de ponto de ebulição verdadeiro de acordo com as ASTM D2892 e D5236.

## **6. CURVAS PEV E ANÁLISE DE PROPRIEDADES**

Finalmente, neste capítulo, são apresentados os resultados referentes às análises das propriedades da matéria-prima, seus cortes, resíduos e misturas obtidos durante os experimentos. Além disso, estão incluídos o levantamento das curvas PEV através das destilações experimentais nas plantas MINIDIST e da destilação simulada em alta temperatura (*SimDis-HT*). Por fim, foram realizadas comparações entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

### **6.1. Determinação das propriedades**

#### **6.1.1. Caracterização da matéria-prima**

De acordo com a metodologia proposta, foram analisadas as propriedades do querosene e diesel S10 comercial, para caracterizar a matéria-prima corretamente, garantir que estão dentro dos padrões das normas brasileiras e que podem ser carregadas de acordo com as especificações da GECIL nas plantas de destilação.

### 6.1.1.1. Densidade e grau API

As densidades das amostras foram obtidas em dois equipamentos de análise da Anton Paar: em um densímetro automático digital DMA 4500 M (Tabela 6) que opera de acordo com a ASTM D4052 e à temperatura de 15 °C; e em um viscosímetro Stabinger SVM 3000 (Tabela 7) que obedece à ASTM D445 e aquece até a temperatura de 40 °C. Estas temperaturas foram utilizadas pois há necessidade da densidade à 15 °C para o cálculo do grau API e, no viscosímetro, foram lidas as propriedades à 40 °C para comparação com referências.

Foram feitas análises em triplicata e calculados suas médias e desvios padrões. Além disso, foi realizado o cálculo do grau API de ambas as amostras, em relação à suas médias. Entretanto, somente foram utilizados os dados do densímetro automático, pois o cálculo do grau API deve ser realizado com a densidade a 15°C.

**Tabela 6:** Valores de densidade de acordo com o densímetro automático digital DMA 4500M a 15 °C.

| Amostra             | Densidade [g/cm <sup>3</sup> ] | Temperatura [°C] | Média [g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão [g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão Relativo [%] | Grau API |
|---------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------|
| Diesel S10          | 0,84720                        | 15,01            | 0,84723                    | 0,00003                            | 0,00361                    | 35,51    |
|                     | 0,84724                        | 15,01            |                            |                                    |                            |          |
|                     | 0,84726                        | 15,01            |                            |                                    |                            |          |
| Querosene Comercial | 0,79278                        | 15,01            | 0,79286                    | 0,00012                            | 0,01505                    | 46,97    |
|                     | 0,79281                        | 15,01            |                            |                                    |                            |          |
|                     | 0,79300                        | 15,01            |                            |                                    |                            |          |

**Tabela 7:** Valores de densidade de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C.

| Amostra             | Densidade [g/cm <sup>3</sup> ] | Temperatura [°C] | Média [g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão [g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|---------------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Diesel S10          | 0,82990                        | 40               | 0,82970                    | 0,00017                            | 0,02088                    |
|                     | 0,82960                        | 40               |                            |                                    |                            |
|                     | 0,82960                        | 40               |                            |                                    |                            |
| Querosene Comercial | 0,77450                        | 40               | 0,77443                    | 0,00006                            | 0,00746                    |
|                     | 0,77440                        | 40               |                            |                                    |                            |
|                     | 0,77440                        | 40               |                            |                                    |                            |



A média dos resultados obtidos para o diesel S10 está dentro dos padrões de 0,815 a 0,850 g/cm<sup>3</sup> segundo a Resolução ANP N° 50, de dezembro de 2013. Igualmente, a do querosene também se mostra consistente quando comparada com o valor determinado pela Ficha de Informação de Produto Químico da CETESB que determina um valor de 0,8 g/cm<sup>3</sup>.

Os desvios padrões de ambos demonstram a precisão dos valores obtidos. As médias apontam para o diesel S10 ser um óleo mais pesado do que o querosene comercial (grau API do diesel é menor), mas ambos ainda estariam classificados como óleos leves.

### 6.1.1.2. Viscosidade

Amostras também foram analisadas no viscosímetro Stabinger SVM 3000 de 40 °C para determinar a viscosidade dinâmica e cinemática dos óleos. Foram calculadas as médias e desvios padrões para cada uma das viscosidades exibidas nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8:** Valores de viscosidade dinâmica para o diesel S10 e querosene comercial.

| Amostra                | Viscosidade Dinâmica<br>[mPa.s] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[mPa.s] | Desvio Padrão<br>[mPa.s] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Diesel S10             | 2,41230                         | 40                  | 2,40747          | 0,00419                  | 0,17418                       |
|                        | 2,40530                         | 40                  |                  |                          |                               |
|                        | 2,40480                         | 40                  |                  |                          |                               |
| Querosene<br>Comercial | 1,21130                         | 40                  | 1,21540          | 0,00745                  | 0,61301                       |
|                        | 1,21090                         | 40                  |                  |                          |                               |
|                        | 1,22400                         | 40                  |                  |                          |                               |

**Tabela 9:** Valores de viscosidade cinemática para o diesel S10 e querosene comercial.

| Amostra                | Viscosidade Cinemática<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Desvio Padrão<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|------------------------|--|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Diesel S10             | 2,90680  | 40                  | 2,90170                       | 0,00443                               | 0,15269                       |
|                        | 2,89950  | 40                  |                               |                                       |                               |
|                        | 2,89880  | 40                  |                               |                                       |                               |
| Querosene<br>Comercial | 1,56400  | 40                  | 1,56943                       | 0,00967                               | 0,61626                       |
|                        | 1,56370  | 40                  |                               |                                       |                               |
|                        | 1,58060  | 40                  |                               |                                       |                               |

Também de acordo com a Resolução N° 50 da ANP, os resultados das análises do diesel S10 para viscosidade cinemática se encontram dentro da faixa indicada de 2,0 a 4,5 mm<sup>2</sup>/s. O mesmo ocorre para o querosene que, segundo a ficha de informações da CETESB, deve apresentar um valor máximo de 2,25 mm<sup>2</sup>/s.

### 6.1.1.3. Teor de água

Para evitar a contaminação das *vacuum traps* e danos aos equipamentos de vidro da planta, o teor de água deve ser checado para qualquer carga que vá ser processada na planta. Esta análise foi realizada para o diesel S10 e querosene comercial (Tabela 10) de acordo com a ASTM D4928 em um titulador Karl Fischer Coulométrico (852 Titrando com 801 Stirrer) da Metrohm.

**Tabela 10:** Valores de teor de água para o diesel S10 e querosene comercial.

| Amostra             | Teor de água [ppm] | Média [ppm] | Desvio Padrão [ppm] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|---------------------|--------------------|-------------|---------------------|----------------------------|
| Diesel S10          | 90,65000           | 88,04667    | 2,39734             | 2,72280                    |
|                     | 87,56000           |             |                     |                            |
|                     | 85,93000           |             |                     |                            |
| Querosene Comercial | 32,57000           | 32,26667    | 0,27319             | 0,84667                    |
|                     | 32,19000           |             |                     |                            |
|                     | 32,04000           |             |                     |                            |

Ambas as amostras possuem um teor de água menor do que o limite preestabelecido pelo fabricante das plantas de destilação ( $\leq 0,3\%$ ) e por isto estão em condições apropriadas para serem utilizadas como cargas das plantas de destilação.

Além disso, ainda pela Resolução N° 50, os valores de teor de água para o diesel S10 se mostraram dentro do limite de 200 ppm em sua definição. Igualmente, para o querosene, o valor se encontra dentro do valor de referência de 75 ppm da resolução da ANP.

#### 6.1.1.4. Ponto de fulgor

O método utilizado para a análise do ponto de fulgor das amostras foi de acordo com a ASTM D56 através do analisador automático da ISL, modelo FP56 5G2. Também foram realizados os cálculos de média e desvios padrões (Tabela 11).

**Tabela 11:** Valores de ponto de fulgor para o diesel S10 e querosene comercial.

| <b>Amostra</b>                 | <b>Ponto de Fulgor<br/>[°C]</b> | <b>Média<br/>[°C]</b> | <b>Desvio Padrão<br/>[°C]</b> | <b>Desvio Padrão Relativo<br/>[%]</b> |
|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Diesel S10</b>              | 55,3                            | 55,5                  | 0,35                          | 0,62                                  |
|                                | 55,9                            |                       |                               |                                       |
|                                | 55,3                            |                       |                               |                                       |
| <b>Querosene<br/>Comercial</b> | 70,1                            | 70,0                  | 0,06                          | 0,08                                  |
|                                | 70,0                            |                       |                               |                                       |
|                                | 70,0                            |                       |                               |                                       |

Ambas as amostras, quando comparadas às suas legislações, apresentaram valores na faixa aceitável, sendo que ambos os combustíveis devem possuir um valor mínimo de 38 °C para seus pontos de fulgor.

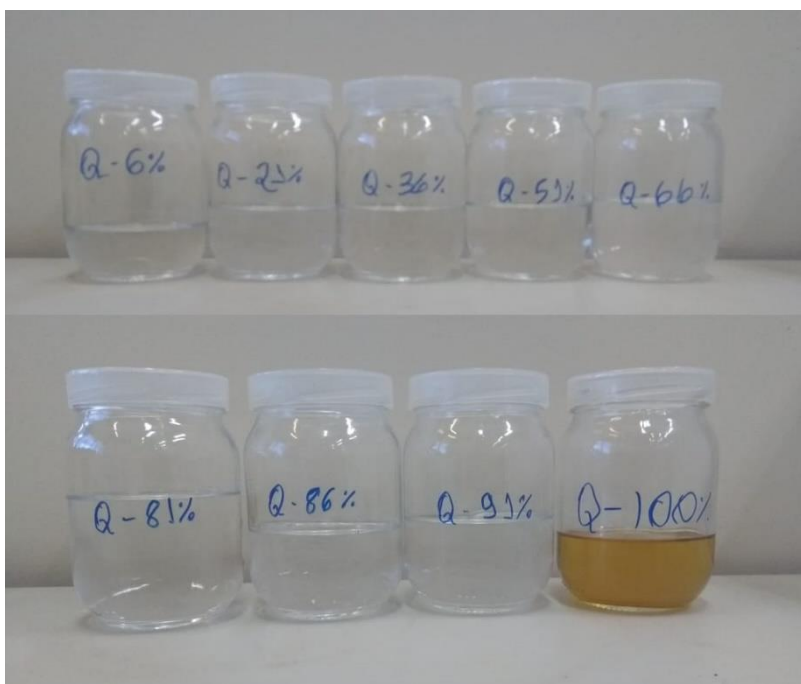
#### 6.1.2. Caracterização dos cortes

Uma vez obtidos os cortes extraídos durante a destilação nas plantas MINIDIST da GECIL para o levantamento das curvas PEV, foram caracterizados a densidade, viscosidade e ponto de fulgor de cada um destes cortes, com igualdade ao método utilizado para a caracterização da matéria-prima dos dois óleos trabalhados nesta dissertação. Foram utilizados os cortes obtidos durante a primeira das destilações realizadas nas plantas MINIDIST.

### 6.1.2.1. Querosene

Posteriormente à destilação nas plantas MINIDIST da GECIL, os cortes obtidos do querosene (Figura 26) foram separados, armazenados e propriamente identificados em frascos para amostras.

**Figura 26:** Amostras dos cortes de querosene destilados nas plantas MINIDIST da GECIL.



Estes cortes foram analisados em laboratório nos mesmos equipamentos utilizados para a caracterização da matéria-prima, em triplicata, com os valores de seus desvios e média calculados.

#### a) Densidade

Os valores obtidos durante a análise da densidade dos cortes são apresentados pela Tabela 12. Onde o valor de porcentagem embaixo da amostra indica a porcentagem de volume na qual o corte foi extraído e a amostra intitulada como “resíduo” se refere ao óleo final restante dentro do *boiler* ao final da destilação (Q-100% na Figura 26).

**Tabela 12:** Valores de densidade para os cortes do querosene de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 15 °C.

| Amostra                        | Densidade<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] | Grau API |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------|
| C1 (6%v)<br>(167,3 - 186,9°C)  | 0,7751<br>0,7752<br>0,7756        | 15,01               | 0,7753                        | 0,0003                                | 0,0341                        | 51,01    |
| C2 (21%v)<br>(186,9 - 195,7°C) | 0,7800<br>0,7801<br>0,7800        | 15,01               | 0,7800                        | 0,0001                                | 0,0074                        | 49,90    |
| C3 (36%v)<br>(195,7 - 203,9°C) | 0,7847<br>0,7847<br>0,7847        | 15,01               | 0,7847                        | 0,0000                                | 0,0000                        | 48,82    |
| C4 (51%v)<br>(203,9 - 212,1°C) | 0,7927<br>0,7927<br>0,7929        | 15,01               | 0,7928                        | 0,0001                                | 0,0146                        | 46,99    |
| C5 (66%v)<br>(212,1 - 222,4°C) | 0,7974<br>0,7974<br>0,7974        | 15,01               | 0,7974                        | 0,0000                                | 0,0000                        | 45,95    |
| C6 (81%v)<br>(222,4 - 233,4°C) | 0,7998<br>0,7999<br>0,7999        | 15,01               | 0,7999                        | 0,0001                                | 0,0072                        | 45,40    |
| C7 (86%v)<br>(233,4 - 236,6°C) | 0,7973<br>0,7973<br>0,7973        | 15,01               | 0,7973                        | 0,0000                                | 0,0000                        | 45,97    |
| C8 (91%v)<br>(236,6 - 241,5°C) | 0,7985<br>0,7985<br>0,7985        | 15,01               | 0,7985                        | 0,0000                                | 0,0000                        | 45,71    |
| RESÍDUO<br>(>241,5°C)          | 0,8001<br>0,8000<br>0,8001        | 15,01               | 0,8001                        | 0,0001                                | 0,0072                        | 45,36    |

Há um aumento nos valores da densidade de acordo com o aumento da porcentagem de volume extraída na destilação e, conseqüentemente, com o aumento do ponto de ebulição de cada amostra. Além disto, o grau API tende a diminuir com o aumento dos pontos de ebulição, o que é indicativo de que, quanto maior o ponto de ebulição, mais pesado seria a classificação do corte. Este aumento gradativo das propriedades também mostra a eficiência da metodologia de separação das ASTMs utilizadas para a destilação destes combustíveis.

## b) Viscosidade

Igualmente, foram medidas ambas as viscosidades (dinâmica e cinemática) para os cortes de querosene no viscosímetro Stabinger SVM 3000. Os resultados referentes à viscosidade dinâmica são retratados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Valores de viscosidade dinâmica para os cortes de querosene de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C.

| Amostra                        | Viscosidade Dinâmica<br>[mPa.s] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[mPa.s] | Desvio Padrão<br>[mPa.s] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|------------------|--------------------------|-------------------------------|
| C1 (6%v)<br>(167,3 - 186,9°C)  | 0,91809<br>0,91807<br>0,91814   | 40,0                | 0,91810          | 0,00004                  | 0,00393                       |
| C2 (21%v)<br>(186,9 - 195,7°C) | 0,97723<br>0,97725<br>0,97709   | 40,0                | 0,97719          | 0,00009                  | 0,00892                       |
| C3 (36%v)<br>(195,7 - 203,9°C) | 1,0534<br>1,0560<br>1,0563      | 40,0                | 1,0552           | 0,0016                   | 0,1511                        |
| C4 (51%v)<br>(203,9 - 212,1°C) | 1,1417<br>1,1447<br>1,1446      | 40,0                | 1,1437           | 0,0017                   | 0,1490                        |
| C5 (66%v)<br>(212,1 - 222,4°C) | 1,2677<br>1,2683<br>1,2681      | 40,0                | 1,2680           | 0,0003                   | 0,0241                        |
| C6 (81%v)<br>(222,4 - 233,4°C) | 1,4167<br>1,4238<br>1,4236      | 40,0                | 1,4214           | 0,0040                   | 0,2844                        |
| C7 (86%v)<br>(233,4 - 236,6°C) | 1,4928<br>1,4964<br>1,4961      | 40,0                | 1,4951           | 0,0020                   | 0,1336                        |
| C8 (91%v)<br>(236,6 - 241,5°C) | 1,5554<br>1,5589<br>1,5583      | 40,0                | 1,5575           | 0,0019                   | 0,1202                        |
| RESÍDUO<br>(>241,5°C)          | 1,7693<br>1,7800<br>1,7789      | 40,0                | 1,7761           | 0,0059                   | 0,3314                        |

Os desvios indicam a confiabilidade das leituras realizadas no equipamento e, analogamente aos dados analisados para a densidade, é possível observar um aumento

gradativo na viscosidade dinâmica em relação ao volume extraído e ao ponto de ebulição de cada corte.

Durante a mesma análise no viscosímetro Stabinger SVM 3000, foram obtidos os valores de viscosidade cinemática (Tabela 14), que também apresentam o mesmo aumento gradual de valor em relação ao ponto de ebulição de cada corte.

**Tabela 14:** Valores de viscosidade cinemática para os cortes de querosene de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C.

| Amostra                        | Viscosidade Cinemática<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Desvio Padrão<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|--------------------------------|--|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| C1 (6%v)<br>(167,3 - 186,9°C)  | 1,21240  | 40,0                | 1,21260                       | 0,00026                               | 0,02182                       |
|                                | 1,21250  |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,21290  |                     |                               |                                       |                               |
| C2 (21%v)<br>(186,9 - 195,7°C) | 1,2819   | 40,0                | 1,2819                        | 0,0001                                | 0,0078                        |
|                                | 1,2820   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,2818   |                     |                               |                                       |                               |
| C3 (36%v)<br>(195,7 - 203,9°C) | 1,3729   | 40,0                | 1,3752                        | 0,0020                                | 0,1477                        |
|                                | 1,3762   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,3766   |                     |                               |                                       |                               |
| C4 (51%v)<br>(203,9 - 212,1°C) | 1,4725   | 40,0                | 1,4750                        | 0,0021                                | 0,1453                        |
|                                | 1,4763   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,4761   |                     |                               |                                       |                               |
| C5 (66%v)<br>(212,1 - 222,4°C) | 1,6256   | 40,0                | 1,6260                        | 0,0004                                | 0,0249                        |
|                                | 1,6264   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,6261   |                     |                               |                                       |                               |
| C6 (81%v)<br>(222,4 - 233,4°C) | 1,8103   | 40,0                | 1,8163                        | 0,0052                                | 0,2877                        |
|                                | 1,8194   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,8193   |                     |                               |                                       |                               |
| C7 (86%v)<br>(233,4 - 236,6°C) | 1,9133   | 40,0                | 1,9163                        | 0,0026                                | 0,1343                        |
|                                | 1,9179   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,9176   |                     |                               |                                       |                               |
| C8 (91%v)<br>(236,6 - 241,5°C) | 1,9900   | 40,0                | 1,9927                        | 0,0023                                | 0,1169                        |
|                                | 1,9943   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 1,9937   |                     |                               |                                       |                               |
| RESÍDUO<br>(>241,5°C)          | 2,2520   | 40,0                | 2,2606                        | 0,0074                                | 0,3294                        |
|                                | 2,2655   |                     |                               |                                       |                               |
|                                | 2,2642   |                     |                               |                                       |                               |

c) Ponto de fulgor

Além dos valores de densidade e viscosidade, foram obtidos valores do ponto de fulgor de cada um dos cortes (Tabela 15), que seguem a mesma relação com o aumento conforme a porcentagem de volume destilado.

Para o ponto de fulgor, as leituras foram realizadas em duplicata pois o aparelho analisador demanda uma quantidade de 100 a 150 mL de amostra para a leitura e, considerando que cortes de 5% de volume destilado coletam apenas um volume de 250 mL por destilação de uma carga de 5 L, foi necessário utilizar parte desse volume para a análise das misturas.

**Tabela 15:** Valores de ponto de fulgor para os cortes de querosene de acordo com o analisador automático da ISL, modelo FP56 5G2.

| Amostra                        | Ponto de Fulgor<br>[°C] | Média<br>[°C] | Desvio Padrão<br>[°C] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|--------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|
| C1 (6%v)<br>(167,3 - 186,9°C)  | 52,0<br>53,0            | 52,5          | 0,7                   | 1,35                          |
| C2 (21%v)<br>(186,9 - 195,7°C) | 56,0<br>55,6            | 55,8          | 0,3                   | 0,51                          |
| C3 (36%v)<br>(195,7 - 203,9°C) | 66,5<br>66,7            | 66,6          | 0,1                   | 0,21                          |
| C4 (51%v)<br>(203,9 - 212,1°C) | 67,0<br>67,2            | 67,1          | 0,1                   | 0,21                          |
| C5 (66%v)<br>(212,1 - 222,4°C) | 79,8<br>80,1            | 80,0          | 0,2                   | 0,27                          |
| C6 (81%v)<br>(222,4 - 233,4°C) | 91,0<br>91,2            | 91,1          | 0,1                   | 0,16                          |
| C7 (86%v)<br>(233,4 - 236,6°C) | 99,5<br>98,9            | 99,2          | 0,4                   | 0,43                          |
| C8 (91%v)<br>(236,6 - 241,5°C) | 102,0<br>101,0          | 101,5         | 0,7                   | 0,70                          |
| RESÍDUO<br>(>241,5°C)          | 111,2<br>111,0          | 111,1         | 0,1                   | 0,13                          |



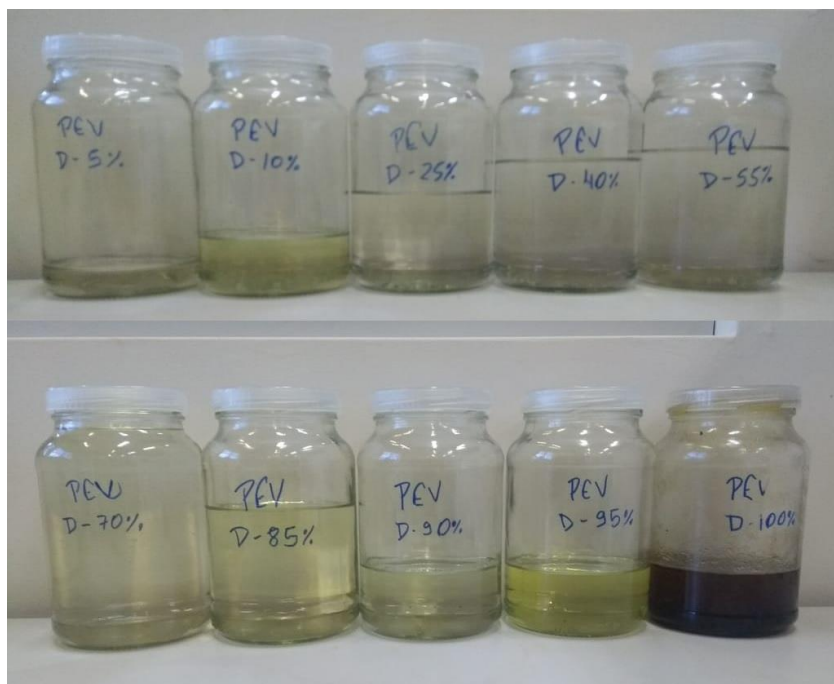
Os valores obtidos de ponto de fulgor aumenta de acordo com o peso de cada um dos cortes, assim como as outras propriedades, mostrando que, quanto mais pesado o óleo ou corte, maior seu ponto de ebulição e, conseqüentemente, maior será também seu ponto de fulgor.

Para todas as propriedades analisadas, foram obtidos valores aceitáveis de desvio padrão, garantindo a confiabilidade das leituras e equipamentos utilizados. Além disto, os resultados das análises variam em torno do valor obtido para o querosene original carregado nas plantas, o que aponta para um resultado coerente.

#### 6.1.2.2. Diesel S10

De acordo com a metodologia de amostragem, os cortes obtidos do diesel S10 (Figura 27) foram separados, armazenados e propriamente identificados em frascos para amostras para que pudessem ter suas propriedades analisadas.

**Figura 27:** Amostras dos cortes de diesel S10 destilados nas plantas MINIDIST da GECIL.



As análises de laboratório foram realizadas de modo análogo às realizadas para a matéria-prima e para o querosene, também em triplicata e com o cálculo de seus desvios.

### a) Densidade

Para a densidade, foram obtidos valores a 15°C (Tabela 16) para os cortes denominados de acordo com a Tabela 3. Igualmente para o querosene, a linha designada ao “resíduo” se refere ao óleo restante no *boiler* da planta de destilação a vácuo, que foi analisado para classificação correta do resíduo. E a porcentagem abaixo do nome da amostra indica em qual porcentagem as faixas de porcentagem de volume em qual cada corte foi retirado.

Como observado para o querosene, é possível identificar que a densidade é diretamente proporcional ao aumento do ponto de ebulição e à temperatura atmosférica equivalente dos cortes obtidos. Conseqüentemente, o grau API dos cortes tem a mesma tendência de diminuição, indicando um corte mais pesado quanto maior seu ponto de ebulição.

**Tabela 16:** Valores de densidade para os cortes do diesel S10 de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 15 °C.

| Amostra                        | Densidade<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] | Grau API |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------|
| C1 (5%v)<br>(114,6 - 157,3°C)  | 0,7642                            | 15,01               | 0,7642                        | 0,0001                                | 0,0076                        | 53,65    |
|                                | 0,7643                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,7642                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C2 (10%v)<br>(157,3 - 188,1°C) | 0,7973                            | 15,01               | 0,7974                        | 0,0001                                | 0,0072                        | 45,96    |
|                                | 0,7974                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,7974                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C3 (25%v)<br>(188,1 - 232,8°C) | 0,8305                            | 15,01               | 0,8305                        | 0,0001                                | 0,0070                        | 38,89    |
|                                | 0,8304                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8305                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C4 (40%v)<br>(232,8 - 260,1°C) | 0,8435                            | 15,01               | 0,8436                        | 0,0002                                | 0,0181                        | 36,23    |
|                                | 0,8438                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8436                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C5 (55%v)<br>(260,1 - 285,5°C) | 0,8512                            | 15,01               | 0,8512                        | 0,0000                                | 0,0000                        | 34,74    |
|                                | 0,8512                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8512                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C6 (70%v)<br>(285,5 - 312,8°C) | 0,8558                            | 15,01               | 0,8558                        | 0,0001                                | 0,0067                        | 33,84    |
|                                | 0,8558                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8559                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C7 (85%v)<br>(312,8 - 347,2°C) | 0,8609                            | 15,01               | 0,8610                        | 0,0001                                | 0,0067                        | 32,85    |
|                                | 0,8610                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8610                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C8 (90%v)<br>(347,2 - 353,8°C) | 0,8747                            | 15,01               | 0,8747                        | 0,0000                                | 0,0000                        | 30,27    |
|                                | 0,8747                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8747                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| C9 (95%v)<br>(353,8 - 363,8°C) | 0,8759                            | 15,01               | 0,8760                        | 0,0001                                | 0,0114                        | 30,03    |
|                                | 0,8761                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8760                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
| Resíduo<br>(>363,8°C)          | 0,8766                            | 15,01               | 0,8765                        | 0,0006                                | 0,0688                        | 29,93    |
|                                | 0,8759                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |
|                                | 0,8771                            | 15,01               |                               |                                       |                               |          |

#### b) Viscosidade

As viscosidades dinâmica e cinemática obtidas pelo viscosímetro Stabinger SVM 3000 para o diesel S10 são apontados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

**Tabela 17:** Valores de viscosidade dinâmica para os cortes de diesel S10 de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C.

| Amostra                        | Viscosidade Dinâmica [mPa.s] | Temperatura [°C] | Média [mPa.s] | Desvio Padrão [mPa.s] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|--------------------------------|------------------------------|------------------|---------------|-----------------------|----------------------------|
| C1 (5%v)<br>(114,6 - 157,3°C)  | 0,61083                      | 40,0             | 0,61096       | 0,00015               | 0,02396                    |
|                                | 0,61112                      | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 0,61094                      | 40,0             |               |                       |                            |
| C2 (10%v)<br>(157,3 - 188,1°C) | 0,81726                      | 40,0             | 0,81795       | 0,00079               | 0,09631                    |
|                                | 0,81881                      | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 0,81779                      | 40,0             |               |                       |                            |
| C3 (25%v)<br>(188,1 - 232,8°C) | 1,2583                       | 40,0             | 1,2604        | 0,0019                | 0,1474                     |
|                                | 1,2619                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 1,2609                       | 40,0             |               |                       |                            |
| C4 (40%v)<br>(232,8 - 260,1°C) | 1,8423                       | 40,0             | 1,8420        | 0,0004                | 0,0196                     |
|                                | 1,8416                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 1,8421                       | 40,0             |               |                       |                            |
| C5 (55%v)<br>(260,1 - 285,5°C) | 2,5585                       | 40,0             | 2,5564        | 0,0036                | 0,1389                     |
|                                | 2,5584                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 2,5523                       | 40,0             |               |                       |                            |
| C6 (70%v)<br>(285,5 - 312,8°C) | 3,7409                       | 40,0             | 3,7595        | 0,0161                | 0,4289                     |
|                                | 3,7681                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 3,7695                       | 40,0             |               |                       |                            |
| C7 (85%v)<br>(312,8 - 347,2°C) | 4,7806                       | 40,0             | 4,7802        | 0,0045                | 0,0933                     |
|                                | 4,7845                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 4,7756                       | 40,0             |               |                       |                            |
| C8 (90%v)<br>(347,2 - 353,8°C) | 4,3366                       | 40,0             | 4,3400        | 0,0037                | 0,0861                     |
|                                | 4,3394                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 4,3440                       | 40,0             |               |                       |                            |
| C9 (95%v)<br>(353,8 - 363,8°C) | 4,6706                       | 40,0             | 4,6699        | 0,0025                | 0,0540                     |
|                                | 4,6720                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 4,6671                       | 40,0             |               |                       |                            |
| Resíduo<br>(>363,8°C)          | 16,597                       | 40,0             | 16,626        | 0,038                 | 0,228                      |
|                                | 16,669                       | 40,0             |               |                       |                            |
|                                | 16,612                       | 40,0             |               |                       |                            |

A consistência dos resultados das análises é exibida nos valores obtidos dos desvios para cada um dos cortes e é nítido o aumento dos valores obtidos em relação ao aumento da temperatura de ebulição, como nos outros casos. Porém, devido à faixa de temperatura do diesel S10 mais abrangente do que o querosene, a discrepância entre o valor do primeiro corte e o último também é maior.

**Tabela 18:** Valores de viscosidade cinemática para os cortes de diesel S10 de acordo com o viscosímetro Stabinger SVM 3000 a 40 °C.

| Amostra                        | Viscosidade Cinemática<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Temperatura<br>[°C] | Média<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Desvio Padrão<br>[mm <sup>2</sup> /s] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|--------------------------------|--|---------------------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| C1 (5%v)<br>(114,6 - 157,3°C)  | 0,82091  | 40,0                | 0,82071                       | 0,00018                               | 0,02146                       |
|                                | 0,82057  | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 0,82066  | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C2 (10%v)<br>(157,3 - 188,1°C) | 1,0516   | 40,0                | 1,0507                        | 0,0010                                | 0,0966                        |
|                                | 1,0496   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 1,0509   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C3 (25%v)<br>(188,1 - 232,8°C) | 1,5522   | 40,0                | 1,5515                        | 0,0023                                | 0,1476                        |
|                                | 1,5533   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 1,5489   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C4 (40%v)<br>(232,8 - 260,1°C) | 2,1814   | 40,0                | 2,1468                        | 0,0299                                | 1,3946                        |
|                                | 2,1291   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 2,1300   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C5 (55%v)<br>(260,1 - 285,5°C) | 3,0239   | 40,0                | 3,0528                        | 0,0250                                | 0,8189                        |
|                                | 3,0671   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 3,0673   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C6 (70%v)<br>(285,5 - 312,8°C) | 4,4901   | 40,0                | 4,4782                        | 0,0190                                | 0,4246                        |
|                                | 4,4883   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 4,4563   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C7 (85%v)<br>(312,8 - 347,2°C) | 5,6623   | 40,0                | 5,6611                        | 0,0054                                | 0,0946                        |
|                                | 5,6657   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 5,6552   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C8 (90%v)<br>(347,2 - 353,8°C) | 5,0669   | 40,0                | 5,0628                        | 0,0042                                | 0,0830                        |
|                                | 5,0585   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 5,0630   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| C9 (95%v)<br>(353,8 - 363,8°C) | 5,4472   | 40,0                | 5,4453                        | 0,0034                                | 0,0626                        |
|                                | 5,4474   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 5,4414   | 40,0                |                               |                                       |                               |
| Resíduo<br>(>363,8°C)          | 19,384   | 40,0                | 19,406                        | 0,049                                 | 0,250                         |
|                                | 19,462   | 40,0                |                               |                                       |                               |
|                                | 19,373   | 40,0                |                               |                                       |                               |

c) Ponto de fulgor

No caso do ponto de fulgor para o diesel (Tabela 19), foram obtidos valores apenas para os quatro primeiros cortes (5, 10, 25 e 40% de volume destilado) pois o analisador automático da ISL, modelo FP56 5G2, possui um máximo de leitura por

segurança de 115 °C, impossibilitando a leitura com absoluta segurança de valores mais elevados.

**Tabela 19:** Valores de ponto de fulgor para os cortes de diesel S10 de acordo com o analisador automático da ISL, modelo FP56 5G2.

| Amostra                        | Ponto de Fulgor<br>[°C] | Média<br>[°C] | Desvio Padrão<br>[°C] | Desvio Padrão Relativo<br>[%] |
|--------------------------------|-------------------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|
| C1 (5%v)<br>(114,6 - 157,3°C)  | 26,0<br>26,2            | 26,1          | 0,1                   | 0,54                          |
| C2 (10%v)<br>(157,3 - 188,1°C) | 45,5<br>45,1            | 45,3          | 0,3                   | 0,62                          |
| C3 (25%v)<br>(188,1 - 232,8°C) | 71,0<br>71,0            | 71,0          | 0,0                   | 0,00                          |
| C4 (40%v)<br>(232,8 - 260,1°C) | 106,0<br>105,0          | 105,5         | 0,7                   | 0,67                          |

Ainda assim, os valores dos desvios se mostram aceitáveis e o perfil de aumento em relação ao ponto de ebulição é evidente.

Quando comparados os valores obtidos com os da caracterização do diesel S10, é pertinente afirmar que os valores são coerentes, pois apresentam resultados que variam em torno do valor encontrado na análise da matéria-prima.

### 6.1.3. Caracterização das misturas

Depois de realizada a caracterização do querosene e diesel comercial, bem como o levantamento das curvas PEV através das plantas MINIDIST e da simulação *SimDis-HT*, foram separados cortes obtidos de cada um dos óleos, com a intenção de realizar uma mistura ternária entre estas frações coletadas.

Desta forma, é possível avaliar a influência das frações mais leves e mais pesadas na densidade, viscosidade e ponto de fulgor, bem como determinar correlações precisas para a previsão destas propriedades.

Para garantir uma variação significativa entre os valores das propriedades de cada um dos cortes, foram selecionados um corte da faixa leve (coletado no começo da

destilação), um corte da faixa central e um corte da faixa pesada (coletado no final da destilação) da curva PEV. Os cortes escolhidos são apresentados, para o querosene e diesel comercial, na Tabela 20 com os valores de faixa de temperatura de coleta obtidos após a realização da destilação.

**Tabela 20:** Cortes escolhidos para as misturas ternárias e suas faixas de temperatura em que foram extraídos.

| <b>Corte Selecionado*</b> | <b>Faixa de Temperatura</b> |
|---------------------------|-----------------------------|
| <b>Querosene</b>          |                             |
| C2                        | 186,9 - 195,7 °C            |
| C5                        | 212,1 - 222,4 °C            |
| C8                        | 236,6 - 241,5 °C            |
| <b>Diesel</b>             |                             |
| C3                        | 188,1 - 232,8 °C            |
| C5                        | 260,1 - 285,5 °C            |
| C7                        | 312,8 - 347,2 °C            |

\* : números dos cortes referentes à Tabela 4.

Foram, então, realizadas misturas entre os cortes de cada óleo, gerando sete soluções além dos três cortes base para o querosene (Tabela 21) e diesel (Tabela 22) comercial.

**Tabela 21:** Listagem das misturas realizadas com querosene comercial.

| <b>QUEROSENE</b> |                        |                        |                        |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Mistura</b>   | <b>Volume do Corte</b> | <b>Volume do Corte</b> | <b>Volume do Corte</b> |
|                  | <b>2 [%]</b>           | <b>5 [%]</b>           | <b>8 [%]</b>           |
| <b>C2</b>        | 100,0                  | 0,0                    | 0,0                    |
| <b>C5</b>        | 0,0                    | 100,0                  | 0,0                    |
| <b>C8</b>        | 0,0                    | 0,0                    | 100,0                  |
| <b>MQ1</b>       | 50,0                   | 50,0                   | 0,0                    |
| <b>MQ2</b>       | 50,0                   | 0,0                    | 50,0                   |
| <b>MQ3</b>       | 0,0                    | 50,0                   | 50,0                   |
| <b>MQ4</b>       | 66,7                   | 16,7                   | 16,7                   |
| <b>MQ5</b>       | 16,7                   | 66,7                   | 16,7                   |
| <b>MQ6</b>       | 16,7                   | 16,7                   | 66,7                   |
| <b>MQ7</b>       | 33,3                   | 33,3                   | 33,3                   |

**Tabela 22:** Listagem das misturas realizadas com diesel comercial.

| <b>DIESEL</b>  |                        |                        |                        |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Mistura</b> | <b>Volume do Corte</b> | <b>Volume do Corte</b> | <b>Volume do Corte</b> |
|                | <b>3 [%]</b>           | <b>5 [%]</b>           | <b>7 [%]</b>           |
| <b>C3</b>      | 100,0                  | 0,0                    | 0,0                    |
| <b>C5</b>      | 0,0                    | 100,0                  | 0,0                    |
| <b>C7</b>      | 0,0                    | 0,0                    | 100,0                  |
| <b>MD1</b>     | 50,0                   | 50,0                   | 0,0                    |
| <b>MD2</b>     | 50,0                   | 0,0                    | 50,0                   |
| <b>MD3</b>     | 0,0                    | 50,0                   | 50,0                   |
| <b>MD4</b>     | 66,7                   | 16,7                   | 16,7                   |
| <b>MD5</b>     | 16,7                   | 66,7                   | 16,7                   |
| <b>MD6</b>     | 16,7                   | 16,7                   | 66,7                   |
| <b>MD7</b>     | 33,3                   | 33,3                   | 33,3                   |

Estas soluções foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, dentro de um laboratório químico com temperatura constante e controlada, utilizando pipetas volumétricas e graduadas para garantir a precisão da dosagem de cada um dos cortes.

Em seguida, foram medidos valores de densidade (a 15 °C), viscosidade dinâmica e cinemática (a 40 °C) e ponto de fulgor de cada uma das misturas.

Para as misturas com querosene, os valores obtidos nas análises de densidade, viscosidades e ponto de fulgor são apresentados na Tabela 23. Estes valores apresentados nas colunas de resultados são os valores finais das médias das triplicatas realizadas para os ensaios de densidade e viscosidade, e duplicatas para o ponto de fulgor.



**Tabela 23:** Valores das propriedades das misturas entre os cortes de querosene.

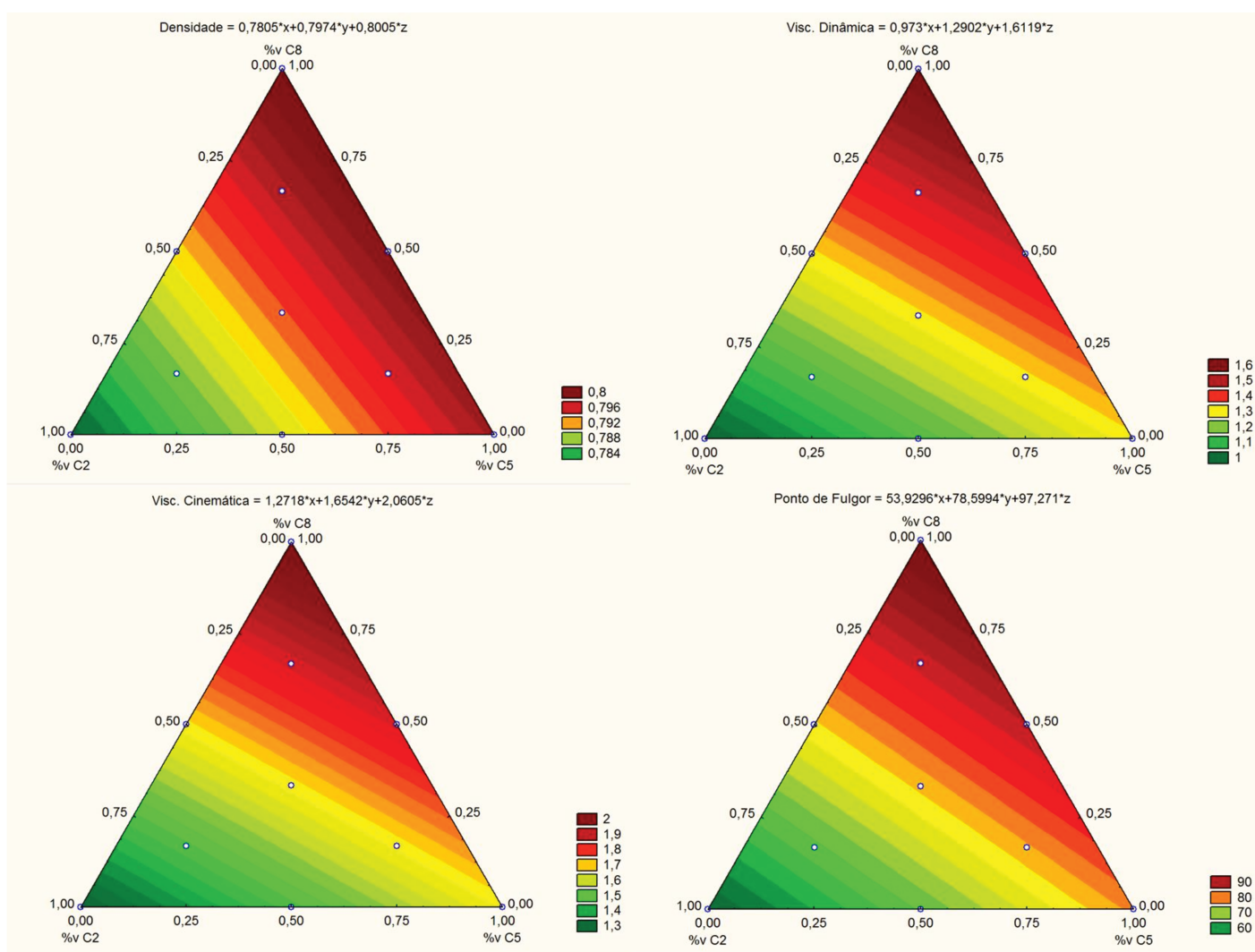
| Mistura    | Volume do Corte<br>2 [%] | Volume do Corte<br>5 [%] | Volume do Corte<br>8 [%] | Densidade <sup>1</sup><br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Visc. Dinâmica <sup>2</sup><br>[mPa/s] | Visc. Cinemática <sup>2</sup><br>[mm <sup>2</sup> /s] | Ponto de Fulgor<br>[°C] |
|------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--|--|---|-------------------------|
| <b>C2</b>  | 100,0                    | 0,0                      | 0,0                      | 0,7800   | 0,9772                                 | 1,2819  | 56,0                    |
| <b>C5</b>  | 0,0                      | 100,0                    | 0,0                      | 0,7974   | 1,2680                                 | 1,6260  | 80,0                    |
| <b>C8</b>  | 0,0                      | 0,0                      | 100,0                    | 0,7985   | 1,5575                                 | 1,9927  | 101,0                   |
| <b>MQ1</b> | 50,0                     | 50,0                     | 0,0                      | 0,7887   | 1,1191                                 | 1,4515  | 65,0                    |
| <b>MQ2</b> | 50,0                     | 0,0                      | 50,0                     | 0,7914   | 1,2844                                 | 1,6598  | 75,0                    |
| <b>MQ3</b> | 0,0                      | 50,0                     | 50,0                     | 0,8001   | 1,5162                                 | 1,9375  | 86,0                    |
| <b>MQ4</b> | 66,7                     | 16,7                     | 16,7                     | 0,7866   | 1,1355                                 | 1,4567  | 64,0                    |
| <b>MQ5</b> | 16,7                     | 66,7                     | 16,7                     | 0,7936   | 1,2734                                 | 1,6376  | 79,0                    |
| <b>MQ6</b> | 16,7                     | 16,7                     | 66,7                     | 0,7982   | 1,4947                                 | 1,9147  | 83,0                    |
| <b>MQ7</b> | 33,3                     | 33,3                     | 33,3                     | 0,7935   | 1,2903                                 | 1,6631  | 77,0                    |

<sup>1</sup>: dados à temperatura de 15 °C;

<sup>2</sup>: dados à temperatura de 40 °C;

É possível visualizar melhor o comportamento das propriedades em relação à concentração de cada um dos cortes através dos gráficos de misturas ternárias apresentados na Figura 28, que apresenta o comportamento da densidade, ambas as viscosidades e o ponto de fulgor em relação à concentração (%) de cada um dos cortes utilizados. Estes gráficos foram gerados utilizando os dados obtidos pelas análises e utilizando o *software* TIBCO Statistica® para gerar os gráficos ternários como superfícies de resposta.

**Figura 28:** Gráficos de mistura ternária para a densidade, viscosidade dinâmica e cinemática e ponto de fulgor do querosene.



É notável que, quanto mais pesado o corte, maior sua influência para valores altos das propriedades. Da mesma forma, quanto mais leve, menores serão os valores das suas propriedades.

Ou seja, o valor máximo possível de ser obtido para as três propriedades utilizando estes cortes é o valor do corte 8 puro. E o valor mínimo possível é o valor do corte 2 puro.

Para as propriedades das misturas com os cortes de diesel S10, alguns valores do ponto de fulgor das misturas mais pesadas ultrapassaram o valor limite do *range* do analisador automático da ISL. Por esse motivo, não foi possível realizar a leitura de algumas das misturas realizadas. Entretanto, como há maior influência dos pontos de fulgor das frações mais leves quando misturadas, os valores das misturas que contém C5 e C7 do diesel tiveram valores dentro do *range* do equipamento. Ainda assim, a realização de leituras em outro equipamento específico para óleos mais pesados deve ser implementada para obter os valores maiores de forma segura.

Os valores apresentados na Tabela 24 são os valores das médias das triplicatas para a densidade e viscosidades e das duplicatas para o ponto de fulgor.

Uma melhor ilustração do comportamento das propriedades em relação às porcentagens de volume de cada um dos cortes utilizados é apresentada pela Figura 29, nos gráficos de mistura ternária para as propriedades das misturas de diesel S10.

**Tabela 24:** Valores das propriedades das misturas entre os cortes de diesel.

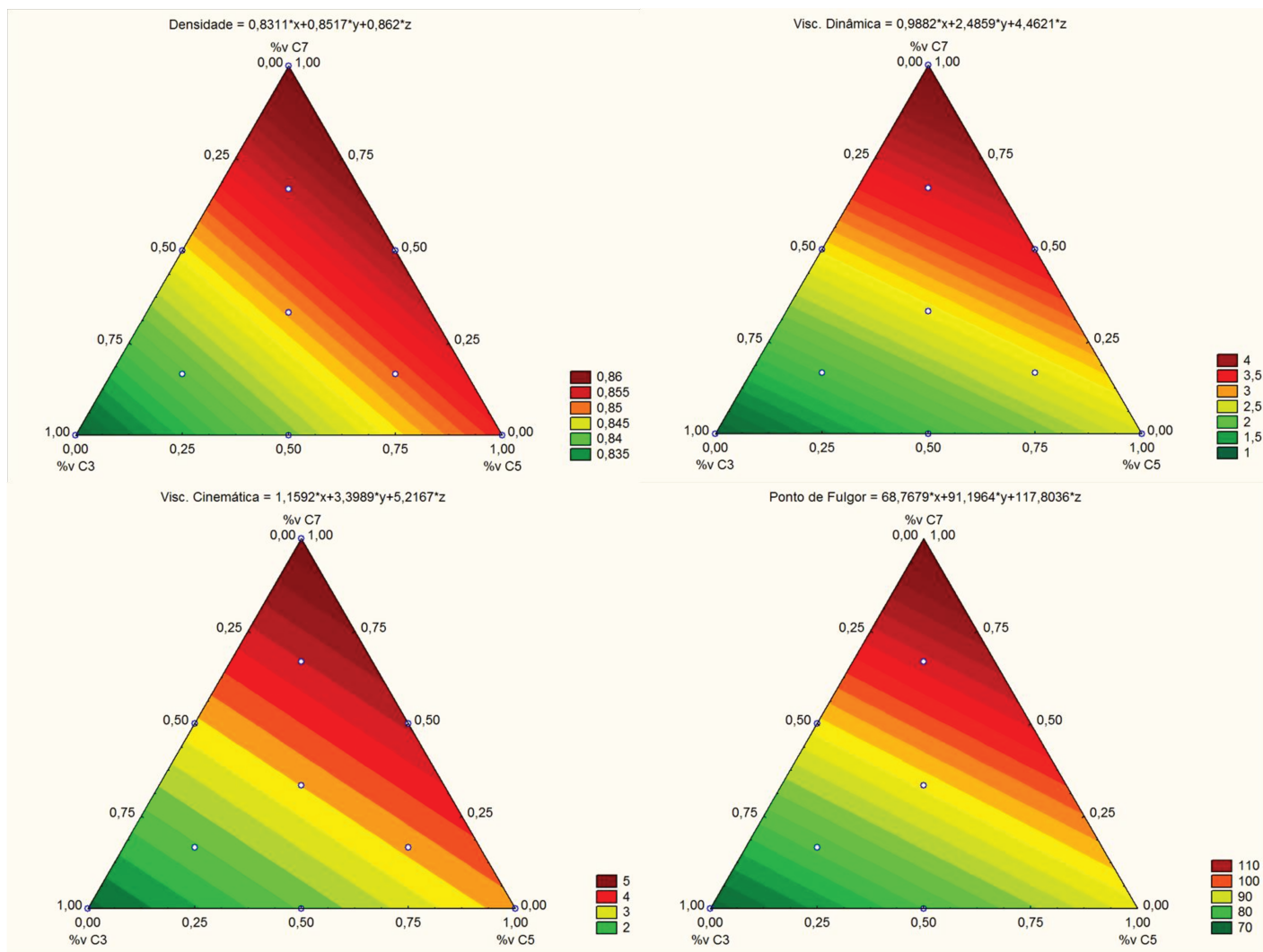
| Mistura | Volume do Corte 3 [%] | Volume do Corte 5 [%] | Volume do Corte 7 [%] | Densidade <sup>1</sup><br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Visc. Dinâmica <sup>2</sup><br>[mPa/s] | Visc. Cinemática <sup>2</sup><br>[mm <sup>2</sup> /s] | Ponto de Fulgor<br>[°C] |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|--|---|-------------------------|
| C3      | 100,0                 | 0,0                   | 0,0                   | 0,8305   | 1,2604                                 | 1,5515  | 71,0                    |
| C5      | 0,0                   | 100,0                 | 0,0                   | 0,8512   | 2,5464                                 | 3,0528  | *                       |
| C7      | 0,0                   | 0,0                   | 100,0                 | 0,8610   | 4,7802                                 | 5,6611  | *                       |
| MD1     | 50,0                  | 50,0                  | 0,0                   | 0,8413   | 1,7334                                 | 2,1054  | 81,0                    |
| MD2     | 50,0                  | 0,0                   | 50,0                  | 0,8469   | 2,2785                                 | 2,7327  | 90,5                    |
| MD3     | 0,0                   | 50,0                  | 50,0                  | 0,8573   | 3,4836                                 | 4,1506  | *                       |
| MD4     | 66,7                  | 16,7                  | 16,7                  | 0,8401   | 1,7201                                 | 2,0923  | 79,0                    |
| MD5     | 16,7                  | 66,7                  | 16,7                  | 0,8502   | 2,4362                                 | 2,9273  | 101,0                   |
| MD6     | 16,7                  | 16,7                  | 66,7                  | 0,8559   | 3,3519                                 | 4,0005  | 109,0                   |
| MD7     | 33,3                  | 33,3                  | 33,3                  | 0,8486   | 2,8632                                 | 2,8450  | 90,0                    |

<sup>1</sup> : dados à temperatura de 15 °C;

<sup>2</sup> : dados à temperatura de 40 °C;

\* : valores fora do *range* de leitura do analisador.

**Figura 29:** Gráficos de mistura ternária para a densidade, viscosidade dinâmica e cinemática e ponto de fulgor do diesel S10.



Assim como o querosene, os valores tendem a aumentar conforme a porcentagem do corte mais pesado aumenta, e a diminuir de acordo com a porcentagem do corte mais leve. De forma que o máximo valor possível da propriedade a ser obtida é o valor do corte 7 e, o mínimo do corte 3.

## 6.2. Destilação Simulada (*SimDis-HT*)

Nesta seção, são apresentadas as análises de ponto de ebulição dos óleos utilizados nesta dissertação realizadas por destilação simulada de acordo com a ASTM D7169 através de curvas PEV, tabelas dos valores obtidos e comparações com suas respectivas resoluções da ANP.

### 6.2.1. Querosene

As análises realizadas pelo modelo *sample* do *SimDis-HT* para o querosene, normalmente utilizada para amostras de cortes ou óleos leves, é apresentada na Tabela 25. As colunas de desvio padrão e desvio padrão relativo se referem às leituras realizadas em tréplica no *SimDis-HT*.

**Tabela 25:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo *sample* no *SimDis-HT* para o querosene.

| Massa [%] | Ponto de Ebulição [°C] | P <sub>E</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|-----------|------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| I.B.P.    | 166,7                  | 164,3                     | 4,16               | 2,53                       |
|           | 159,5                  |                           |                    |                            |
|           | 166,7                  |                           |                    |                            |
| 10,0      | 185,0                  | 184,9                     | 0,23               | 0,12                       |
|           | 184,6                  |                           |                    |                            |
|           | 185,0                  |                           |                    |                            |
| 20,0      | 193,8                  | 193,7                     | 0,23               | 0,12                       |
|           | 193,4                  |                           |                    |                            |
|           | 193,8                  |                           |                    |                            |
| 30,0      | 198,1                  | 198,1                     | 0,20               | 0,10                       |
|           | 197,9                  |                           |                    |                            |
|           | 198,3                  |                           |                    |                            |
| 40,0      | 206,4                  | 206,3                     | 0,12               | 0,06                       |
|           | 206,2                  |                           |                    |                            |
|           | 206,4                  |                           |                    |                            |
| 50,0      | 213,8                  | 213,7                     | 0,12               | 0,05                       |
|           | 213,6                  |                           |                    |                            |
|           | 213,8                  |                           |                    |                            |
| 60,0      | 218,2                  | 218,2                     | 0,06               | 0,03                       |
|           | 218,1                  |                           |                    |                            |
|           | 218,2                  |                           |                    |                            |
| 70,0      | 226,6                  | 226,6                     | 0,06               | 0,03                       |
|           | 226,5                  |                           |                    |                            |
|           | 226,6                  |                           |                    |                            |
| 80,0      | 234,4                  | 234,3                     | 0,12               | 0,05                       |
|           | 234,2                  |                           |                    |                            |
|           | 234,4                  |                           |                    |                            |
| 90,0      | 249,7                  | 249,9                     | 0,21               | 0,08                       |
|           | 249,8                  |                           |                    |                            |
|           | 250,1                  |                           |                    |                            |
| 100,0     | 303,5                  | 304,1                     | 0,87               | 0,29                       |
|           | 305,1                  |                           |                    |                            |
|           | 303,7                  |                           |                    |                            |

Os valores mostram consistência nas leituras, desvios padrões menores do que 1,00% na grande maioria dos pontos, com exceção da determinação do ponto de ebulição inicial (I.B.P.), apresentando um valor de 2,53%, que, apesar de ser maior, ainda é bastante confiável quando comparado com os valores de um máximo de 175 °C obtidos com seu fornecedor. A coluna intitulada por T.A.E. (temperatura atmosférica equivalente) apresenta os valores transcritos dos resultados gerados pelo *software* do *SimDis-HT*.

Para o modelo *crude*, que é majoritariamente utilizado para a análise de óleos crus, os valores podem ser encontrados na Tabela 26.

**Tabela 26:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo *crude* no *SimDis-HT* para o querosene.

| Massa [%] | Ponto de Ebulição [°C] | P <sub>E</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|-----------|------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| IBP       | 165,1                  | 162,6                     | 3,11               | 1,91                       |
|           | 163,5                  |                           |                    |                            |
|           | 159,1                  |                           |                    |                            |
| 10,0      | 185,0                  | 182,1                     | 4,74               | 2,60                       |
|           | 184,6                  |                           |                    |                            |
|           | 176,6                  |                           |                    |                            |
| 20,0      | 193,8                  | 190,0                     | 6,52               | 3,43                       |
|           | 193,8                  |                           |                    |                            |
|           | 182,5                  |                           |                    |                            |
| 30,0      | 198,1                  | 194,3                     | 6,58               | 3,39                       |
|           | 198,1                  |                           |                    |                            |
|           | 186,7                  |                           |                    |                            |
| 40,0      | 206,4                  | 203,0                     | 5,95               | 2,93                       |
|           | 206,4                  |                           |                    |                            |
|           | 196,1                  |                           |                    |                            |
| 50,0      | 214,0                  | 210,1                     | 6,75               | 3,22                       |
|           | 214,0                  |                           |                    |                            |
|           | 202,3                  |                           |                    |                            |
| 60,0      | 218,4                  | 214,4                     | 6,87               | 3,20                       |
|           | 218,4                  |                           |                    |                            |
|           | 206,5                  |                           |                    |                            |
| 70,0      | 226,8                  | 223,0                     | 6,52               | 2,93                       |
|           | 226,8                  |                           |                    |                            |
|           | 215,5                  |                           |                    |                            |
| 80,0      | 234,5                  | 230,6                     | 6,75               | 2,93                       |
|           | 234,5                  |                           |                    |                            |
|           | 222,8                  |                           |                    |                            |
| 90,0      | 250,9                  | 246,8                     | 7,28               | 2,95                       |
|           | 251,1                  |                           |                    |                            |
|           | 238,4                  |                           |                    |                            |
| 100,0     | 546,0                  | 471,6                     | 111,61             | 23,66                      |
|           | 525,6                  |                           |                    |                            |
|           | 343,3                  |                           |                    |                            |

Para o segundo modelo, chamado de *crude*, as leituras já são menos precisas e seus desvios padrões variam aproximadamente de 2 a 3,5%, com exceção do último ponto que apresenta um desvio padrão de 24%. Além disto, é possível observar a influência do aumento da temperatura do método *SimDis-HT* quando comparado com a redução de pressão do MINIDIST, com o aumento gradativo dos valores de desvio. O último ponto enfatiza ainda mais esta influência, sendo que pode ocorrer a degradação dos óleos com o aumento intenso da temperatura, causando divergência nos valores observados.



Os valores obtidos para o modelo *resid*, utilizado na maioria dos casos para óleos pesados e resíduos de destilação, são encontrados na Tabela 27.

**Tabela 27:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo *resid* no *SimDis-HT* para o querosene.

| Massa [%] | Ponto de Ebulição [°C] | P <sub>E</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|-----------|------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| IBP       | 174,7                  | 174,6                     | 0,17               | 0,10                       |
|           | 174,7                  |                           |                    |                            |
|           | 174,4                  |                           |                    |                            |
| 10,0      | 186,4                  | 184,3                     | 3,44               | 1,87                       |
|           | 186,1                  |                           |                    |                            |
|           | 180,3                  |                           |                    |                            |
| 20,0      | 194,9                  | 191,4                     | 6,12               | 3,20                       |
|           | 194,9                  |                           |                    |                            |
|           | 184,3                  |                           |                    |                            |
| 30,0      | 199,4                  | 196,7                     | 4,62               | 2,35                       |
|           | 199,4                  |                           |                    |                            |
|           | 191,4                  |                           |                    |                            |
| 40,0      | 207,0                  | 204,2                     | 4,91               | 2,40                       |
|           | 207,0                  |                           |                    |                            |
|           | 198,5                  |                           |                    |                            |
| 50,0      | 214,6                  | 211,0                     | 6,24               | 2,96                       |
|           | 214,6                  |                           |                    |                            |
|           | 203,8                  |                           |                    |                            |
| 60,0      | 219,0                  | 215,9                     | 5,34               | 2,47                       |
|           | 218,9                  |                           |                    |                            |
|           | 209,7                  |                           |                    |                            |
| 70,0      | 227,1                  | 224,0                     | 5,43               | 2,42                       |
|           | 227,1                  |                           |                    |                            |
|           | 217,7                  |                           |                    |                            |
| 80,0      | 234,7                  | 231,3                     | 5,89               | 2,55                       |
|           | 234,7                  |                           |                    |                            |
|           | 224,5                  |                           |                    |                            |
| 90,0      | 251,4                  | 248,8                     | 4,53               | 1,82                       |
|           | 251,5                  |                           |                    |                            |
|           | 243,6                  |                           |                    |                            |
| 100,0     | 551,8                  | 540,1                     | 12,01              | 2,22                       |
|           | 527,8                  |                           |                    |                            |
|           | 540,7                  |                           |                    |                            |

Similarmente ao modelo anterior, os valores observados apresentam desvios padrões em torno de 2 a 3,5%, com exceção do ponto de I.B.P. que apresenta uma precisão maior do que nos outros modelos. Outrossim, a influência do aumento mais drástico da temperatura também pode ser observada.

Utilizando os resultados obtidos nos três modelos analisados pelo *SimDis*, foi realizada uma comparação com os valores designados pela resolução N° 778 da ANP e com os valores providos pelo fornecedor do querosene (Tabela 28).

**Tabela 28:** Comparação dos valores do *SimDis-HT* do querosene com os denominados pelo fornecedor e ANP.

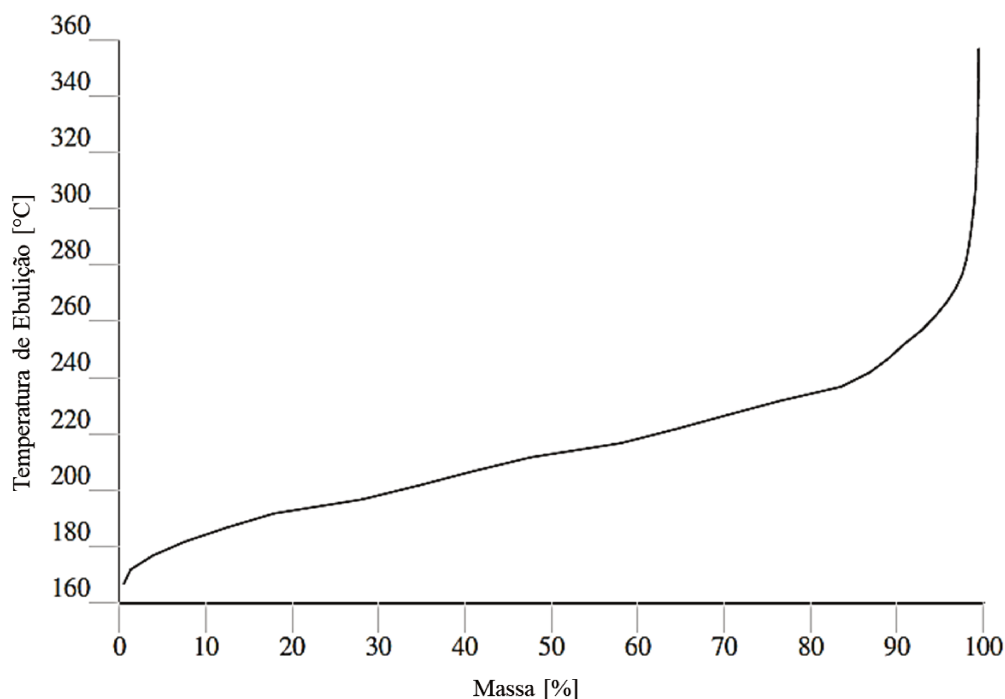
| Porcentagem de Volume | Resolução ANP | Fornecedor  | Sample [°C] | Crude [°C] | Resid [°C] |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------|------------|------------|
| I.B.P.                | *             | máx. 175 °C | 164,30      | 162,57     | 174,60     |
| 10                    | máx. 205 °C   | *           | 184,90      | 182,07     | 184,27     |
| 100                   | máx. 300 °C   | ≈ 325       | 304,10      | 471,63     | 540,10     |

\* : valor não especificado.

Ao comparar os três métodos de análise do *SimDis-HT* junto com as definições da resolução N°778 e os dados do fornecedor, é possível perceber que o modelo *sample* é o que melhor se encaixa nos parâmetros desejados. Sendo que, nas faixas mais baixas de temperatura (referentes ao I.B.P. e aos 10% de volume destilado), todos os três modelos se encontram dentro das especificações. Entretanto, no ponto de ebulição final (100%), a influência do aumento da temperatura faz com que o único modelo que mal se enquadre nas definições seja o primeiro deles. Isto confirma que ele é o melhor modelo para analisar amostras mais leves, como o querosene, e que a influência do aumento da temperatura é influente aos resultados de destilação de óleos.

Com isso, a curva PEV que melhor descreve os pontos de ebulição dos cortes do querosene pela análise do *SimDis-HT* é a referente ao modelo *sample*, que é apresentada na Figura 30.

**Figura 30:** Curva PEV referente ao querosene obtida através do modelo *sample* do *SimDis-HT*.



Esta curva representa a distribuição ponto a ponto das temperaturas de ebulição para cada porcentagem de massa removida durante a destilação. Ela será utilizada para comparação com a curva obtida pela destilação experimental nas plantas de destilação da GECIL.

### 6.2.2. Diesel S10

Equitativamente ao querosene, foram realizadas análises no modelo *crude* do *SimDis-HT* para o diesel S10 em triplicata, com o cálculo dos desvios e médias dos valores de temperatura obtidos e em relação à porcentagem de volume removida. Estes resultados são apresentados na Tabela 29. O modelo *sample* foi utilizado, porém apresentou resultados idênticos ao do *crude* apresentado.

**Tabela 29:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo *crude* no *SimDis-HT* para o diesel S10.

| Massa [%] | Ponto de Ebulição [°C] | P <sub>E</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|-----------|------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| I.B.P.    | 116,8                  | 118,5                     | 2,94               | 2,48                       |
|           | 116,8                  |                           |                    |                            |
|           | 121,9                  |                           |                    |                            |
| 10,0      | 196,8                  | 197,0                     | 0,40               | 0,21                       |
|           | 197,5                  |                           |                    |                            |
|           | 196,8                  |                           |                    |                            |
| 20,0      | 225,0                  | 225,2                     | 0,29               | 0,13                       |
|           | 225,5                  |                           |                    |                            |
|           | 225,0                  |                           |                    |                            |
| 30,0      | 246,3                  | 246,3                     | 0,25               | 0,10                       |
|           | 246,6                  |                           |                    |                            |
|           | 246,1                  |                           |                    |                            |
| 40,0      | 263,5                  | 263,6                     | 0,21               | 0,08                       |
|           | 263,8                  |                           |                    |                            |
|           | 263,4                  |                           |                    |                            |
| 50,0      | 281,2                  | 281,2                     | 0,20               | 0,07                       |
|           | 281,4                  |                           |                    |                            |
|           | 281,0                  |                           |                    |                            |
| 60,0      | 300,1                  | 300,0                     | 0,23               | 0,08                       |
|           | 300,1                  |                           |                    |                            |
|           | 299,7                  |                           |                    |                            |
| 70,0      | 319,8                  | 319,5                     | 0,38               | 0,12                       |
|           | 319,7                  |                           |                    |                            |
|           | 319,1                  |                           |                    |                            |
| 80,0      | 349,2                  | 348,4                     | 0,80               | 0,23                       |
|           | 348,4                  |                           |                    |                            |
|           | 347,6                  |                           |                    |                            |
| 90,0      | 366,1                  | 365,3                     | 0,92               | 0,25                       |
|           | 365,5                  |                           |                    |                            |
|           | 364,3                  |                           |                    |                            |
| 100,0     | 704,5                  | 697,5                     | 7,32               | 1,05                       |
|           | 698,2                  |                           |                    |                            |
|           | 689,9                  |                           |                    |                            |

Os desvios padrões representam valores precisos das três leituras para as faixas de temperaturas mais baixas, com exceção do I.B.P., assim como o querosene. Entretanto, ao passar por 300 °C (70% de volume destilado), novamente se inicia o aumento do desvio padrão de 0,2 para 0,4 °C de variação. Depois, aumenta para 0,8 e 0,9 °C até que, no ponto com maior temperatura, alcança uma variação de 7 °C no valor final, indicando novamente a influência do aumento de temperatura nas leituras.

A coluna intitulada por T.A.E. apresenta os valores transcritos dos resultados gerados pelo *software* do *SimDis-HT*.

Para o modelo *resid*, referido às análises de óleos pesados e resíduos, foram realizadas análises para o diesel S10 e estes resultados são exibidos na Tabela 30.

**Tabela 30:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de massa destilada pelo modelo *resid* no *SimDis-HT* para o diesel S10.

| Massa [%] | Ponto de Ebulição [°C] | P <sub>E</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|-----------|------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
|           | 175,8                  |                           |                    |                            |
| I.B.P.    | 175,8                  | 175,8                     | 0,00               | 0,00                       |
|           | 175,8                  |                           |                    |                            |
|           | 211,7                  |                           |                    |                            |
| 10,0      | 212,5                  | 212,0                     | 0,46               | 0,22                       |
|           | 211,7                  |                           |                    |                            |
|           | 234,0                  |                           |                    |                            |
| 20,0      | 235,0                  | 234,4                     | 0,53               | 0,23                       |
|           | 234,2                  |                           |                    |                            |
|           | 252,9                  |                           |                    |                            |
| 30,0      | 254,1                  | 253,4                     | 0,64               | 0,25                       |
|           | 253,1                  |                           |                    |                            |
|           | 269,1                  |                           |                    |                            |
| 40,0      | 270,9                  | 269,8                     | 0,96               | 0,36                       |
|           | 269,4                  |                           |                    |                            |
|           | 286,6                  |                           |                    |                            |
| 50,0      | 288,4                  | 287,3                     | 0,96               | 0,34                       |
|           | 286,9                  |                           |                    |                            |
|           | 303,5                  |                           |                    |                            |
| 60,0      | 306,2                  | 304,5                     | 1,48               | 0,49                       |
|           | 303,8                  |                           |                    |                            |
|           | 325,5                  |                           |                    |                            |
| 70,0      | 331,0                  | 327,6                     | 2,99               | 0,91                       |
|           | 326,2                  |                           |                    |                            |
|           | 353,5                  |                           |                    |                            |
| 80,0      | 354,7                  | 354,0                     | 0,64               | 0,18                       |
|           | 353,7                  |                           |                    |                            |
|           | 372,3                  |                           |                    |                            |
| 90,0      | 389,4                  | 378,6                     | 9,37               | 2,48                       |
|           | 374,2                  |                           |                    |                            |
| 97,7      | 576,6                  |                           |                    |                            |
| 95,0      | 568,6                  | 570,9                     | 5,00               | 0,88                       |
| 97,4      | 567,4                  |                           |                    |                            |

Como nos outros casos apresentados, é possível observar a influência do aumento da temperatura nas análises apresentadas, causando o aumento gradativo do desvio padrão de acordo com o aumento da temperatura, exceto para o valor de 80%, onde as três leituras do *SimDis* mostraram consistência nos valores obtidos.

Além disso, para o último ponto, foram indicados valores para os pontos de ebulição finais de cada uma das amostras e, por isso, foi utilizada a média deles para a comparação entre os dois modelos.

Com isto, a comparação com os valores denominados pela resolução N°50 da ANP referente ao diesel comercial é apresentada na Tabela 31.

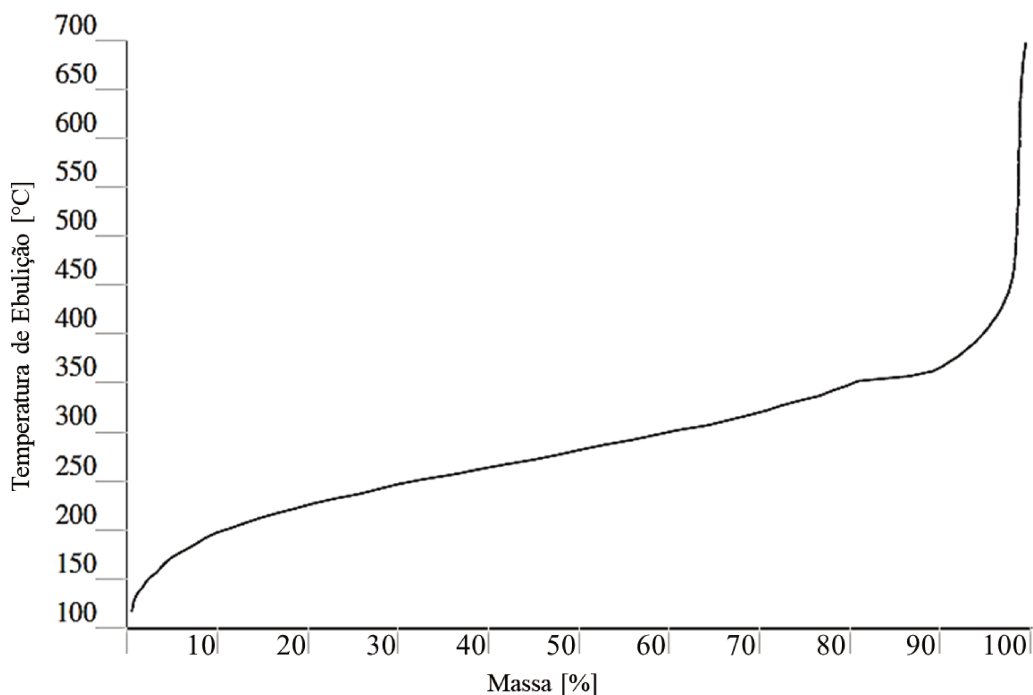
**Tabela 31:** Comparação dos valores do *SimDis-HT* do diesel S10 com os denominados pela ANP.

| Porcentagem de Volume | Resolução ANP | Crude [°C] | Resid [°C] |
|-----------------------|---------------|------------|------------|
| I.B.P.                | *             | 118,50     | 175,80     |
| 10                    | mín. 180 °C   | 197,03     | 211,97     |
| 50                    | 245 a 295 °C  | 281,20     | 287,30     |
| 95                    | máx. 370 °C   | ≈ 402,00   | 570,90     |

\* : valor não especificado;

Em comparação com a resolução, ambos os modelos mostraram valores que atendem aos requisitos dos dois primeiros pontos (10 e 50%). Entretanto, quando comparada a média das temperaturas dos pontos de 95% do *crude* e da média da porcentagem no ponto de ebulição final do modelo *resid* (96,7%) com a temperatura designada pela ANP, ambos os valores são superiores. Pelo fato da maior discrepância com a ANP ser observada no valor para o *resid*, foi escolhido o modelo *crude* como melhor representação dos resultados para o diesel S10. Sendo assim, a curva PEV do modelo *crude* é apresentada na Figura 31.

**Figura 31:** Curva PEV referente ao diesel S10 obtida através do modelo *crude* do *SimDis-HT*.



Assim como para o querosene, esta curva será utilizada para uma comparação com a curva PEV obtida pela destilação experimental nas plantas da GECIL para o diesel S10.

### 6.3. Destilação MINIDIST

Obedecendo à metodologia apresentada nesta dissertação, foram realizados experimentos de destilação para o querosene e o diesel comercial nas plantas MINIDIST da GECIL. Os pontos de ebulição, temperaturas e curvas PEV obtidas são apresentados neste capítulo.

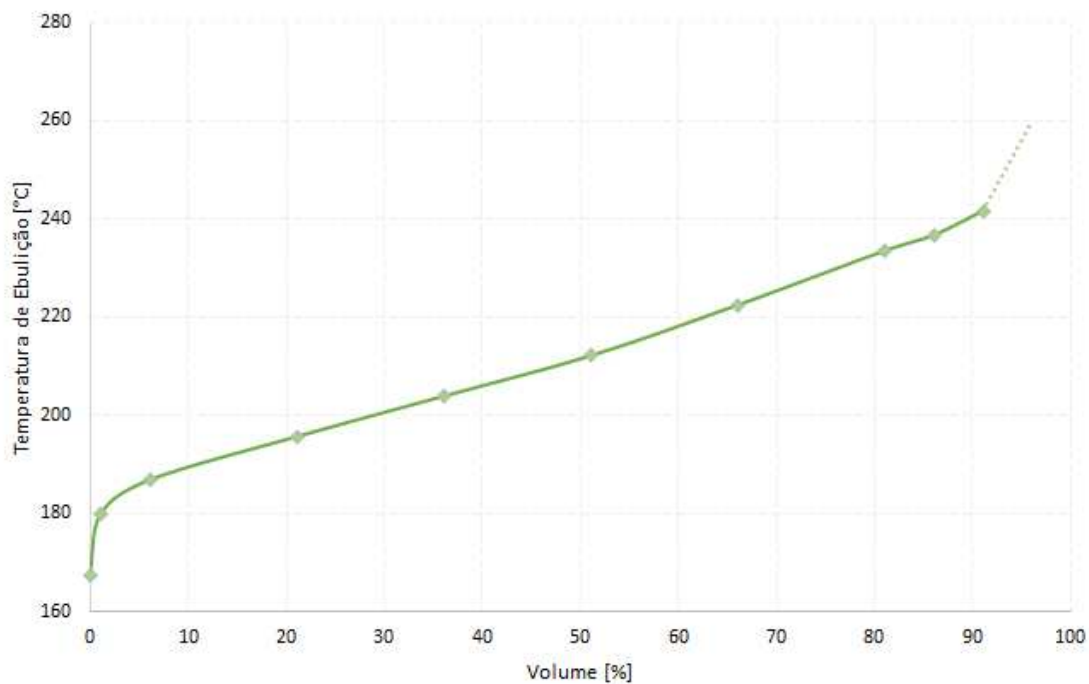
#### 6.3.1. Querosene

Como predeterminados na Tabela 3, os cortes experimentais para o querosene foram obtidos de acordo com as porcentagens de volume destilados, nos valores de 0, 6, 21, 36, 51, 66, 81, 86 e 91%. Estes resultados foram coletados em duplicata e são apresentados na Tabela 32 e a curva PEV referente aos dados na Figura 32.

**Tabela 32:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de volume destilado determinadas experimentalmente para o querosene.

| Volume [%] | T.A.E. [°C]    | P <sub>E</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|------------|----------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| I.B.P.     | 166,5<br>168,1 | 167,3                     | 1,13               | 0,68                       |
| 6,0        | 186,5<br>187,3 | 186,9                     | 0,57               | 0,30                       |
| 21,0       | 195,4<br>196,0 | 195,7                     | 0,42               | 0,22                       |
| 36,0       | 203,2<br>204,6 | 203,9                     | 0,99               | 0,49                       |
| 51,0       | 211,7<br>212,5 | 212,1                     | 0,57               | 0,27                       |
| 66,0       | 222,2<br>222,6 | 222,4                     | 0,28               | 0,13                       |
| 81,0       | 232,9<br>233,9 | 233,4                     | 0,71               | 0,30                       |
| 86,0       | 236,4<br>236,8 | 236,6                     | 0,28               | 0,12                       |
| 91,0       | 240,9<br>242,1 | 241,5                     | 0,85               | 0,35                       |

**Figura 32:** Curva PEV referente ao querosene obtida por destilação nas plantas MINIDIST.





A destilação do querosene foi realizada totalmente pela destilação atmosférica, sendo que o último ponto de volume extraído ainda estava dentro dos parâmetros de operação da planta, dispensando a necessidade de uma destilação a vácuo.

Os valores de desvio padrão se encontram menores do que 1%, o que indica uma precisão nos valores obtidos. Além disso, diferente de como observado para o *SimDis*, não há um padrão de aumento do desvio padrão em relação ao aumento do ponto de ebulição de cada corte, sobressaindo a diferença entre as metodologias.

Os resultados exibidos acima foram comparados com a resolução N°778 da ANP e com o modelo *sample* realizado no *SimDis-HT*. Essa comparação é exibida na Tabela 33.

**Tabela 33:** Comparação dos valores da destilação experimental com o *SimDis* e ANP para o querosene.

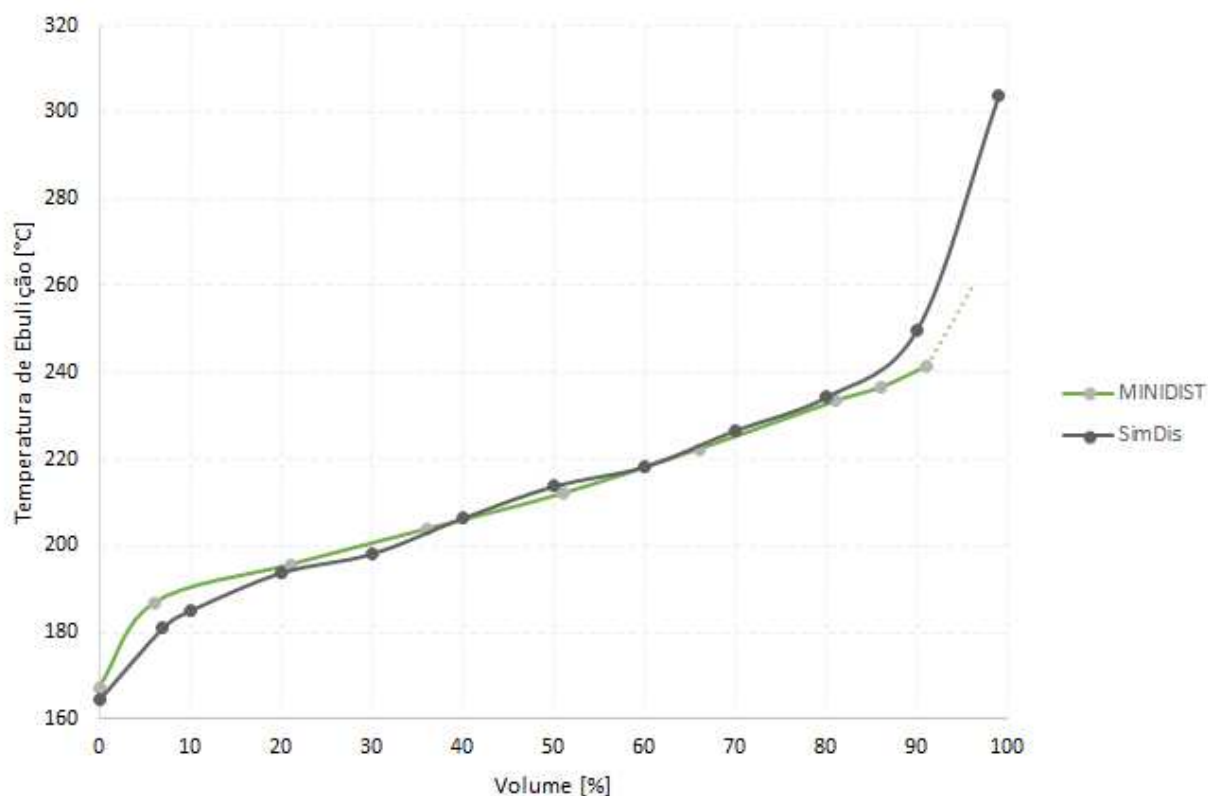
| Porcentagem de Volume | Resolução ANP | Fornecedor  | SimDis [°C] | MINIDIST [°C]              |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------|----------------------------|
| 0                     |               | máx. 175 °C | 164,3       | 167,3                      |
| 10                    | máx. 205 °C   |             | 184,9       | 186,9 - 195,7 <sup>1</sup> |
| 20                    |               |             | 193,7       | 195,7                      |
| 50                    |               |             | 213,7       | 212,1                      |
| 80                    |               |             | 234,3       | 233,4                      |
| 90                    |               |             | 249,9       | 241,5                      |
| 100                   | máx. 300 °C   | ≈ 325       | 304,1       |                            |

<sup>1</sup>: valor entre os apresentados.

Os valores para a coluna do MINIDIST na segunda linha referem-se aos pontos para 6% e 21% de volume destilado, ou seja, o valor para 10% está entre estes dois valores mas, como o valor de 21% ainda é menor do que o máximo regularizado pela ANP, significa que o valor de 10% também estará dentro da resolução.

Além disto, é possível analisar que os dados obtidos pelo modelo *sample* do *SimDis* e pela destilação nas plantas possuem valores muito próximos. Entretanto, a diferença entre os valores dos dois métodos é maior nos valores mais extremos (início e fim), como ilustrado na Figura 33.

**Figura 33:** Comparação da curva experimental do querosene com o modelo *sample* do *SimDis-HT*.



É possível observar que os valores possuem um diferencial maior na faixa de 0 a 10% de volume; estabilizam entre 20 e 80%; e tornam a distanciar aos 90% de volume destilado.

O motivo para esse distanciamento pode ser atribuído ao desvio padrão em ambas as leituras. Pois, para as análises no *SimDis*, os maiores valores de desvio padrão são encontrados no início (I.B.P.) e no final da faixa de destilação. E, para as análises experimentais, o maior valor de desvio padrão foi no início da faixa de destilação.

Ambos estão dentro dos valores determinados tanto pela ANP quanto pelo fornecedor, sendo que o valor de 10% de volume removido para o MINIDIST está entre os valores de 6% (186,9 °C) e 21% (195,7 °C).

A diferença inicial na comparação das curvas pode ser explicada pelo fato de o querosene ter em sua composição compostos orgânicos leves variados e, muitas vezes, variados entre cada produção. Portanto, há possibilidade de diferença nas propriedades por terem sido utilizados mais de um galão de querosene durante os experimentos. Isso dá-se ao fato de que a ANP inicia a regularização da composição em 10% (onde as

curvas voltam a se juntar), com um valor máximo, e não um valor fixo que deve ser seguido.

Já a diferença final nas curvas pode ser atribuída à metodologia utilizada. Como já dito, a diferença entre realizar a destilação com o aumento da temperatura (*SimDis*) ou diminuição de pressão (experimental) causará diferença nos resultados com temperaturas de ebulição mais elevadas.

Apesar de não ser possível comparar exatamente o valor do ponto de ebulição final do MINIDIST, é possível, através da comparação das curvas PEV, mostrar que o valor tem a tendência de ser menor do que o indicado pelo *SimDis* e, por isso, está dentro dos padrões desejados.

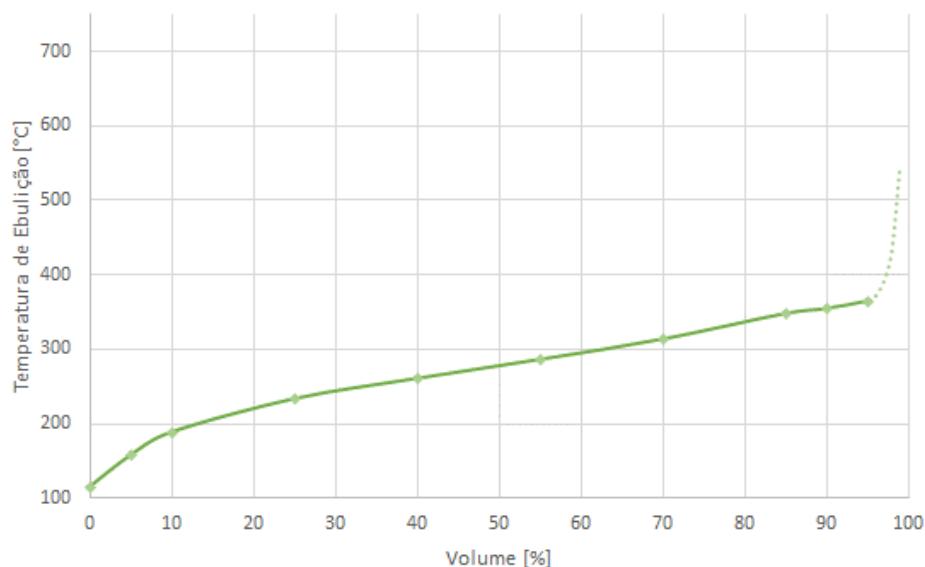
### 6.3.2. Diesel S10

Sendo os cortes preestabelecidos na Tabela 3 do experimento para o diesel S10 de acordo com as porcentagens de volume destiladas, nos valores de 0, 5, 10, 25, 40, 55, 70, 85, 90 e 95%, os valores obtidos são apresentados na Tabela 34 e a curva PEV referente aos dados na Figura 34.

**Tabela 34:** Temperaturas de ebulição de acordo com a porcentagem de volume destilada determinadas experimentalmente para o diesel S10.

| Volume [%] | T.A.E. [°C]    | P <sub>e</sub> Médio [°C] | Desvio Padrão [°C] | Desvio Padrão Relativo [%] |
|------------|----------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| I.B.P.     | 113,9<br>115,3 | 114,6                     | 0,99               | 0,86                       |
| 5,0        | 157,6<br>157,0 | 157,3                     | 0,42               | 0,27                       |
| 10,0       | 188,0<br>188,2 | 188,1                     | 0,14               | 0,08                       |
| 25,0       | 232,4<br>233,2 | 232,8                     | 0,57               | 0,24                       |
| 40,0       | 259,9<br>260,3 | 260,1                     | 0,28               | 0,11                       |
| 55,0       | 285,1<br>285,9 | 285,5                     | 0,57               | 0,20                       |
| 70,0       | 312,5<br>313,1 | 312,8                     | 0,42               | 0,14                       |
| 85,0       | 347,1<br>347,3 | 347,2                     | 0,14               | 0,04                       |
| 90,0       | 353,6<br>354,0 | 353,8                     | 0,28               | 0,08                       |
| 95,0       | 363,3<br>364,3 | 363,8                     | 0,71               | 0,19                       |

**Figura 34:** Curva PEV referente ao diesel S10 obtida por destilação nas plantas MINIDIST.



Os valores apresentados foram obtidos em ambas as plantas de destilação, onde os cortes até 40% de volume extraído foram realizados pela destilação atmosférica D2892 e, de 55% de volume para cima, pela destilação a vácuo D5236.

De acordo com os desvios apontados durante as destilações, é possível perceber que os valores são precisos, com variações menores do que 1 °C no geral. Também, por utilizar uma metodologia sem o aumento drástico de temperatura, não há influência desta variável como nos modelos do *SimDis-HT*.

Estes resultados foram também comparados com o modelo *crude* para o diesel S10 do *SimDis-HT* e com a resolução N°50 da ANP (Tabela 35).

**Tabela 35:** Comparação dos valores da destilação experimental com o *SimDis* e ANP para o diesel S10.

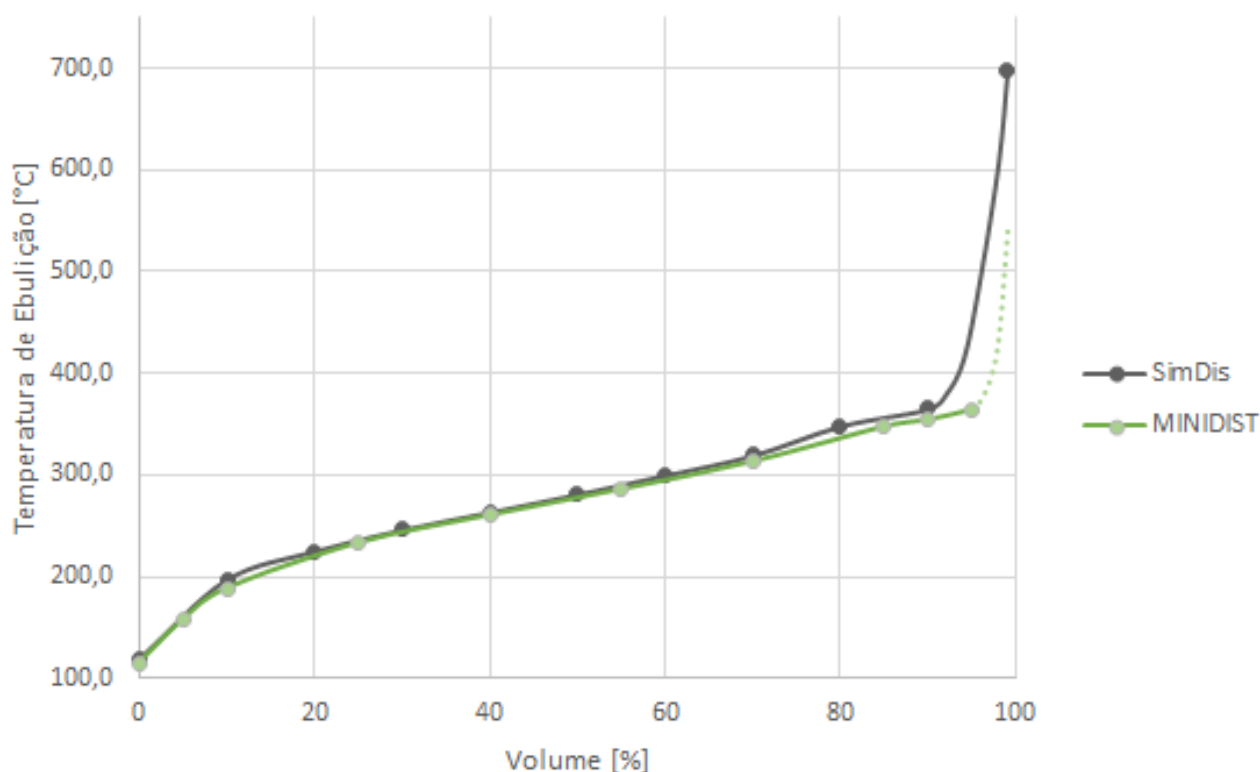
| Porcentagem de Volume | Resolução ANP | SimDis [°C] | MINIDIST [°C]              |
|-----------------------|---------------|-------------|----------------------------|
| 0                     | *             | 118,5       | 114,6                      |
| 10                    | mín. 180      | 197,0       | 188,1                      |
| 50                    | 245 a 295     | 281,2       | 260,1 - 285,5 <sup>1</sup> |
| 95                    | máx. 370      | ≈ 402,0     | 363,8                      |

\* : valor não especificado;

<sup>1</sup> : valor entre os apresentados.

É possível perceber que ambos os resultados atendem aos dois primeiros pontos da resolução N°50 da ANP, sendo que, para o segundo ponto do MINIDIST, o valor de temperatura de ebulição em 50% de volume destilado está entre 260,1 °C (valor a 40%) e 285,5 °C (valor a 55%). Entretanto, para o último ponto, de 95% de volume destilado, é possível perceber novamente a influência do aumento drástico da temperatura, indicando que a análise do *SimDis* apresenta um valor acima do especificado pela resolução. Enquanto para o MINIDIST, que utiliza redução de pressão, o valor do mesmo óleo analisado está dentro dos padrões. A comparação entre as curvas PEV da destilação experimental no MINIDIST com o modelo *crude* do *SimDis* é ilustrada pela Figura 35.

**Figura 35:** Comparação da curva experimental do diesel S10 com o modelo *crude* do *SimDis-HT*.



Constata-se que os valores obtidos através da destilação experimental nas plantas MINIDIST e na destilação simulada *SimDis-HT* apresentaram valores muito próximos durante toda a faixa de suas curvas PEV, com exceção da faixa de temperaturas mais elevadas onde há uma diferença semelhante à encontrada na

comparação das curvas para o querosene. Outra possível explicação para o distanciamento no final das curvas é a presença de 10% de biodiesel no diesel S10, que influenciaria as leituras em temperaturas mais elevadas.

### **6.7. Considerações Finais**

Em relação às propriedades das matérias-primas, cortes de destilação e suas misturas, tanto a densidade, viscosidades, teor de água (para as matérias-primas), quanto o ponto de fulgor mostraram resultados satisfatórios em relação às resoluções da ANP utilizadas para comparação. Os cortes mostraram valores para as propriedades no *range* próximo ao valor da matéria-prima, o que era esperado. Além disso, os valores de desvio padrão para as análises mostram que os equipamentos escolhidos para tais foram eficientes e confiáveis.

Para a destilação simulada, foi observado consistência nos resultados de temperaturas mais amenas e um aumento do desvio padrão das leituras com relação ao aumento de temperatura dos pontos de ebulição. Também, ficou claro que é importante escolher o método que melhor representa a amostra analisada (entre *sample*, *crude* e *resid*) para obter resultados mais acurados.

No caso das destilações e suas comparações, foi possível observar a influência das altas temperaturas quando realizadas destilações de compostos orgânicos, causando uma diferença nos resultados entre as duas metodologias para pontos de ebulição mais elevados.

## 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação, tendo em vista os objetivos apresentados no Capítulo 2, foi apresentado o comissionamento de ambas as plantas de destilação MINIDIST +E e MINIDIST +A V.6.3 da GECIL, que se apropriam do método descrito pelas normas da ASTM D2892 e D5236, respectivamente. Este comissionamento pode ser utilizado como um guia para a operação de ambas as plantas no laboratório VALPET da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Os dados coletados durante a análise das propriedades do querosene e do diesel contribuíram tanto para a caracterização e utilização segura destes óleos nas plantas de operação quanto para comprovar que as matérias-primas se encontram dentro das normas de suas respectivas resoluções da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e afirmar a confiabilidade dos equipamentos de análise utilizados por meio de seus desvios.

Utilizando os estudos realizados durante o comissionamento das plantas, foi possível realizar as destilações do querosene e do diesel S10 corretamente nos destiladores MINIDIST +E (atmosférico) e MINIDIST +A (a vácuo), obtendo-se assim nove cortes para o querosene (com 6, 21, 36, 51, 76, 81, 86 e 91% de volume destilado) e dez cortes para o diesel S10 (com 5, 10, 25, 40, 55, 70, 85, 90 e 95 de volume destilado) considerando os resíduos remanescentes no *boiler* da última etapa que consiste o corte mais pesado.

Junto aos cortes, foram obtidos os valores das temperaturas atmosféricas equivalentes (TAE's) de seus pontos de ebulição, que foram utilizados para produzir as curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) dos óleos analisados e compará-las com as curvas PEV produzidas pelas análises de destilação simulada realizada no equipamento *SimDis-HT*.

Quando comparadas, as curvas PEV produzidas pelo *SimDis-HT* e pelas plantas de destilação mostraram divergência nos valores de ponto de ebulição inicial (I.B.P.) e nas faixas mais elevadas de temperatura. A diferença de valores para os dois casos pode ser explicada pela diferença do método em que a destilação é realizada. No caso do *SimDis-HT*, o aumento da temperatura é mais drástico com, aproximadamente, 45 minutos para cada leitura depois de preparadas as amostras. Já nas plantas de destilação, usa-se refluxo para controlar as temperaturas mais baixas e redução de pressão para

atingir as temperaturas mais altas, em um tempo de operação de 4 a 6 horas, dependendo do óleo analisado.

Apesar de possuírem diferenças nos resultados para suas extremidades, os outros pontos das curvas quando comparados entre si e com as resoluções da ANP se mostraram bastante precisos. Sendo que o único ponto que não atendeu às normas da ANP foi o ponto de maior temperatura do *SimDis-HT* para o diesel S10. Indicando que o *SimDis-HT* é tão preciso quanto as plantas MINIDIST para as faixas de temperatura mais baixas, entretanto, o método para atingir os pontos de ebulição mais altos por redução de pressão se mostra mais exato.

Com isto, pode-se afirmar que a utilização de cada um dos métodos deve ser determinada dependendo do tempo disponível, da exatidão necessária para o estudo em questão, da qualidade do óleo a ser analisado e se há necessidade de analisar os cortes obtidos subsequentemente à sua destilação.

Em relação às análises das propriedades dos cortes obtidos após a destilação nas plantas MINIDIST, foi possível obter seus valores para a densidade, viscosidades e ponto de fulgor, dentro das limitações dos equipamentos analisadores. Estas, apresentaram um padrão que, conforme o aumento do ponto de ebulição de cada corte, maiores foram os valores de suas propriedades. Estes dados foram utilizados para classificar o destino dos resíduos dos experimentos e, também, serão utilizados como base para as análises das misturas.

Finalmente, foram realizadas efetivamente misturas entre os cortes mais leves e mais pesados de cada um dos óleos estudados. Estas misturas tiveram suas propriedades analisadas e produziram um banco de dados que são de extrema importância para definir a exatidão ou limites de aplicação de equações de correlação teóricas de misturas ternárias quando comparadas com os valores obtidos experimentalmente, contribuindo para a eficiência de predição das propriedades dos *blends* de petróleo nas refinarias.

Considerando o trabalho realizado nesta dissertação, seria interessante aplicar esta mesma metodologia, e suas comparações, à diferentes tipos de petróleos, que possuem uma faixa de destilação maior do que os combustíveis utilizados. Outra proposta seria comparar as propriedades dos cortes após a destilação e compará-los com estimativas de modelos empíricos apropriados para determinar sua acurácia em relação aos resultados experimentais.



## 8. REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo: **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2018.

Agência Nacional do Petróleo: **Resolução ANP N° 50**, 2013.

Agência Nacional do Petróleo: **Resolução ANP N° 778**, 2019.

Agência Nacional do Petróleo: **Petróleo e Derivados**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/component/content/article/2-uncategorised/709-petroleo-e-derivados>>. Acesso em: 21 ago. 2019.

ALI, M.A.; SIDDIQUI, M.A.B.; ZAIDI, S.M.J.; Thermal analysis of crude oils and comparison with SIMDIST and TBP distillation data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 51, 307–319, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02719032>

ALOMAIR, O.; JUMAA, M.; ALKORIEEM, A.; HAMED, M.; Heavy oil viscosity and density prediction at normal and elevated temperatures. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, 6:253–263, 2016. DOI 10.1007/s13202-015-0184-8.

American Society for Testing and Materials. ASTM D2892 – 20: **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)**, 2020.

American Society for Testing and Materials. ASTM D5236 – 18: **Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method)**, 2018.

American Society for Testing and Materials. ASTM D7169 – 20: **Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography**, 2020.

American Society for Testing and Materials. ASTM UOP375 – 07: **Calculation of UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oils**, 2007.

American Society for Testing and Materials. **ASTM International**, c2020. FAQ. Disponível em: <<https://www.astm.org/FAQ/#dev>>. Acesso em: 22 de out. de 2020.

BORGES, F. B.; Predição de rendimento de derivados de petróleo a partir de análises de destilação pelo método ASTM D7169 e DHA Front End realizadas em misturas de petróleos, **Universidade Estadual de Campinas**, 2014.

CHASIB, K. F.; KARTHIK, S. P.; An investigation on the feasibility of simulating the distillation curves and ASTM distillation temperature. **Petroleum Science and Engineering** Vol. 2, No. 3, 64-73, 2017. DOI: 10.11648/j.pse.20170203.12.

FARAH, M. A.; Petróleo e Derivados I – Caracterização do Petróleo e Seus Produtos; **Programa Trainees PETROBRAS**, 2002, p. 38.

FILGUEIRAS, P. R.; Determinação da composição de blends de petróleos utilizando FTIR-ATR e calibração multivariada, **Universidade Estadual de Campinas**, 2011.

GRUBINGER, T.; LENK, G.; SCHUBERT, N.; WALLEK, T.; Surrogate generation and evaluation of gasolines, **Fuel**, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118642>.

GECIL; Operating and maintenance manual minidist +A V6.3. **GECIL Process and Lab Instrumentation**, 2014.

GECIL; Operating and maintenance manual minidist +E V6.3. **GECIL Process and Lab Instrumentation**, 2014.

KUAPPI, E.; Predicting crude oil market value based on crude oil properties, **Aalto University**, 2020.

LANG, K.; AUER, B. R.; The economic and financial properties of crude oil: A review, **The North American Journal of Economics and Finance**, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.najef.2019.01.011>.

LOPES, M. S.; WINTER, A.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL, R. F.; MACIEL, M. R. W.; MEDINA, L. L.; Curvas de destilação obtidas pelo processo de destilação molecular (PEV – ponto de ebulição verdadeiro), **Universidade Estadual de Campinas**, 2007.

LOPES, M. S.; WATANABE, E. R. L. R.; TOVAR, L. P.; LOPES, M. S.; DARCIE, L. R.; LOPES, E. S.; MACIEL, R. F.; MACIEL, M. R. W.; MEDINA; L. C.; Development of correlation for extension of the true boiling point (TBP) and molar mass. **Petroleum Science and Technology**, 35:14, 1530-1536, 2017. DOI: 10.1080/10916466.2017.1370475.

LOPES, M. S.; WATANABE, E. R. L. R.; LOPES, E. S.; GOMES, V. M.; LOPES, M. S.; MEDINA, L. C.; MACIEL, R. F.; MACIEL, M. R. W.; Extending the true boiling point curve of a heavy crude oil by means of molecular distillation and characterization of the products obtained. **Petroleum Science and Technology**, 35:14, 1523-1529, 2017, DOI: 10.1080/10916466.2017.1358279.

MAXWELL, J. B.; BONNELL, L. S.; Derivation and precision of a new vapor pressure correlation for petroleum hydrocarbons. **Industrial and Engineering Chemistry**, Vol. 49, N° 7, 1187-1196, 1957.

MARIANO, J. B.; Impactos Ambientais do Refino do Petróleo, **Interciência: Rio de Janeiro**, 2005.

MEIRELES, L. B.; CHRISMAN, E. C. A. N.; ANDRADE, F. B.; OLIVEIRA, L. C. M.; Comparison of the Distillation Curve Obtained Experimentally with the Curve Extrapolated by a Commercial Simulator. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, Vol: 11, No: 3, 2017. Ministério de Minas e Energia: **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo**, N° 148, 2018.

MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J. C. M.; Salinidade em petróleo bruto: Otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo. **Química Nova**, Vol. 31, N° 2, 421-426, 2010.

MOTA, M. F. B.; Implementação de um sistema de destilação atmosférica de petróleos no labpetro-ufes e estudos quimiométricos de frações. **Universidade Federal do Espírito Santo**, 2008.

NASCIMENTO, D. B.; CARARETO, N. D. D.; NETO, A. M. B.; GERBAUD, V.; COSTA, M. C.; Flash point prediction with UNIFAC type models of ethylic biodiesel and binary/ternary mixtures of FAEEs. **Fuel** 281, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118717>.

PEDERSEN, T. H.; JENSEN, C. U.; SANDSTRÖM, L.; ROSENDAHL, L. A.; Full characterization of compounds obtained from fractional distillation and upgrading of a HTL biocrude. **Applied Energy** 202, 408–419, 2017.

RODRIGUEZ, A. L. C.; Teste da correlação destmol na extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro: desenvolvimento de uma metodologia pré-astm, **Universidade Estadual de Campinas**, 2015.

SANTOS, P. S. D.; Extension of the true boiling point curve for national heavy oils through the molecular distillation process, **Universidade Estadual de Campinas**, 2005.

SANTOS, S. M.; NASCIMENTO, D. C.; COSTA, M. C.; NETO, A. M. B.; FREGOLENTE, L. V.; Flash point prediction: Reviewing empirical models for hydrocarbons, petroleum fraction, biodiesel, and blends, **Fuel**, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116375>.

SIGMA ALDRICH; Kerosene purum cód. 60710, CAS Number: 8008-20-6. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/60710>>. Acesso em: 07 ago. 2019.

SPIEGEL, T.; CAULLIRAUX, H.M.; PROENÇA, A.; A programação de uma refinaria sob a ótica do decisor: uma análise dos trade-offs diante das orientações técnicas e corporativas. **Rio Oil & Gas**, Rio de Janeiro, 2012.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C. F.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. F.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V.; Fundamentos de engenharia de petróleo, **Interciência: Rio de Janeiro**, 2001.

VALLE, M. L. M.; Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes. **Publit Soluções Editoriais Brasil**, Rio de Janeiro, 2007.

WAUQUIER, J. P.; O refino do petróleo: petróleo cru, produtos petrolíferos, esquemas de fabricação. **Instituto Superior da Energia**, 2004, em espanhol.

WU, Z.; MAO, Y.; RAZA, M.; ZHU, J.; FENG, Y.; WANG, S.; QIAN, Y.; YU, L.; LU, X.; Surrogate fuels for RP-3 kerosene formulated by emulating molecular structures, functional groups, physical and chemical properties. **Combust Flame**, 208 (2019), pp. 388-401