

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**CARACTERIZAÇÃO DAS CORRENTES DO PROCESSO DE  
DESTILAÇÃO MOLECULAR APLICADO A FRAÇÕES PESADAS DE  
PETRÓLEO E DESENVOLVIMENTO DE CORRELAÇÕES DA  
CURVA PEV**

**Autora:** Melina Savioli Lopes

**Orientador:** Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

**Co-orientadora:** Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

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

Campinas – São Paulo

Maio de 2008

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

L881c Lopes, Melina Savioli

Caracterização das correntes do processo de destilação molecular aplicado a frações pesadas de petróleo e desenvolvimento de correlações da curva PEV / Melina Savioli Lopes.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel

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

1. Petróleo. 2. Petróleo – Resíduos. 3. Destilação molecular. I. Maciel Filho, Rubens. II. Maciel, Maria Regina Wolf. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Characterization of molecular distillation process applied to petroleum heavy fractions and development of TBP curve correlation

Palavras-chave em Inglês: Petroleum, True Boiling Point Curve, Heavy petroleum fractions, Molecular distillation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

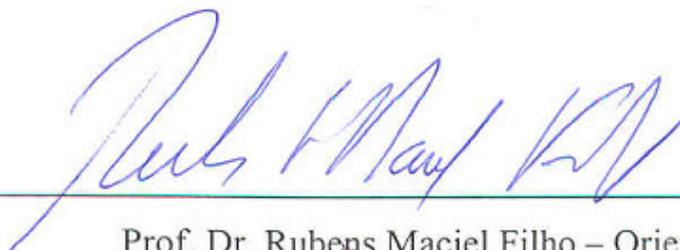
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Osvaldo Vidal Trevisan, César Benedito Batistella

Data da defesa: 29/05/2008

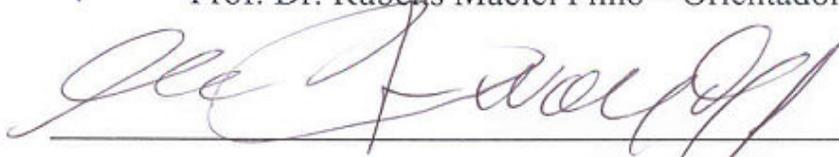
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Melina Savioli Lopes, aprovada em 29 de maio de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador



---

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Co-Orientadora



---

Dr. César Benedito Batistella



---

Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

Dedico este trabalho, aos meus queridos pais, pelo incisivo estímulo aos estudos e pelo imenso amor depositados em mim nesses 26 anos de idade.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, pela orientação e ensinamentos.
- Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, pela co-orientação e amizade.
- Ao Dr. Cesar Benedito Batistella, e as amigas Alessandra Winter, Lamia Zúñiga e Paula Sbaite pelo suporte e dedicação.
- À Lilian Medina pela oportunidade de fazer parte de um projeto de tamanha importância e pela amizade.
- Ao Prof. Dr. Watson Loh e (IQ/UNICAMP), pelo apoio institucional e facilidades oferecidas.
- Aos meus pais, José Marcos e Beth e as minhas irmãs Milena e Emília, pelo amor e imenso incentivo.
- Ao Rubinho, pelo amor e compreensão.
- À PETROBRAS, FAPESP e FINEP, pela oportunidade e pelo apoio financeiro.
- Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Destilação Molecular é um processo de separação que utiliza alto vácuo, temperaturas de operação reduzidas e curta exposição do material à temperatura operacional. O termo resíduo de vácuo (frações pesadas de petróleo) se refere ao fundo da destilação a vácuo, que tem uma temperatura atmosférica equivalente (TAE) acima de 540°C. A determinação da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) é bem estabelecida para frações de petróleos que alcançam o PEV de aproximadamente 565°C por meio das normas da Sociedade Americana de Testes e Materiais. Para temperaturas mais elevadas, não existe, ainda, um método padronizado. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e aprimorar um método apropriado para estender a curva PEV para ser utilizada na caracterização de resíduos de vácuo de petróleos pesados. Por meio de um destilador molecular de filme descendente, experimentos foram realizados usando resíduos de petróleos brasileiros, onde as temperaturas operacionais foram aumentadas sistematicamente. As amostras obtidas em cada uma das temperaturas pré-estabelecidas foram coletadas, quantificadas e caracterizadas para ambas as correntes do destilador. Com uma melhor caracterização dos petróleos brasileiros, que são considerados pesados, será possível aumentar os rendimentos operacionais nas refinarias, além da obtenção de produtos de alto interesse comercial. De acordo com os resultados obtidos, foi possível estender a curva PEV através do processo de Destilação Molecular com boa precisão utilizando a correlação DESTMOL. Isto é de extrema importância, uma vez que permite definir melhores estratégias e condições operacionais para o processamento de petróleo, representando um progresso considerável na análise de frações pesadas de petróleo. Os desenvolvimentos realizados nesse trabalho são muito importantes, pois eles aumentam o conjunto de dados desde que nenhuma metodologia padronizada está disponível para cálculo da curva PEV estendida e devido à grande quantidade de petróleo pesado encontrado hoje.

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

## ABSTRACT

Molecular Distillation is a separation process which explores high vacuum, operation at reduced temperatures and brief exposition of the material to the operating temperature. The term vacuum residue (heavy petroleum fractions) refers to the bottom of the vacuum distillation, which has an atmospheric equivalent temperature (AET) above 540°C. The determination of the True Boiling Point (TBP) curve is well established for petroleum fractions that reach the TBP up to 565°C by the American Society for Testing and Materials (ASTM). Even so, for higher temperatures, there does not exist a standard methodology as yet. The objective of this work is to develop an appropriated method to extend the TBP curve in order to use it for characterizing vacuum residue of heavy petroleum. Through falling film molecular distillator, experiments were carried-out using heavy fractions of Brazilian petroleum, where operating temperatures were increased systematically. The fractions obtained in each one of the pre-established temperatures were collected, quantified and characterized for both streams of the distillator. With a better characterization of the Brazilian petroleum, which is considered heavy, it will be possible to increase the operational yields in refineries, besides obtaining products of greater commercial interest. Regarding the results obtained, it is possible to extend the TBP curve through Molecular Distillation process with very good precision using the DESMOL correlation developed. This is very important since it is possible to define better strategies and operating conditions for the petroleum processing representing a considerable progress in the analysis of heavy petroleum fractions. The developments achieved in this work are very important since no standard methodology is available for calculating the TBP extended curve and due to the large amount of heavy petroleum available currently.

**Keywords:** Petroleum, True Boiling Point Curve, Heavy Petroleum Fractions, Molecular Distillation.

**PARTES DESTA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO FORAM APRESENTADAS NOS  
SEGUINTE CONGRESSOS E REVISTA**

**Lopes, M.S.**, Winter, A., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L. “Análise Estatística Das Frações Pesadas De Petróleo Processadas Através Da Destilação Molecular”, 4º Congresso Brasileiro De P&D Em Petróleo E Gás, Campinas – SP, 2007.

**Lopes, M.S.**, Winter, A., Batistella, C.B., Wolf Maciel, M.R., Maciel Filho, R., Medina, L. “Determinação da curva PEV de um Petróleo Pesado através do Processo de Destilação Molecular e da correlação FRAMOL”, 4º Congresso Brasileiro De P&D Em Petróleo E Gás, Campinas – SP, 2007.

Winter, L. C. Batistella, M. R. Wolf Maciel, R. Maciel Filho, **Lopes, M. S.**, L. Medina “A True Boiling Point Curve Through Molecular Distillation Using Framol Correlation” ICHEAP 8 – The eight International Conference on Chemical & Process Engineering, Gulf of Naples, 24- 27 June 2007.

**M. S. Lopes**, M. R. Wolf Maciel, C. B. Batistella, R. Maciel Filho, L. C. Medina. “Determinação do Peso Molecular de Resíduos de Petróleo provenientes do Processo de destilação Molecular”. XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ, Recife, 2008.

**Melina S. Lopes**, Alessandra Winter, Cesar B. Batistella, Maria Regina Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho, Lilian C. Medina. “Caracterização das Correntes do Processo de Destilação Molecular Aplicado a Frações Pesadas de Petróleo e Aplicação da Correlação FRAMOL para a Curva PEV”. V Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 2007.

**Melina S. Lopes**, Alessandra Winter, Cesar B. Batistella, Rubens Maciel Filho, Maria Regina Wolf Maciel, Lilian L. Medina. “Extensão da Curva PEV- Ponto de Ebulição Verdadeiro Obtidas pelo Processo de Destilação Molecular” Petro&Química, edição nº 306, 2008.

Óscar Javier Celis Ariza, **Melina Savioli Lopes**, André Luiz Jardini, Rubens Maciel Filho, Lilian Carmen Medina, Maria Regina Wolf Maciel. "Thermal Analysis of Brazilian Heavy Oil and Ultra-Heavy Residues Obtained in Molecular Distillation by DSC Evaluation". 19wpc, World Petroleum Congress, July 2008. Madrid, Spain.

## NOMENCLATURA

### *LATINAS*

|                          |  |
|--------------------------|--|
| % D                      | Porcentagem de destilado em massa (g)                              |
| API°                     | <i>American Petroleum Institute</i>                                |
| ANOVA                    | Análise de variância   |
| i                        | Corrente   |
| $K_a$                    | Constante de calibração da amostra ( $\text{gkg}^{-1}\text{mV}$ )  |
| $K_p$                    | Constante de calibração do padrão ( $\text{kgmol}^{-1}\text{mV}$ ) |
| $M_i$                    | Peso Molecular de cada espécie                                     |
| $\overline{M}_n$         | Peso Molecular Médio Numérico (g/mol)                              |
| P                        | Pressão atmosférica observada (mmHg)                               |
| Q                        | Vazão (mL/h)   |
| R                        | Coefficiente de correlação   |
| $R_o$                    | Resistência de referência  |
| T                        | Temperatura (°C)   |
| $T_{\text{alimentação}}$ | Temperatura de alimentação   |
| $T_{\text{condensador}}$ | Temperatura do condensador   |
| $T_{\text{DM}}$          | Temperatura do Destilador Molecular                                |
| $T_{\text{evaporador}}$  | Temperatura do evaporador  |
| VT                       | Temperatura de vapor observada (K)                                 |

### *LETRAS GREGAS*

|            |                                |
|------------|--------------------------------|
| $\alpha$   | Constante de proporcionalidade |
| $\Delta R$ | Varição da resistência         |
| $\Delta s$ | Diferença de potencial         |
| $\Delta T$ | Varição de temperatura         |

**SIGLAS**

|           |  |
|-----------|--|
| ASTM      | American Society for Testing and Materials               |
| CENPES    | Centro de Pesquisas e Desenvolvimento                    |
| DS        | Destilação Simulada                                      |
| CG-DS     | Cromatografia Gasosa por Destilação Simulada             |
| FEQ       | Faculdade de Engenharia Química                          |
| GL        | Graus de Liberdade                                       |
| GLP       | Gás Liquefeito do Petróleo                               |
| IQ        | Instituto de Química                                     |
| LDPS      | Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação |
| LOPCA     | Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado   |
| MQ        | Média Quadrática   |
| PETROBRAS | Petróleo Brasileiro S. A.                                |
| PEV       | Ponto de Ebulição Verdadeiro                             |
| SQ        | Soma Quadrática  |
| TAE       | Temperatura Atmosférica Equivalente (°C)                 |
| UNICAMP   | Universidade Estadual de Campinas                        |
| VPO       | Osmometria de Pressão de Vapor                           |

## SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>DEDICATÓRIA .....</b>                             | <b>i</b>    |
| <b>AGRADECIMENTOS .....</b>                          | <b>ii</b>   |
| <b>RESUMO.....</b>                                   | <b>iii</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                | <b>iv</b>   |
| <b>PUBLICAÇÕES .....</b>                             | <b>v</b>    |
| <b>NOMENCLATURA .....</b>                            | <b>vi</b>   |
| <b>SUMÁRIO.....</b>                                  | <b>viii</b> |
| <br>   |             |
| <b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>      | <b>1</b>    |
| 1.1 INTRODUÇÃO .....                                 | 1           |
| 1.2 OBJETIVO .....                                   | 3           |
| 1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO .....                 | 4           |
| 1.4 CONCLUSÃO .....                                  | 5           |
| <br>   |             |
| <b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>        | <b>6</b>    |
| 2.1 O PETRÓLEO .....                                 | 6           |
| 2.2 LUBRIFICANTES .....                              | 10          |
| 2.3 A CURVA PEV .....                                | 10          |
| 2.4 O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....          | 14          |
| 2.5 O DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE..... | 17          |
| 2.6 OSMOMETRIA DE PRESSAO DE VAPOR.....              | 20          |
| 2.7 CARACTERIZAÇÃO DOS GRUPOS DE PETRÓLEOS .....     | 22          |
| 2.8 DESTILAÇÃO SIMULADA .....                        | 25          |
| 2.9 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....                | 26          |
| 2.10 CONCLUSÃO .....                                 | 28          |
| <br>   |             |
| <b>CAPÍTULO 3: METODOLOGIA .....</b>                 | <b>29</b>   |
| 3.1 O EQUIPAMENTO.....                               | 29          |
| 3.2 O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....          | 32          |

|   |  |           |
|---|--|-----------|
| 3.3   | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....  | 33        |
| 3.4   | OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR.....  | 34        |
| 3.5   | DENSIDADE.....   | 38        |
| 3.6   | MÉTODO SARA ASTM D 4124 .....  | 38        |
| 3.7   | DESTILAÇÃO SIMULADA .....  | 39        |
| 3.8   | REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA .....  | 39        |
| 3.9   | CONCLUSÃO.....   | 40        |
| <b>CAPÍTULO 4: MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....</b>                                       |  | <b>41</b> |
| 4.1   | EXPERIMENTOS COM ÓLEOS LUBRIFICANTES .....   | 41        |
| 4.2   | PLANEJAMENTOS FATORIAL ESTRELA PARA RESÍDUOS DE PETRÓLEOS....  | 42        |
| 4.2.1.  | PLANEJAMENTO FATORIAL ESTRELA DO RESÍDUO DE PETRÓLEO<br>ZETA 400°C+.....   | 42        |
| 4.2.2.  | PLANEJAMENTO FATORIAL ESTRELA DO RESÍDUO DE PETRÓLEO<br>ETA 400°C+.....  | 48        |
| 4.3.  | CONCLUSÃO .....  | 53        |
| <b>CAPÍTULO 5: EXTENSÃO DA CURVA PEV.....</b>   |  | <b>54</b> |
| 5.1   | CONVERSÃO DE TEMPERATURA E DETERMINAÇÃO DE CURVA PEV .....   | 54        |
| 5.2   | EXTENSÃO DA CURVA PEV .....  | 57        |
| 5.3   | CONCLUSÃO .....  | 62        |
| <b>CAPÍTULO 6: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS DAS CORRENTES<br/>DE DESTILADO E DE RESÍDUO .....</b> |  | <b>63</b> |
| 6.1.  | PESO MOLECULAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DA<br>DESTILAÇÃO MOLECULAR .....  | 63        |
| 6.2.  | DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR<br>MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....  | 65        |
| 6.3.  | ANÁLISE DO MÉTODO SARA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO<br>DE DESTILAÇÃO MOLECULAR DE RESÍDUOS DE PETRÓLEO ZETA E<br>ETA 400°C+ ..... | 67        |
| 6.4.  | DESTILAÇÃO SIMULADA DOS CORTES OBTIDOS PELA DESTILAÇÃO<br>MOLECULAR PARA O RESÍDUO DE PETRÓLEO ZETA E ETA 400°C+ .....             | 69        |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.5. CONCLUSÃO .....   | 76        |
| <b>CAPÍTULO7: CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ...</b> | <b>77</b> |
| <b>CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                | <b>80</b> |

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo são apresentadas a Introdução ao tema dessa dissertação, os Objetivos do Trabalho e a Organização da dissertação em forma de capítulos.

## 1.1 INTRODUÇÃO

Para garantir a competitividade e estimular o setor de petróleo, é estratégico o desenvolvimento de pesquisas que buscam uma melhora no rendimento e na qualidade do óleo.

A evolução da qualidade dos derivados, simultaneamente à disponibilidade cada vez maior de petróleos pesados e com maior teor de contaminantes, leva à necessidade de uma caracterização mais detalhada do petróleo nacional.

Esta caracterização mais detalhada irá permitir estabelecer estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Ainda, a redução do consumo geral de energia e utilidades e a minimização da quantidade de resíduos ou produtos de baixo valor agregado diminuirão a possibilidade de contaminação do meio ambiente.

Através de uma caracterização detalhada do petróleo bruto, é possível que se estabeleçam estratégias e condições de processamento, visando um aproveitamento máximo das frações pesadas do petróleo. Estas são processadas em unidades de craqueamento, nas quais torna-se importante utilizar condições operacionais favoráveis para a maximização de produtos de alto valor agregado como o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina.

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

O desenvolvimento de uma correlação envolvendo condições operacionais do processo de destilação molecular (temperatura e porcentagem de destilado) para a

determinação do correspondente ponto de ebulição à pressão atmosférica, para construção da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), a qual é baseada nos valores de temperatura e porcentagem em massa de destilado obtido à pressão atmosférica, na faixa acima de 565°C, amplia a caracterização dos petróleos, hoje não disponível. Logo, é relevante o estudo presente nesse trabalho de dissertação, pois vários petróleos nacionais apresentam frações pesadas em torno de 30%, levando a um baixo valor comercial, já que seu processamento é complexo, principalmente devido à carência nas caracterizações dos resíduos pesadas.

É importante ressaltar que o estabelecimento dessa correlação requer a aplicabilidade da técnica de destilação molecular, permitindo a determinação e extensão desta curva.

O desenvolvimento de uma metodologia para obtenção e caracterização de resíduos pesados de petróleo representa um considerável avanço do sistema de análise desses resíduos que, como consequência imediata, proporciona um melhor aproveitamento do óleo cru, além de ganhos na qualidade do produto final.

Se por um lado, a realidade brasileira é de óleos pesados, por outro, a demanda por produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando e para atender a esta demanda, as refinarias tendem a converter uma parte de seus resíduos em frações leves, e no caso do petróleo brasileiro, necessariamente a diferença na quantidade e na qualidade dos resíduos da coluna de vácuo requer desenvolvimento no sentido de agregar valor a eles e também no de atender à demanda acima mencionada. Estes resíduos contêm grandes quantidades de asfaltenos, que possuem alto peso molecular e componentes aromáticos não-voláteis. A presença de asfaltenos é outro gerador de problemas na produção de óleo, no processamento de resíduos e na combustão de óleos pesados (WANG e ANTHONY, 2003; CALLEJAS e MARTINEZ, 2000; SEIKI e KUMATA, 2000; ROGEL, 2000).

Com o aumento da demanda por produtos como, por exemplo, combustíveis para transporte e destilados médios, de alta qualidade, a obtenção de alta conversão de óleo pesado e betume vêm se tornando o principal alvo das pesquisas para melhoramento do processamento de resíduos (WOLF MACIEL, 2004).

Com isso, o presente trabalho objetiva contribuir com o desenvolvimento de uma metodologia para a caracterização de frações pesadas e ultrapesadas de petróleos nacionais, os quais diferem dos petróleos comumente comercializados até hoje. Como os petróleos nacionais explorados estão cada vez mais pesados, grandes esforços vêm sendo exigidos para melhor aproveitamento nas unidades de refino, através de uma adequada caracterização da fração pesada.

Assim, têm-se os seguintes impactos relevantes deste trabalho de dissertação:

- **Impacto tecnológico:** O desenvolvimento de uma metodologia capaz de obter e caracterizar resíduos de petróleo para uso das refinarias permitirão o aumento do valor de comercialização deste petróleo, o estabelecimento de novas estratégias operacionais para cada tipo de óleo cru e de condições otimizadas da planta.
- **Impacto econômico:** A caracterização e, portanto, o conhecimento das frações pesadas viabilizam uma análise técnico-econômica mais precisa para projeto e operação de plantas de processamento e o conhecimento adicional da curva PEV (extensão da curva PEV), por si só, já trará um ganho significativo na utilização do petróleo.
- **Impacto ambiental:** Através de uma melhor caracterização do petróleo, é possível definir as condições operacionais mais adequadas contribuindo para a redução de resíduos de processamento que, eventualmente, também contam com uma parcela de produtos pesados.

## 1.2 OBJETIVO

O objetivo geral desta de dissertação de mestrado é determinar experimentalmente as curvas de destilação de resíduos de petróleos nacionais (PEVs), utilizando o destilador molecular de filme descendente para obtenção das frações de resíduo e de destilado (sendo estes, correntes de produtos do processo) e através de dados operacionais do processo, testar e continuar os desenvolvimentos da correlação para as curvas PEV. Os objetivos específicos deste trabalho são:

A) Familiarização com o processo de destilação molecular, incluindo experimentos com óleos lubrificantes, para exploração do funcionamento do equipamento.

**B)** Condução dos experimentos com resíduos de petróleos da coluna de destilação a vácuo dos petróleos Zeta e Eta (nomes fantasias), processados em uma unidade piloto do CENPES (fez-se a utilização de nomes fantasias a pedido do fornecedor das amostras de petróleo, por serem informações confidenciais e necessitarem sigilo).

**C)** Determinação de uma curva de destilação estendida (temperatura em função da porcentagem em massa da corrente do destilado) a partir dos dados operacionais obtidos no item **B**. A partir da correlação DESTMOL, converte-se a temperatura utilizada no evaporador do destilador molecular em temperatura atmosférica equivalente (TAE). Assim, pode-se construir a extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV).

**D)** Caracterização físico-química das correntes de destilado e de resíduo obtidas das frações pesadas dos petróleos estudados. Todas as frações obtidas por destilação molecular foram analisadas. Foram utilizadas metodologias para determinar as propriedades das frações, como densidade, peso molecular (feito por osmometria), caracterização química pelo método SARA (que separa os compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e destilação simulada dos cortes da destilação molecular.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Desta forma, no *Capítulo 2*, está apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais tópicos de estudo deste trabalho, dentre os quais podem ser citados o petróleo, o processo de destilação molecular, a curva PEV e a caracterização das correntes de destilado e de resíduo; serão citados aqui, ainda, os principais trabalhos realizados nestas áreas.

O *Capítulo 3* apresenta a descrição do equipamento de destilação molecular e o procedimento experimental para os dois tipos de resíduos de petróleos estudados, Zeta e Eta 400°C+.

No *Capítulo 4*, estão apresentados os planejamentos dos experimentos e uma discussão dos resultados obtidos.

No *Capítulo 5*, encontra-se a curva PEV (ponto de ebulição verdadeiro) estendida para os resíduos de petróleos estudados Zeta e Eta 400°C+.

A caracterização físico-química das correntes de destilado e de resíduo está apresentada no *Capítulo 6*.

A conclusão e sugestões para trabalhos futuros estão apresentadas no *Capítulo 7*.

Finalmente, no *Capítulo 8*, será apresentada a bibliografia utilizada.

#### **1.4 CONCLUSÃO**

Essa dissertação de mestrado foi dividida em oito capítulos. Os objetivos desse trabalho são: a destilação de resíduos de petróleo utilizando o destilador molecular, extensão da curva PEV (ponto de ebulição verdadeiro) e caracterização físico-química das correntes de destilado e de resíduo. Os resíduos de petróleos estudados nessa dissertação são inéditos na literatura publicada.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados conceitos e revisão bibliográfica para uma boa conceituação dessa dissertação.

### 2.1 O PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de compostos, em sua maior parte formada por átomos de carbono e hidrogênio, chamados hidrocarbonetos; além de moléculas que contém heteroátomos, tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais.

Estudos arqueológicos mostram que a utilização do petróleo iniciou-se 4000 anos a.C. sob diferentes denominações, tais como betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de São Quirino, nafta da Pérsia, entre outras. Neste trabalho, o óleo cru será denominado petróleo, enquanto, os sub-produtos receberão nomes comercialmente e industrialmente conhecidos de acordo com as suas especificações.

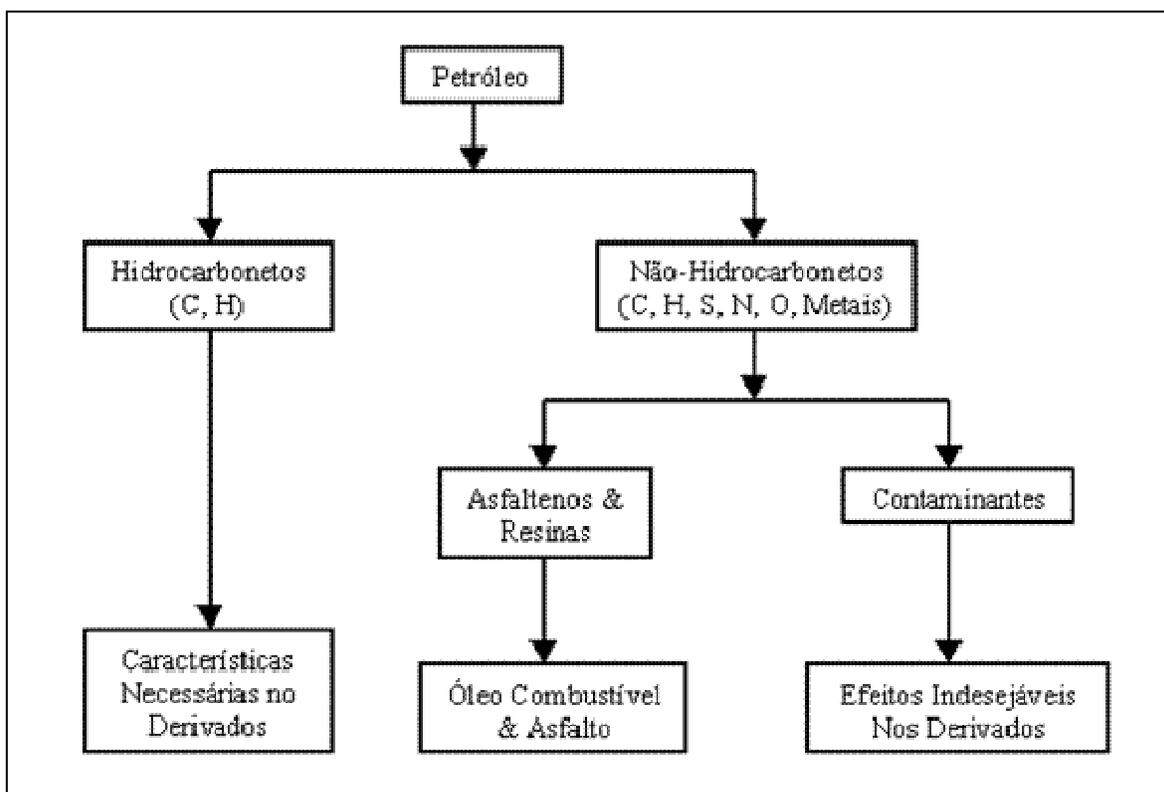
Apesar de possuírem diferentes características físicas como, por exemplo, óleos fluidos e claros com grandes proporções de destilados leves até óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados, a sua composição centesimal varia muito pouco. Isto é explicado através da composição química do petróleo, sendo composto majoritariamente por séries de hidrocarbonetos homólogos (FARAH, 2003).

A *American Society for Testing and Materials* (2002), ASTM, define petróleo como: Uma mistura de ocorrências naturais, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo.

Todo petróleo em estado natural é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos. Não obstante essa mistura de compostos orgânicos de que se constitui, o petróleo conta, em proporções bem menores, com derivados oxigenados, nitrogenados e sulfurados. Esses átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre se combinam de forma infinitamente variável. Aos componentes mais viscosos e pesados correspondem moléculas contendo grande número de átomos de carbono, enquanto que os componentes mais leves e voláteis apresentam número menor de átomos de carbono, formando cadeias menos longas.

Os principais constituintes do petróleo, os hidrocarbonetos, podem chegar a mais de 90%, de sua composição, e podem ser classificados em: saturados, onde as moléculas contêm quantidade de átomos de hidrogênio suficiente para saturar os átomos de carbono, e em insaturados, neste caso, as moléculas não contêm quantidade suficiente de átomos de hidrogênio para saturar os átomos de carbono. Os hidrocarbonetos saturados podem ser divididos ainda em parafínicos, cujas cadeias de átomos são retilíneas com ligações simples e em naftênicos, de cadeias fechadas com ligações simples. Os insaturados se dividem em aromáticos, de cadeias fechadas, apresentando ligações duplas e simples alternadas, ou seja, núcleo benzênico; diolefinas, cujas cadeias são retilíneas com duas ligações duplas e em acetilênicos de cadeias retilíneas com tripla ligação. Os petróleos encontrados no Brasil têm sido, predominantemente, de base parafínica.

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejadas nos derivados, petróleo contém os chamados não hidrocarbonetos. Os não hidrocarbonetos englobam as substâncias contaminantes, orgânicas e inorgânicas, responsáveis por efeitos indesejáveis nos derivados do petróleo. Apesar de conterem heteroátomos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, as resinas e asfaltos não são considerados contaminantes, pois são os principais constituintes do asfalto e de óleos combustíveis pesados. Os contaminantes orgânicos são constituídos por hidrocarbonetos onde ocorre a substituição do hidrogênio por elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais ou a adição de algum destes elementos à molécula. A ocorrência dos contaminantes no petróleo é variável, podendo aparecer em toda a faixa de ebulição; de forma geral, eles tendem a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas (Figura 2.1).



**Figura 2.1:** Constituição do petróleo: os contaminantes (Adaptada de FARAH, 2003).

O processo de refino constitui-se de uma série de beneficiamentos pelo qual o petróleo bruto passa para a obtenção de sub-produtos determinados. Refinar petróleo é, portanto, separar os cortes desejados, processá-los e industrializá-los, transformando-os em produtos vendáveis. O objetivo inicial das operações na refinaria consiste em conhecer a composição do petróleo a destilar, pois são variáveis a constituição e o aspecto do petróleo bruto, segundo a formação geológica do reservatório de onde é extraído. O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. Isto se deve à grande variedade de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos que podem ocorrer em sua composição e que apresentam propriedades físicas bastante distintas entre si. Assim, as propriedades físicas dos petróleos podem variar, principalmente, de acordo com o tipo predominante de hidrocarbonetos presentes. A diversidade de tipos e características de hidrocarbonetos que ocorrem no petróleo vai se refletir nos derivados obtidos pela sua separação por processos físicos. A diversidade de produtos será, ainda, aumentada pelos processos químicos de transformação existentes nas refinarias.

O processamento de petróleo inicia-se com as Destilações Atmosférica e de Vácuo, de onde se obtém o que se chama de frações básicas de refino, as quais podem compor diretamente um produto de petróleo ou servir de carga para outros processos. A destilação de petróleo é um processo físico que separa os constituintes de acordo com seus pontos de ebulição, obtendo-se as possíveis destinações mostradas na Tabela 2.1. Os dados da Tabela 2.1 podem variar de acordo com a composição do petróleo cru.

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

**Tabela 2.1:** Aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo (apud WINTER, 2007).

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

No presente trabalho foram estudados os resíduos de petróleo Zeta e Eta (nomes fantasias). Estes resíduos de petróleo foram fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS e não se trata de um resíduo de petróleo bruto, e sim, de um resíduo de petróleo provenientes da base da coluna de destilação atmosférica da unidade de destilação do Laboratório de Processos do CENPES/PETROBRAS.

## 2.2 LUBRIFICANTES

Óleos lubrificantes básicos são óleos obtidos do refino de determinados tipos de petróleo.

A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra. Serão investigados, neste trabalho, dois tipos de óleos lubrificantes nacionais, com viscosidades diferentes.

## 2.3 A CURVA PEV

A destilação é uma operação unitária (processo físico de separação), que utiliza o princípio das diferenças dos pontos de ebulição das substâncias presentes em uma mistura para separá-las. A destilação tem, basicamente, dois pontos de utilização:

- Obtenção da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) de petróleo;
- Obtenção de cortes.

No CENPES/PETROBRAS, realiza-se a destilação do petróleo seguindo o método ASTM D 2892, para ensaio à pressão atmosférica, e ASTM D 5236 para destilação em condições a vácuo. Essa operação a vácuo é necessária para evitar o craqueamento térmico da amostra (quebra de hidrocarbonetos), que ocorre em temperaturas acima de 340°C.

Com os dados destas destilações (a avaliação da temperatura e rendimento das amostras obtidas) é obtida a curva de destilação de Pontos de Ebulição Verdadeiros (PEV). A partir deste processo, se conhecem os rendimentos de cada derivado no petróleo. As amostras que são analisadas para se conhecer a qualidade dos derivados também são obtidas a partir deste processo.

O petróleo é avaliado em termos da curva PEV, o que pode possibilitar investigação de campos de produção, estabelecer estratégias operacionais e otimização de processos (MACIEL FILHO, 2006).

A representação da curva PEV é feita por diagramas denominados gráficos de distribuição. Neles, podem-se definir o rendimento do petróleo como as porcentagens de destilado versus a temperatura. Esta propriedade permite, então, estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado.

A determinação da curva PEV está bem estabelecida para frações destiladas que alcançam valores de temperatura de ebulição de até 565°C. Dois métodos convencionais especificados pela American Society for Testing and Materials (ASTM) são necessários para a determinação da distribuição de ponto de ebulição de óleos crus. O primeiro método, ASTM D2892, é satisfatório para a destilação abaixo de 400°C.

O segundo método, ASTM D5236, realizado a pressões reduzidas (50-0,1 mmHg) pode ser usado para evitar o craqueamento térmico, permitindo a destilação de componentes crus que entram em ebulição a temperaturas superiores a 400°C. O máximo de temperatura atmosférica equivalente possivelmente atingida com o método ASTM D5236 é 565°C.

No entanto, para valores de temperaturas maiores que 565°C não existe, ainda, uma metodologia padrão estabelecida para a determinação da curva PEV. A extensão da curva PEV do petróleo é muito importante, pois, para alguns petróleos, o rendimento mássico acima de 565°C pode ser superior a 30%. Isso implica num melhor aproveitamento do petróleo aumentando assim a quantidade de destilado.

Dentre algumas propostas correntes para a determinação da curva PEV acima de 565 °C está a destilação simulada por cromatografia gasosa (DS-CG) que não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565°C são analisadas, por apresentarem grande quantidade de componentes com elevado peso molecular. A destilação simulada a altas temperaturas por cromatografia gasosa (MADHUSUDAN, 1998) é um método que também não é padronizado e apresenta problemas de decomposição térmica, devido à sua elevada temperatura operacional, gerando resultados com certo grau de incerteza.

Outros métodos, como destilação simulada por cromatografia líquida (PADLO e KUGLER, 1996) e a destilação simulada por fluido supercrítico (SATO *et al.*, 2000), também não estão padronizados, pois são técnicas recentes e não estão plenamente estabelecidas.

Atualmente, tem-se o método utilizando o processo de destilação molecular (WOLF MACIEL e MACIEL FILHO, 2001, 2004) o qual se apresenta como técnica potencial para obtenção de porcentagem mássica em relação à temperatura para as frações de destilado. Em BATISTELLA (1999), pode ser verificada a robustez do processo de destilação molecular, uma vez que apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevado peso molecular e termicamente sensíveis (BATISTELLA e MACIEL, 1998). No caso do petróleo, evita o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. A técnica da destilação molecular tem sido reportada (BURROWS, 1960 e BODUSZYNSKI e ALTGELT, 1994). No caso do petróleo, deve-se estabelecer uma relação entre as condições operacionais da destilação molecular e a curva PEV.

Em BATISTELLA (2005), uma nova correlação foi apresentada seguindo esta metodologia. Os dados de temperatura do destilador molecular e porcentagem em massa de destilado, determinados experimentalmente, foram utilizados para extensão da curva PEV (Equação 2.1).

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

onde:

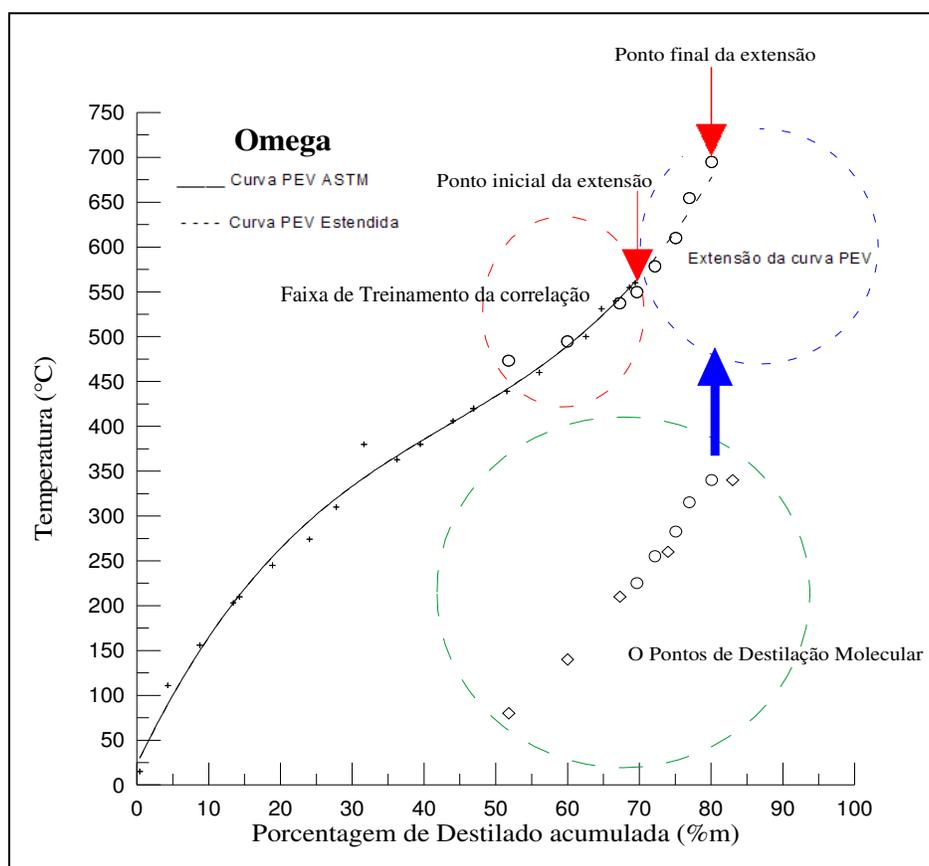
PEV = Ponto de Ebulição Verdadeiro (°C);

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

Esta correlação, denominada Correlação DESTMOL, permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, que são as que se utilizam nas curvas PEV convencionais.

Segundo SBAITE (2005), a extensão da curva PEV a partir da correlação DESTMOL atingiu valores próximos a 700°C, com muito boa continuidade e substancial coincidência com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas ASTM. No entanto, avaliando-se as curvas projetadas para valores de corte tendendo a 100% (Figura 2.2), verificou-se a tendência da curva para uma assintótica, enquanto que a extrapolação da curva PEV obtida via ASTM tende a se estabilizar, ou seja, comportamento não comum, até porque a extensão não é prevista no ajuste da correlação com os dados da ASTM.

Em Sbaite *et al* (2006) foi estendida a curva PEV através do processo de destilação molecular, utilizando a correlação DESTMOL. Esta apresentou ótimos resultados e uma boa precisão, contribuindo para a valorização do petróleo pesado.



**Figura 2.2:** Curvas PEV ASTM e determinada por SBAITE (2005), e sua extensão até próximos 100% de destilação do petróleo Omega.

Ainda, segundo SBAITE (2005), a extensão da curva PEV a partir dos dados obtidos com a destilação molecular, proporcionou bons ajustes incluindo os valores de PEV acima de 700°C. A expressão desenvolvida foi feita para um universo de apenas 04 petróleos. Com um universo maior de dados, a correlação DESTMOL poderá ser ajustada para uma maior precisão, incluindo a extensão para valores de PEV acima de 700°C.

Portanto, a partir do processo de destilação molecular pode-se fazer a extensão da curva PEV trabalhando com os resíduos de petróleos provenientes da destilação atmosférica, doados pelo CENPES/PETROBRAS. A curva PEV para esses petróleos está bem definida para temperaturas até 560°C, neste trabalho fez-se a extensão dessa curva a partir da porcentagem de destilado acumulado na destilação atmosférica.

#### **2.4 - O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

A destilação molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído. (BATISTELLA, 1996). Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943).

Segundo FREGOLENTE (2006), a destilação molecular é um robusto processo de separação, purificação e/ou concentração de produtos naturais. Geralmente, os materiais processados são complexos termicamente sensíveis, tais como vitaminas e ácidos graxos insaturados.

A Destilação Molecular é um bom método de separação quando comparado à destilação convencional e é muito aplicado na área de cosméticos. A introdução de uma nova era na cosmetologia requer freqüentemente o desenvolvimento de novos produtos e de técnicas de purificação de óleos ou ácidos graxos (CERMAK, 2007).

Em FREGOLENTE (2005), foi utilizado o destilador molecular centrífugo para separar produtos de glicerólise com a finalidade de concentrar monoglicerídeos, importantes emulsificantes nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética. Seu rendimento ficou em torno de 96% ,confirmando a eficiência da técnica.

Segundo STEVEN (2007), a unidade de destilação molecular é um poderoso método de separação; a separação ocorre a pressões extremamente baixas, por isso, a temperatura é reduzida em comparação com temperaturas normais de destilações e o torna muito adequado para separação de ácidos graxos.

O equipamento foi desenvolvido para purificar produtos termicamente sensíveis. Hoje é muito usado na purificação de materiais de alto valor agregado como nas indústrias de química fina. Têm-se aqui mais algumas aplicações usuais para este processo:

- Produção de vitamina A através do óleo de palma (BATISTELLA *et al.*, 1998);
- Produção de vitamina E a partir de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  tocoferóis obtidos do destilado desodorizado do óleo de soja (MARTINS *et al.*, 2006);
- Produção de vitamina K (HICKMAN, 1943);
- Separação de produtos de alto peso molecular derivados do petróleo (BURCH, 1928 e HOLLÓ, *et al.*, 1971);
- Purificação e fracionamento de óleos essenciais (HOLLÓ *et al.*, 1971);
- Separação de derivados de petróleo (SBAITE, 2005);
- Desacidificação do óleo de semente de uva (MARTINELLO, *et al.*, 2007);
- Processo de purificação do extrato de octacosanol do farelo de arroz (CHEN, *et al.*, 2007);
- Purificação de 1,2-diacigliceróis de óleos vegetais por destilação molecular (COMPTON, *et al.*, 2008).

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a

0,0001 mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios (SBAITE, 2005).

A destilação molecular opera eficientemente a pressões de 0,001 mmHg, onde a taxa de destilação é máxima, sem ocorrer retorno das moléculas evaporadas devido a quase ausência de colisões de moléculas na fase vapor (BATISTELLA, 1999).

Assim, a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e, correspondentemente, baixa temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (ERCIYES *et al.*, 1987).

A destilação molecular eficiente exige a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Isso é feito de três maneiras:

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

O poder de separação dos destiladores moleculares é definido como a razão entre a separação na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande (BATISTELLA, 1999).

## 2.5 - O Destilador Molecular de Filme Descendente

O equipamento de destilação molecular de filme descendente utilizado nesse trabalho contém um cilindro duplo encamisado vertical e um condensador interno centrado. Também contém um dispositivo de alimentação com bomba de engrenagem; carrosséis giratórios que controlam a descarga de amostra nos cilindros coletores para destilados e resíduos; um jogo de bombas de vácuo com um “trap” em linha à baixa temperatura e 04 unidades de aquecimento (SBAITE,2005).

Uma característica especial de destilação molecular é o fato de que o processo pode ser realizado a pressões abaixo de 0,01 mmHg absoluto. Isto significa que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura de filme reduzida (entre 0,05 e 2 mm dependendo da viscosidade do material em estudo) torna possível um tempo de residência muito curto na superfície de evaporador aquecido, isto é, menos de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que frações podem ser destiladas sem chegar à faixa de temperatura de decomposição.

Um equipamento típico de destilação molecular de filme descendente é mostrado na Figura 2.3. A parte principal do destilador consiste de um evaporador e de um condensador, ambos cilíndricos e concêntricos. A distância entre as paredes do evaporador e do condensador é da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente, da ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mmHg. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido quente, conforme o tipo do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente a água. As dimensões principais desse equipamento são da ordem de 10 cm de altura (escala de laboratório), até 05 metros de altura (escala industrial).

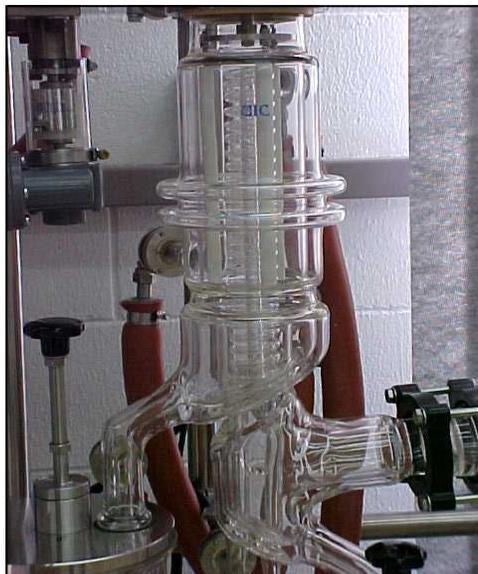
O líquido a ser destilado é transportado de um tanque reservatório até um pré-aquecedor, onde adquire a temperatura de alimentação necessária. A seguir, o líquido é submetido a uma desgaseificação numa câmara anterior ao destilador e, finalmente, é alimentado na parte superior do evaporador. A taxa de alimentação do líquido a ser destilado deve ser controlada, quer seja por meio de uma válvula, quer seja por uma bomba dosadora (BATISTELLA, 1999).



**Figura 2.3:** Foto do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

Na Figura 2.4 é possível visualizar em detalhe a unidade de destilação molecular, contendo um evaporador vertical e um condensador interno centrado. O conjunto do equipamento contém também um dispositivo de alimentação com bomba de engrenagem, carrosséis giratórios que controlam a descarga de amostra nos cilindros coletores para destilados e resíduos (o que facilita a operação, uma vez que não há necessidade de quebra do vácuo a cada temperatura utilizada), um jogo de bombas de vácuo com um *trap* em linha à baixa temperatura e 04 unidades de aquecimento.

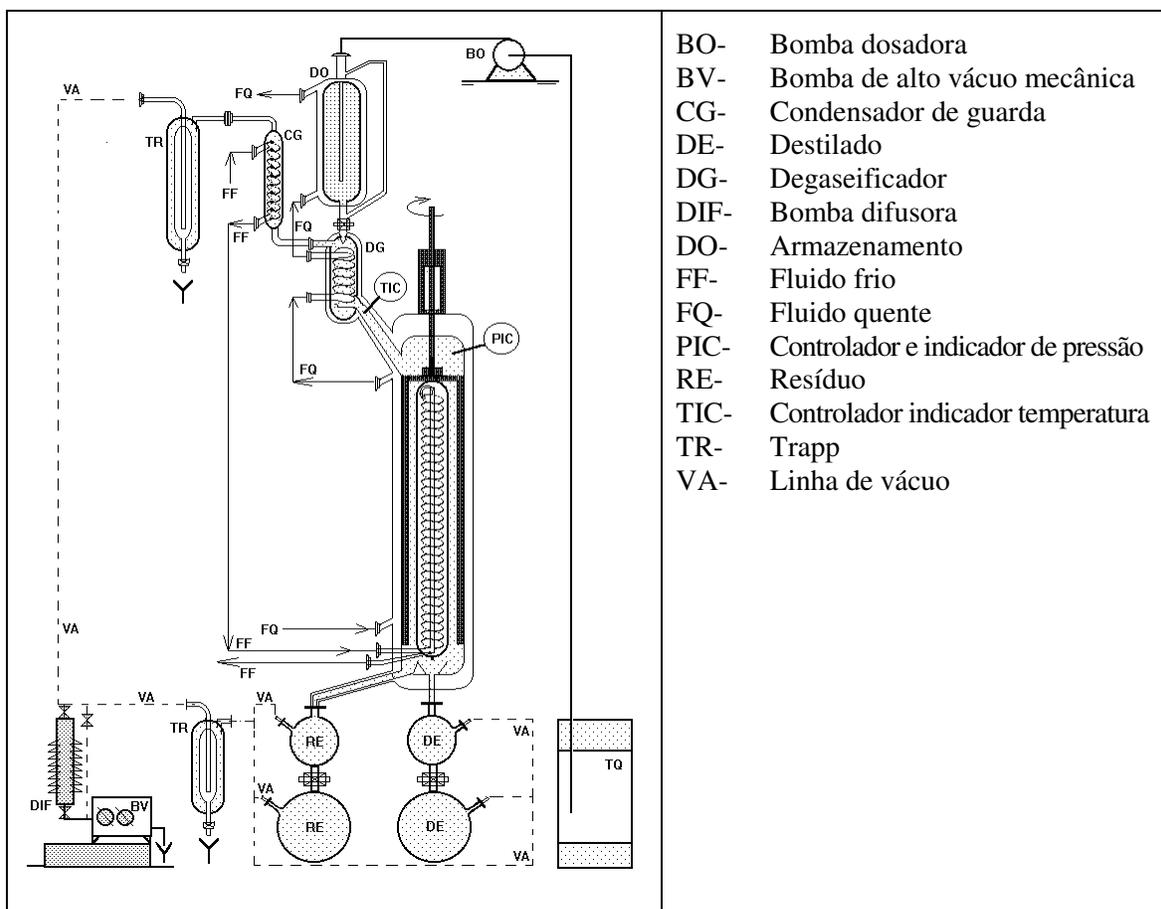
O princípio de operação é como se segue: uma bomba de engrenagem de vazão constante alimenta a amostra sobre um prato de distribuição de líquido. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador, a qual está aquecida; a gravidade faz com que o líquido flua para baixo onde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



**Figura 2.4:** Foto em detalhe do evaporador e condensador do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP.

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

Por fim, na Figura 2.5 está ilustrado um esquema do destilador molecular, indicando os principais componentes do equipamento, como: o vaso de alimentação, o corpo do destilador, o rotor, o sistema de trap, as bombas responsáveis pelo vácuo, o recipiente coletor da fração destilado e de resíduo.



**Figura 2.5:** Esquema do Destilador Molecular (BATISTELLA *et al.*, 2005).

## 2.6 OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR

A técnica de osmometria de pressão de vapor tem sido utilizada com sucesso na determinação de peso molecular de compostos orgânicos e de polímeros. Alguns polímeros apresentam um alto grau de polidispersidade, consistindo em uma mistura de muitas espécies moleculares (RAMOS, 2001).

A determinação do peso molecular é uma variável imprescindível nos modelos termodinâmicos que descrevem a destilação molecular de resíduos de petróleo, que envolve temperatura, pressão e composição.

A técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO) para determinação de peso molecular é baseada em medidas de propriedades coligativas. A relação entre propriedades coligativas e peso molecular médio numérico é válida para soluções diluídas e baseia-se no

fato de que, nestas condições, a atividade do soluto torna-se igual à sua fração molar. Pode-se verificar também, que a atividade do solvente, nestas condições, é igual à sua fração molar e, como consequência, a depressão da atividade do solvente pelo soluto é igual à fração molar do soluto. Portanto, em osmometria de pressão de vapor, o abaixamento da pressão de vapor em relação ao solvente puro é proporcional à quantidade de soluto não volátil adicionada.

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

O osmômetro possui dois circuitos termistores (Figura 2.6) que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura. Sendo assim, em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar o peso molecular. Neste ensaio, ao injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores ocorrerá uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor e a condensação do vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando quedas na temperatura e na resistência.



**Figura 2.6:** Osmômetro de pressão de vapor, equipamento utilizado na determinação de peso molecular.

A osmometria de pressão de vapor para determinação do peso molecular é uma técnica relativa, pois envolve o uso de uma substância de peso molecular conhecida como referência. O peso molecular é determinado pela relação entre duas constantes calculadas, a da substância de referência (padrão primário) e a da substância que se deseja determinar peso molecular.

## 2.7 CARACTERIZAÇÃO DOS GRUPOS DO PETRÓLEO

A avaliação, ou caracterização de petróleos, é a atividade que, através de análises qualitativas e quantitativas dos componentes dos petróleos, visa dar subsídios para os diversos segmentos da indústria do petróleo no tocante às características dos petróleos e seus derivados, além de identificar a potencialidade de produção de produtos especiais.

Por serem misturas complexas, o petróleo e seus derivados devem ser caracterizados por métodos próprios que permitam conhecer o seu comportamento físico e químico, quando submetidos a diferentes condições de operação. Caracterizar uma substância significa descrever como ela se comporta do ponto de vista químico e físico-químico. A caracterização de uma substância pode ser obtida por determinações experimentais de sua composição e de suas propriedades químicas e físico-químicas ou por métodos de cálculo que permitam estimar a composição e as propriedades da substância (FARAH, 2003)

Desde o início da indústria de petróleo, detectou-se a necessidade de se dispor de métodos de estimativa da caracterização físico-química das frações do petróleo, devido à dificuldade de se dispor de métodos analíticos que forneçam estes dados a um custo baixo.

Em 1951, VAN NES e VAN WESTEN disseram que a separação das frações pesadas em componentes individuais é uma empreitada sem esperança. Mesmo a preparação e identificação de frações uniformes – contendo exclusivamente moléculas de mesmo tipo e tamanho – é extremamente difícil e demanda muito tempo. Tal pensamento foi reafirmado por ALTGELT e BODUSZYNSKI (1994), mais recentemente (apud RAMOS, 2001).

Esta afirmação, feita há mais de 50 anos, ainda permanece atual, tornando-se cada vez mais presente na medida em que crescem a necessidade de conhecimento físico-

químico do petróleo e suas frações, especialmente as pesadas. Quanto maior o ponto de ebulição da fração de petróleo, maior a sua complexidade química e tanto mais difícil e cara é a sua caracterização por técnicas analíticas de laboratório.

O emprego da cromatografia gasosa permite, de forma usual, a determinação da composição molecular de naftas leves, de ponto de ebulição menor que 130°C. Para naftas pesadas, de ponto de ebulição entre 130°C e 220°C, a aplicação da cromatografia gasosa é mais problemática. Neste caso, opta-se pela sua separação em grupos de compostos, conhecida como cromatografia gasosa PIONA que fornece a composição química por grupos de compostos do tipo parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos de mesmo número de átomos de 15 carbono. Para as frações médias e pesadas de destilação destinadas à produção de querosene de aviação, entre 180°C e 240°C, de diesel, entre 240°C e 360°C, e gasóleo, entre 360°C e 550°C, aplica-se a espectrometria de massa combinada com a cromatografia gasosa e/ou líquida, para se conhecer sua composição em termos de famílias de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e poliaromáticos (FARAH, 2005).

Neste trabalho foi utilizado o método SARA (separação de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) para identificar o percentual de compostos aromáticos presentes nas amostras coletadas.

Outra técnica usual para quantificar os compostos aromáticos das amostras de resíduos obtidas das destilações moleculares de petróleos é a técnica de separação SAP, que separa a amostra em compostos saturados, aromáticos e polares.

Esta técnica foi proposta por RADKE *et al.* (1980) que desenvolveram um método para a separação de grupos de hidrocarbonetos, aplicados a análises geoquímicas de óleos crus. O método propõe a separação da amostra em três grandes grupos: aromáticos, saturados e polares.

Novos procedimentos de separação estão em desenvolvimento, destacando-se a chamada destilação molecular, “*shorts path*”. Por este processo, consegue-se separar uma fração com ponto de ebulição entre 550°C e 700°C, sobre a qual pode ser conduzida a técnica de cromatografia líquida associada à espectrometria de massas, obtendo-se informações semelhantes às obtidas para as frações de gasóleo de vácuo. Porém, as técnicas

disponíveis são muito trabalhosas, de alto custo, e os resultados são, freqüentemente, discordantes entre si. Para fins de pesquisas, recentemente, foi utilizada uma enorme máquina de espectroscopia de massa, desenvolvida originalmente para identificar partículas nucleares e compostos individuais de massa molar até 1000 kg/kmol, para análise de um óleo brasileiro e de outros de outras origens (RODGERS, 2002). A composição das frações residuais ainda permanece bastante desconhecida, apesar dos grandes esforços de pesquisa realizados. Em termos de composição química, pode-se obter a porcentagem de carbono, hidrogênio, enxofre e nitrogênio por análise elementar e as porcentagens de carbono aromático e de carbono saturado por ressonância magnética nuclear (RMN).

Neste trabalho, o pré-fracionamento envolve todas as etapas e procedimentos que pretendem separar os resíduos da destilação molecular em grandes grupos de compostos saturados, aromáticos e polares.

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

Alguns métodos utilizando a cromatografia clássica são utilizados até hoje na indústria de petróleo como é o caso dos métodos ASTM D-1319/98 e ASTM D-2549/91.

JEWELL *et al.* (1972) desenvolveram um método para separação de destilados pesados de petróleos. Este método tornou-se popular como método SARA e separa a amostra em grupos de ácidos, bases, compostos nitrogenados neutros, saturados e aromáticos. As técnicas analíticas usadas incluem cromatografia de troca iônica, cromatografia de coordenação e cromatografia de adsorção.

JONES *et al.* (1977) desenvolveram um método de fracionamento de petróleos utilizando a cromatografia líquida. O método é bastante interessante por utilizar um único gel (Sephadex LH-20) em três diferentes mecanismos de retenção. Este método é designado a produtos de grandes quantidades de frações para testes biológicos com alterações mínimas na composição das amostras.

VOGH e THOMSON (1981) desenvolveram um método para fracionamento de petróleos e óleos crus utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) preparativa, em colunas de alumina e sílica gel.

## 2.8 DESTILAÇÃO SIMULADA

Na indústria do petróleo, a destilação é o processo de separação mais utilizado. O conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes de óleos crus e de produtos do processo de refino do petróleo é essencial para o controle desse processo e a garantia da qualidade do mesmo.

Os primeiros procedimentos de destilação, padronizados pela "American Society for Testing and Materials" (ASTM), datam de 1926 (FERREIRA, 2005). Entretanto, na década de sessenta, foi introduzido o conceito de destilação simulada (DS, ou SIMDIS), que passou a fornecer informações bastante confiáveis para a indústria do petróleo em um intervalo de tempo menor.

A tecnologia utilizada nesse processo é baseada na cromatografia gasosa, inicialmente proposta com a utilização de colunas recheadas. Com o advento da DS, baseada em métodos cromatográficos, os métodos de destilação convencionais passaram a ser denominados métodos de destilação física, como uma forma de diferenciação entre os diferentes processos.

A análise cromatográfica por destilação simulada deve ser capaz de fornecer, como resultado final, uma curva de destilação semelhante à curva gerada pelo método convencional PEV.

Comparando-se as duas técnicas citadas acima, tem-se uma relação de vantagens e desvantagens no uso da destilação simulada em relação ao método convencional PEV.

Dentre as vantagens desse método, podem ser citadas:

- A amostra pode ser obtida em um intervalo de tempo menor;
- Os valores de PFE (Ponto Final de Ebulição) alcançados são bem maiores;
- Pequena quantidade de amostra é necessária para realização dos ensaios;

- Baixo custo;
- Alto nível de automação envolvido no processo;
- Maior reprodutibilidade dos dados devido a pouca intervenção do operador.

Dentre as desvantagens, tem-se:

- Não é possível obter amostras de destilado para análises.

A cromatografia gasosa de alta temperatura é uma técnica de separação onde a fase móvel é constituída por um gás de arraste inerte, enquanto que a fase estacionária pode ser composta de um líquido ou um sólido. Através deste método, gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados de acordo com a distribuição diferencial de seus componentes entre as fases.

Os gases mais utilizados são: nitrogênio, hidrogênio, hélio e argônio. A separação da amostra ocorre, preferencialmente, por eluição, da seguinte forma: através de um sistema de injeção, a amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária; por meio de uma corrente contínua de gás, que a arrasta após a vaporização. Essa vaporização acontece sob ação de temperaturas convenientes no local de injeção das amostras, bem como na coluna. Desta forma, de acordo com as propriedades dos diferentes componentes da amostra em relação às da fase estacionária, tais substâncias vão sendo retidas por tempos determinados, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Estas passam, então, por um detector adequado, que envia um sinal para um registrador. Isto possibilita a detecção e quantificação dos diversos componentes da amostra.

## 2.9 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A necessidade da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES e LEMMA, 2005).

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e

erro (BOX *et. al.*, 1978 apud RODRIGUES e LEMMA, 2005). Para que esta metodologia atinja os objetivos desejados, é necessária a integração do processo, da estatística e do bom senso.

Em geral, a estatística é usada quando a quantidade de informações é numerosa, porém a atividade estatística mais importante não é a análise de dados, e sim o planejamento dos experimentos em que estes dados devem ser obtidos, e quando isso é feito de forma apropriada, muitas conclusões podem ser tiradas (BARROS NETO *et al.*, 1986).

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

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

No processo de destilação molecular tem-se, basicamente, 05 variáveis de operação, sendo elas: temperatura da alimentação, vazão da alimentação, temperatura do evaporador, temperatura do resíduo e temperatura do condensador. Em MACIEL (2006), foi realizado um planejamento fatorial para estudar as variáveis mais significativas para o processo. Foi possível determinar que a temperatura do evaporador é a variável mais significativa no processo de destilação molecular.

Nessa dissertação, o software Estatística 7.0 foi usado como ferramenta na análise estatística. No Capítulo 4, são mostrados com mais detalhes os planejamentos dos experimentos executados no destilador molecular, usando como matéria prima petróleo.

## **2.10 CONCLUSÃO**

Através da destilação molecular torna-se possível a extensão da curva PEV para petróleos nacionais ultrapesados. Com as análises de densidade, peso molecular, destilação simulada e análises dos compostos pelo método SARA, os resíduos de petróleo em estudo são conhecidos. No próximo capítulo encontra-se a metodologia utilizada nessa dissertação de mestrado.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

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

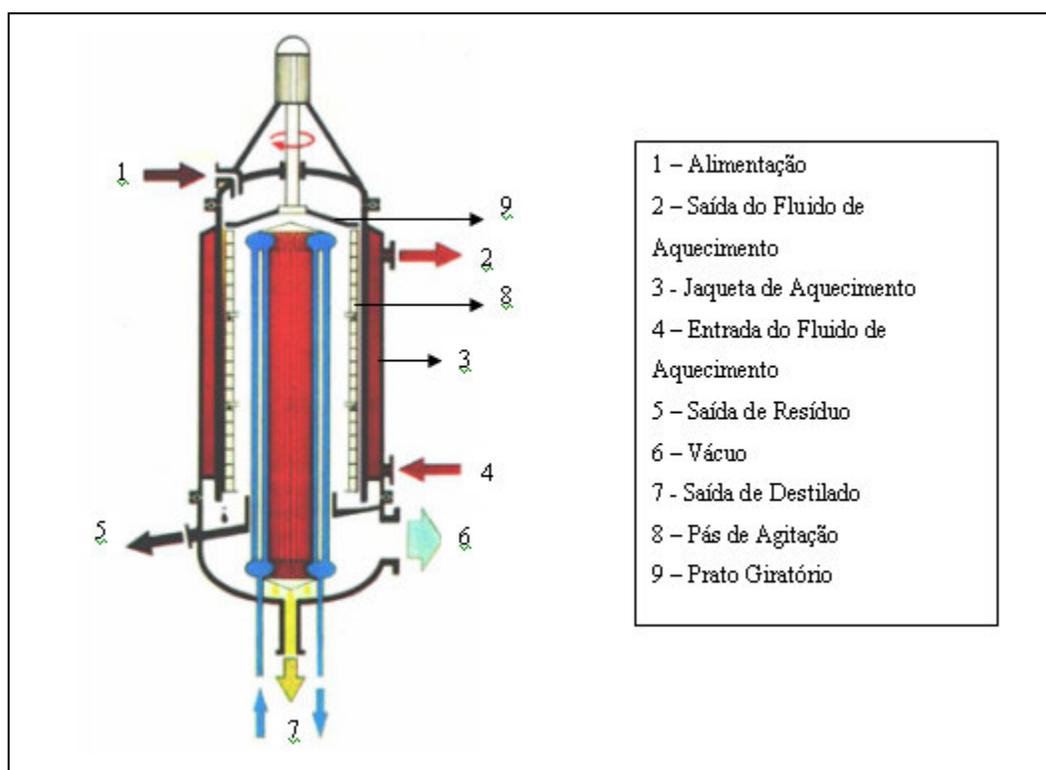
### 3.1 O EQUIPAMENTO

O destilador molecular de filme descendente utilizado neste trabalho de dissertação foi fabricado pela UIC-GmbH, modelo KDL 5, disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Unicamp (Figura 2.3).

O princípio de operação (Figura 2.3) é como se segue: uma bomba de engrenagem, com uma vazão pré-estabelecida alimenta a amostra proveniente de um recipiente com aquecimento a uma temperatura de alimentação, também pré-estabelecida sobre um prato de distribuição giratório. A força centrífuga distribui o material sobre a superfície interna do evaporador que também se encontra a uma temperatura pré-estabelecida; a gravidade faz o petróleo fluir para baixo; o sistema de agitação redistribui a amostra uniformemente e constantemente ao redor do evaporador até a extremidade inferior na forma de um filme muito fino na parede de evaporador, onde é parcialmente vaporizado. Esta condição é fundamental para que a relação área de evaporação por volume destilante seja a máxima possível (SBAITE, 2005).

O condensador é composto por um sistema de serpentinas em vidro colocado na parte central do destilador por onde circula um fluido frio, no caso, água. O aquecimento do evaporador é feito pelo líquido térmico que circula pela jaqueta (lado mais externo do destilador). Os componentes voláteis do material da alimentação vaporizam deste filme fino e condensam no condensador interno resfriado. Na parte inferior do equipamento, através de chicanas, o destilado e o resíduo são conduzidos separadamente aos recipientes coletores. O destilado e o resíduo são coletados separadamente em cilindros reservatórios agrupados nos dois carrosséis, o que facilita a operação, uma vez que não há necessidade de quebra do vácuo a cada temperatura do evaporador utilizada.

Para cada carrossel (Figura 3.2) tem-se 06 cilindros que podem ser posicionados e podem ser movidos pelo operador sem interromper o processo de destilação. Todo o sistema, inclusive os carrosséis, opera sob alto vácuo. O material coletado em cada temperatura (destilado e resíduo) é pesado para determinar o rendimento da destilação.



**Figura 3.1:** Visão interna do Destilador Molecular de Filme Descendente

(<http://www.uic-gmbh.de>)

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

O evaporador molecular utilizado neste trabalho é feito de vidro, para facilitar a visualização do processo e possui cerca de 23 cm de altura e um diâmetro de 10 cm (em detalhe na Figura 2.5).

O destilador possui um sistema de coleta de amostras composto por dois carrosséis. Cada carrossel apresenta 06 tubos receptores que podem ser movidos pelo operador sem a interrupção do processo de destilação (Figura 3.2) e permitem que até 05 corridas sejam realizadas sem a necessidade de “quebra no sistema de vácuo”, sendo que um tubo é usado para descarte.



**Figura 3.2:** Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado do destilador molecular de filme descendente (SBAITE, 2005).

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

**Tabela 3.1:** Variações possíveis de temperatura no destilador

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

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

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

### 3.2 O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

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

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

O sistema de coleta de destilados e resíduos é feito através dos dois carrosséis giratórios mostrados na Figura 3.2, onde cada condição de operação é coletada em um tubo numerado tanto no destilado como no resíduo. Cada carrossel possui 06 tubos onde é possível fazer 05 ensaios e utilizando um tubo somente para descarte de amostra. São escolhidas as variáveis com que se deseja trabalhar, e posiciona-se o tubo de descarte para receber a amostra, quando as gostas de destilado e de resíduo se tornam contínuas gira-se o carrossel para um novo tubo onde será coletado esse ensaio. Após a coleta da amostra é

desligada a alimentação e fazem-se os ajustes para o novo ensaio, regulando as variáveis. Novamente é posicionado o tubo descarte para o início da coleta. Assim são completados os 05 ensaios que o destilador permite realizar em uma corrida de experimentos.

### 3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

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

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

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

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

No capítulo 4 são mostrados resultados dos experimentos com óleo lubrificante e os planejamentos fatoriais para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+ e para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ (nomes fantasias).

### 3.4 OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR

O método utilizado para determinação do peso molecular foi o de osmometria de pressão de vapor. A técnica de osmometria de pressão de vapor tem sido utilizada com sucesso na determinação de peso molecular de compostos orgânicos e de polímeros. Alguns polímeros apresentam um alto grau de polidispersidade, consistindo em uma mistura de muitas espécies moleculares. O peso molecular, neste caso, é representado como um valor médio.

O osmômetro possui dois circuitos termistores que sofrem variação de resistência proporcional à variação de temperatura em que  $\Delta R$  é a variação da resistência,  $R_0$  é uma resistência de referência,  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade e  $\Delta T$  é a variação de temperatura. Como segue na equação 3.1:

$$\Delta R = R_0 \alpha \Delta T \quad (3.1)$$

Sendo assim, em um ambiente saturado pelo solvente, goteja-se uma pequena quantidade do solvente em um dos termistores e no outro se goteja a solução do mesmo solvente que satura o ambiente com conhecida concentração mássica do soluto para o qual se deseja determinar o peso molecular. Neste ensaio, ao se injetar uma pequena gota da solução em um dos termistores, ocorrerá uma pequena perturbação do equilíbrio termodinâmico que causa um abaixamento da pressão de vapor e a condensação do vapor que satura o ambiente em volta do volume de solução que circunda o termistor, gerando quedas na temperatura e na resistência.

Nas análises de osmometria de pressão de vapor são feitas leituras de diferença de potencial ( $\Delta s$ ) e como a corrente ( $i$ ) é estabelecida, através da equação 3.2 pode-se determinar a variação da resistência (lei de Ohm).

$$\Delta s = i \Delta R \quad (3.2)$$

e, conseqüentemente, pela equação (3.3):

$$\Delta s = iR_0\alpha\Delta T \quad (3.3)$$

Para o padrão primário, recomenda-se empregar uma substância de peso molecular conhecida, com alto grau de pureza e quimicamente estável nas condições de operação do ensaio. A constante  $K_p$ , referente à inclinação para o padrão primário, será determinada a partir dos dados experimentais pela inclinação da reta.

De forma similar ao cálculo da constante do padrão primário, é realizado o cálculo da constante para a substância que se deseja determinar o peso molecular da amostra ( $K_a$ ).

As constantes  $K_p$  e  $K_a$  são obtidas de curvas que representam a variação do sinal elétrico em função da concentração de espécies em solução. O peso molecular é obtido pela razão entre duas constantes, a constante do padrão e a constante da amostra, como mostra a equação (3.4):

$$\overline{M}_n = \frac{K_p}{K_a} \left( \frac{g}{mol} \right) \quad (3.4)$$

Os pesos moleculares médios das correntes de destilado e de resíduo obtidas por meio do processo de destilação molecular foram determinados através de osmometria de pressão de vapor (VPO). O equipamento empregado nas análises foi um osmômetro da marca Knauer, de origem alemã. A temperatura mantida na câmara do osmômetro foi de 65°C. Foi utilizado como padrão o benzil com alto teor de pureza. O tolueno utilizado foi da marca Merck com pureza de 99,9%.

Primeiramente, foi escolhida a substância utilizada como referência (padrão). O manual que acompanha o osmômetro de pressão de vapor apresenta uma tabela em que constam a faixa de temperatura ideal e a substância de referência apropriada para cada

solvente. O solvente utilizado foi o tolueno, devido ao indicativo de ser um bom solvente para derivados de petróleo, e a substância utilizada como padrão foi o benzil.

O benzil é uma substância que preenche todas as qualidades necessárias como padrão em experimentos de osmometria de pressão de vapor. Nos tratamentos dos dados experimentais foi empregado o método de regressão linear que determina as constantes dos coeficientes angulares das curvas de tensão  $\times$  concentração.

O procedimento inicial foi a construção da curva de calibração em que se utilizou a benzil como padrão. A curva obtida é exibida na Figura 3.3 e mostra o sinal elétrico (leitura no osmômetro de pressão de vapor, isto é, tensão (mV)) como função da concentração de benzil em tolueno.

Em todos os experimentos, foram realizados pelo menos quatro determinações para cada ponto experimental, sendo que esse ponto é representado pela média das determinações.

A constante de calibração do padrão benzil foi calculada utilizando o método de regressão linear mostrada na Figura 3.3. O cálculo da constante resultou em  $K_p = 629$  ( $\text{kg mol}^{-1} \text{ mV}$ ) e com coeficiente de correlação (R) igual a 0,998.

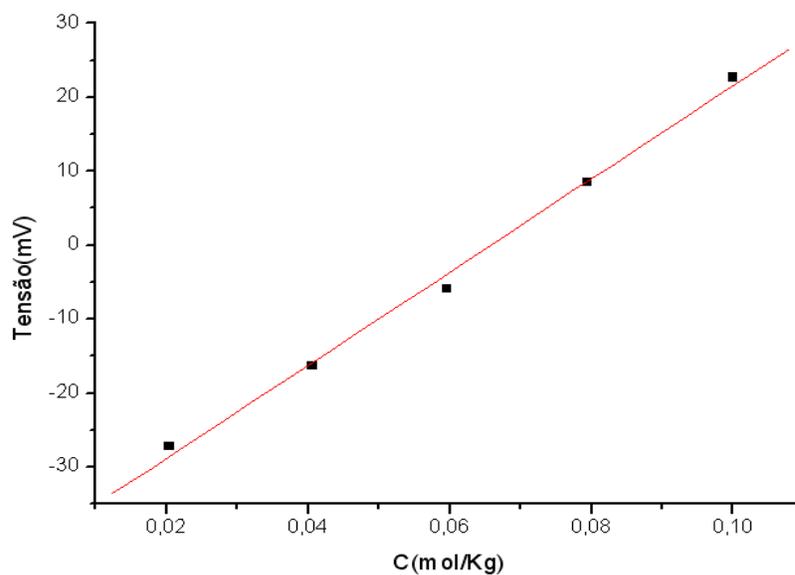
A Figura 3.4 apresenta as medidas de tensão em função da concentração mássica da amostra da corrente de destilado obtida por meio de destilação molecular a  $T = 149^\circ\text{C}$  a partir do resíduo de vácuo Zeta 400°C+.

A constante de calibração da amostra de destilado (TDM =  $149^\circ\text{C}$  a partir do resíduo de vácuo Zeta 400°C+) foi calculada utilizando o método de regressão linear mostrada na Figura 3.4. O cálculo da constante resultou em  $K_a = 1,38$  ( $\text{g kg}^{-1} \text{ mV}$ ) e com coeficiente de correlação (R) igual a 0,999.

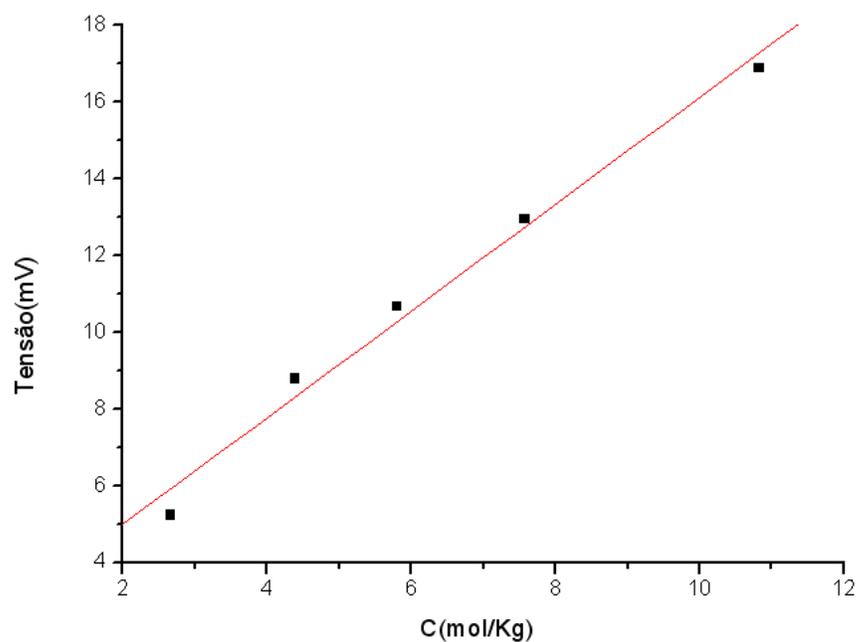
Outras curvas semelhantes à mostrada na Figura 3.4 foram realizadas para cada uma das amostras que se desejava medir o peso molecular.

O mesmo foi feito para o segundo resíduo de petróleo, Eta 400°C+. Esses resultados se encontram no capítulo 6, onde consta a caracterização físico-química

Os resultados de pesos moleculares médios obtidos por osmometria de pressão de vapor para as diferentes amostras são mostrados na Tabela 6.1 do Capítulo 6.



**Figura 3.3:** Tensão como função da concentração de benzil em tolueno a 65 °C.  
Curva de calibração – Padrão.



**Figura 3.4:** Tensão como função da concentração da amostra da corrente de destilado obtida por meio de destilação molecular a  $T = 149^{\circ}\text{C}$  a partir do resíduo de petróleo Zeta  $400^{\circ}\text{C}+$  em tolueno a 65 °C.

Sendo assim, para as determinações de pesos moleculares médios por osmometria deve-se, inicialmente, fazer uma curva de calibração de um padrão de peso molecular conhecido. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 06 concentrações (representadas por C) de padrão e 5 a 10 medidas de tensão (cada uma dura 3 minutos) para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada C. A partir desses dados, é feita, então, uma curva tensão  $\times$  concentração e determina-se o coeficiente angular do padrão (constante do padrão ( $K_p$ )).

Em seguida, é realizada uma curva da amostra a ser analisada. Essa curva é feita após a preparação de soluções de 05 concentrações diferentes e 5 a 10 medidas de tensão (cada uma dura 03 minutos) para cada concentração e é determinada a média dos valores lidos para cada uma delas. A partir desses dados, é feita, então, uma curva tensão  $\times$  concentração e determina-se o coeficiente angular da amostra (constante da amostra ( $K_a$ )). O peso molecular médio é determinado, então, pela razão  $K_p/K_a$  (equação 3.4).

### **3.5 DENSIDADE**

Os métodos para a determinação de densidade das amostras obtidas por meio de destilação molecular utilizados foram: ISO 12185 (amostras de destilados) e ASTM D70 (amostras de resíduo), ambos de acordo com as especificações para petróleo.

A determinação de densidade pelo picnômetro (ASTM D70) consiste em pesar determinado volume de amostra à temperatura controlada. Pesa-se, em seguida, igual volume de um padrão, nesse caso, água, nas mesmas condições. A relação entre as massas obtidas representa a densidade da amostra. O picnômetro permite determinar a densidade de sólidos (FARAH, 2003).

### **3.6 MÉTODO SARA ASTM D4124**

Esse ensaio é usado para determinar a quantidade de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) presentes nas amostras e, por isso, é comumente chamado método SARA. Além de proporcionar um conhecimento mais detalhado das quantidades de

diferentes tipos de moléculas presentes permite, também, avaliar a possível aplicação como asfalto. Este ensaio foi realizado pelo CENPES/PETROBRAS.

### **3.7 DESTILAÇÃO SIMULADA**

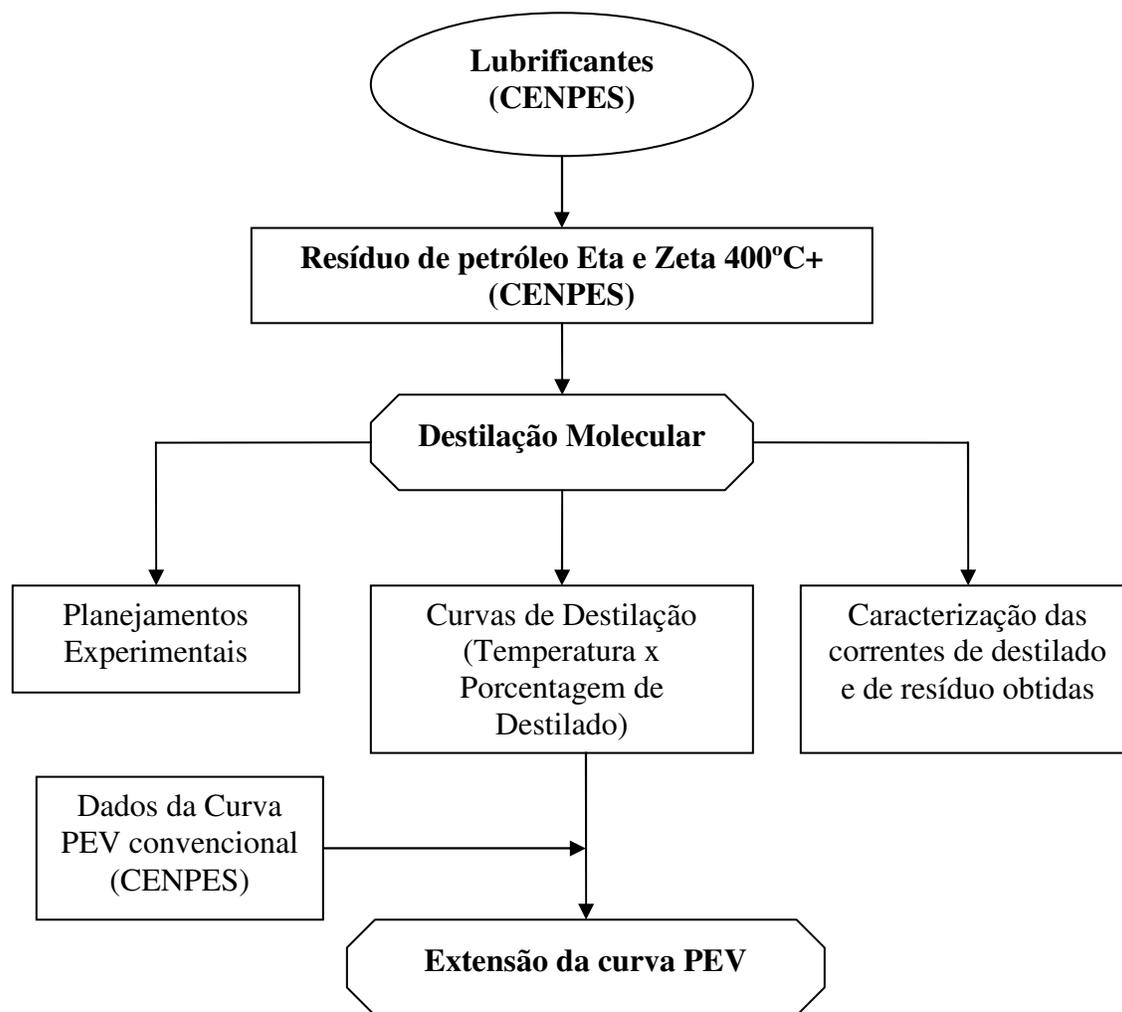
A Análise de destilação simulada foi realizada inteiramente pelo CENPES/PETROBRAS. Para cada temperatura trabalhada no destilador molecular fez-se a destilação simulada com o objetivo de acompanhar os resultados na destilação molecular. No capítulo 6 têm-se as curvas obtidas por destilação simulada com a curva PEV estendida por destilação molecular para cada temperatura trabalhada no destilador molecular.

### **3.8 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS DA DISSERTAÇÃO**

Na representação esquemática, Figura 3.5, pode-se visualizar as etapas que foram realizadas nessa dissertação. As amostras de óleos lubrificantes e resíduos de petróleo foram enviadas pelo CENPES/PETROBRAS.

Essa representação em diagrama de blocos mostra todas as etapas da metodologia desse capítulo e resume o trabalho que foi executado no decorrer dessa dissertação de mestrado, visando alcançar todos os objetivos propostos.

Vale ressaltar que os ensaios para determinação da porcentagem de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) juntamente com a determinação da densidade das amostras de resíduo da destilação molecular e a destilação simulada (DS) dessas amostras foram realizados pelo CENPES/PETROBRAS.



**Figura 3.5:** Diagramas de blocos das etapas realizadas nesta dissertação.

### 3.9 CONCLUSÃO

Logo, a metodologia aqui apresentada será utilizada para o cumprimento dos objetivos propostos, tanto para o processamento dos resíduos de petróleo quanto para análise dos cortes obtidos no processo de destilação molecular, o que inclui análise estatística das variáveis do processo por planejamentos experimentais e caracterização físico-química.

## CAPÍTULO 4 – MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Neste capítulo, serão apresentados os rendimentos dos experimentos realizados com os óleos lubrificantes E e F (nomes fantasias) e o planejamento fatorial para os resíduos de petróleos Zeta 400°C+ e Eta 400°C+ .

### 4.1 EXPERIMENTOS COM ÓLEOS LUBRIFICANTES

Foram feitos experimentos com óleos lubrificantes E e F com o objetivo de familiarização com o equipamento de destilação molecular. As variáveis significativas do processo foram descritas por SBAITE (2005), onde foi determinado que somente a temperatura do evaporador era significativa para o processo. Foram realizados os experimentos com essa matéria prima, por se tratar de uma matéria prima menos viscosa que os petróleos e de mais fácil manuseio. O primeiro óleo lubrificante estudado foi o lubrificante E, por ser menos viscoso que o lubrificante F.

Na Tabela 4.1, serão mostradas as porcentagens de resíduo e de destilado do óleo lubrificante E de acordo com a temperatura do evaporador.

**Tabela 4.1:** Porcentagens de destilado e de resíduo do óleo lubrificante E.

| <b>Temperatura (°C)</b> | <b>% Destilado</b> | <b>% Resíduo</b> |
|-------------------------|--------------------|------------------|
| 100                     | 21,94              | 78,06            |
| 125                     | 57,94              | 42,26            |
| 150                     | 61,80              | 38,20            |
| 175                     | 91,96              | 8,04             |
| 200                     | 99,03              | 0,97             |

Observa-se na tabela acima que conforme se aumenta a temperatura do evaporador, maior é a porcentagem de destilado obtida.

Para o segundo óleo lubrificante, F, tem-se os seguintes resultados mostrados na Tabela 4.2, onde se observa o mesmo comportamento em relação ao aumento da temperatura.

**Tabela 4.2:** Porcentagens de destilado e resíduo do óleo lubrificante F

| <b>Temperatura (°C)</b> | <b>% Destilado</b> | <b>% Resíduo</b> |
|-------------------------|--------------------|------------------|
| 120                     | 6,90               | 93,10            |
| 150                     | 27,27              | 72,73            |
| 165                     | 51,43              | 48,57            |
| 180                     | 78,12              | 21,88            |
| 200                     | 94,12              | 5,88             |

## **4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL ESTRELA PARA RESÍDUOS DE PETRÓLEOS**

Antes de apresentar os resultados obtidos por meio de planejamento fatorial em estrela para os resíduos de petróleo Zeta e Eta 400°C+, é importante ressaltar que os níveis do planejamento utilizados foram obtidos por meio de experimentos de destilação molecular sendo ajustados para este resíduo de petróleo.

Foram realizados 11 experimentos, sendo 03 no ponto central para avaliar o comportamento da porcentagem de destilado em função das variáveis temperatura e vazão do destilador molecular.

Os experimentos realizados com os óleos lubrificantes mostram que quanto maior a temperatura de destilação, maior a porcentagem de destilado e este comportamento também é esperados nos estudos a seguir, com as amostras de resíduo de petróleo.

### **4.2.1 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Petróleo Zeta 400°C+**

Na Tabela 4.3 são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Zeta 400°C+, e na Tabela 4.4 os dados obtidos através dos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial estrela.

**Tabela 4.3:** Níveis Experimentais do Planejamento

|                                    | <b>- 1,41</b> | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>+1</b> | <b>+1,41</b> |
|------------------------------------|---------------|-----------|----------|-----------|--------------|
| <b>Vazão (mL/h)</b>                | 370           | 430       | 585      | 735       | 800          |
| <b>T<sub>evaporador</sub> (°C)</b> | 120           | 149       | 227      | 304       | 335          |

**Tabela 4.4:** Dados do planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Zeta 400°C.

| <b>Vazão (mL/h)</b> | <b>T<sub>evaporador</sub> (°C)</b> | <b>% de Destilado (% m)</b> | <b>% de Resíduo (% m)</b> |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 430                 | 149                                | 12,88                       | 87,14                     |
| 735                 | 149                                | 7,88                        | 92,13                     |
| 430                 | 304                                | 54,31                       | 45,69                     |
| 735                 | 304                                | 55,18                       | 44,82                     |
| 585                 | 227                                | 29,88                       | 70,11                     |
| 585                 | 227                                | 28,36                       | 71,64                     |
| 585                 | 227                                | 29,26                       | 70,74                     |
| 370                 | 227                                | 33,87                       | 66,13                     |
| 585                 | 335                                | 88,74                       | 11,26                     |
| 800                 | 227                                | 27,00                       | 73,00                     |
| 585                 | 120                                | 7,40                        | 92,60                     |

Os dados da Tabela 4.4 foram inseridos no software estatística 7.0, e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+ foi gerada (Tabela 4.5). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo, vazão e temperatura do evaporador, na variável de resposta porcentagem de destilado, dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.3.

Na Tabela 4.5, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (temperatura e vazão no caso estudo deste trabalho) na variável de resposta (porcentagem de destilado no presente caso), dentro da faixa de estudo pré-determinada (tabela de níveis). O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos 11 ensaios no ponto

central. O teste p é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 95%, o teste p pode ter seu valor máximo de 0,1 (igual a 10%) para que o resultado seja significativo. Nas demais tabelas, é válido dizer que efeito, erro puro e teste p tem os mesmos significados mencionados aqui.

**Tabela 4.5:** Efeitos do planejamento experimental do resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

|                    | <b>Efeito</b> | <b>Erro Puro</b> | <b>Teste p</b> |
|--------------------|---------------|------------------|----------------|
| <b>Média</b>       | 28,36         | 0,32             | 0,000129       |
| <b>Vazão</b>       | -4,18         | 0,54             | 0,016326       |
| <b>Temperatura</b> | 51,67         | 0,54             | 0,000110       |

Para um nível de confiança de 95%,  $R^2 = 0,97505$ .

Ainda, através da Tabela 4.5, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 4,18 % na porcentagem de destilado em massa (%D (%massa)), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 51,67 % na porcentagem de destilado em massa comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Outro fato importante observado na tabela de efeitos é que, analisando-se o teste p, fica claro que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação molecular para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+ para um nível de confiança de 95%.

Com o software Estatística 7.0, a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.6).

**Tabela 4.6:** Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Zeta 400°C+.

| Fonte de Variação      | SQ       | gl | MQ      |
|------------------------|----------|----|---------|
| <b>Regressão</b>       | 5791,667 | 3  | 1930,55 |
| <b>Resíduos</b>        | 148,202  | 7  | 21,17   |
| <b>Falta de Ajuste</b> | 147,030  | 5  | 29,406  |
| <b>Erro Puro</b>       | 1,172    | 2  | 0,586   |
| <b>Total</b>           | 5939,869 | 10 | 593,99  |

Onde: SQ – Soma Quadrática; gl – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrática.

Pode-se afirmar que o modelo é significativo, pois o F calculado para a regressão é mais que 10 vezes maior que o F tabelado.

Estatisticamente, para o modelo ser significativo, F calculado para a regressão tem que ser pelo menos 10 vezes maior que o F da tabela (Barros Neto *et al.*, 1986). Neste caso, o valor de F calculado é 21 vezes maior que o F da tabela, como mostrado na equação 4.1. Logo o modelo inicial produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo Zeta 400°C+ é significativo.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{1930,55}{21,17} = 91,19 \gg \gg F_{3,7} = 4,35 \quad (4.1)$$

A equação do modelo considerando-se todos os efeitos é representada pela equação 4.2:

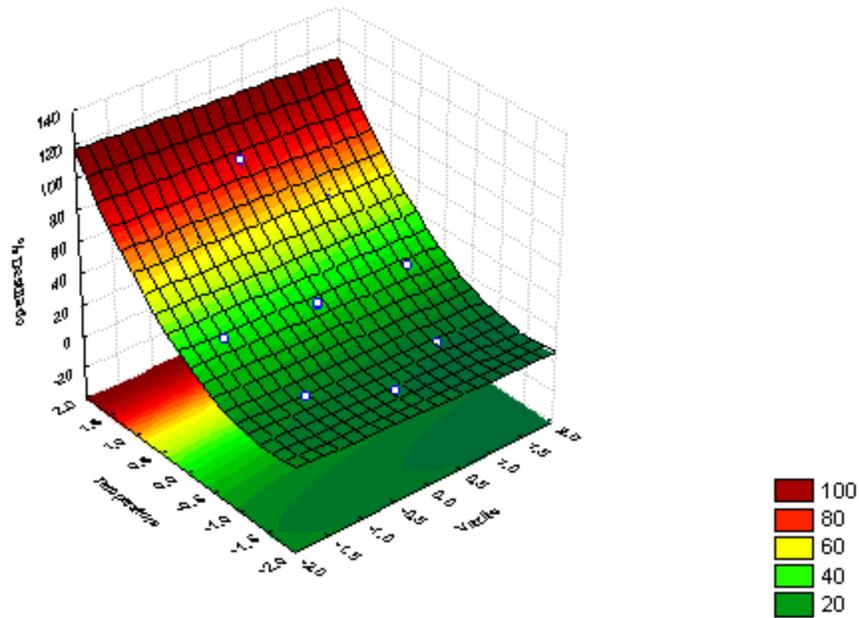
$$\%D = 28,36 - 2,09 \cdot Q + 25,83 \cdot T + 8,21 \cdot T^2 \quad (4.2)$$

Onde: %D = porcentagem de destilado em massa;

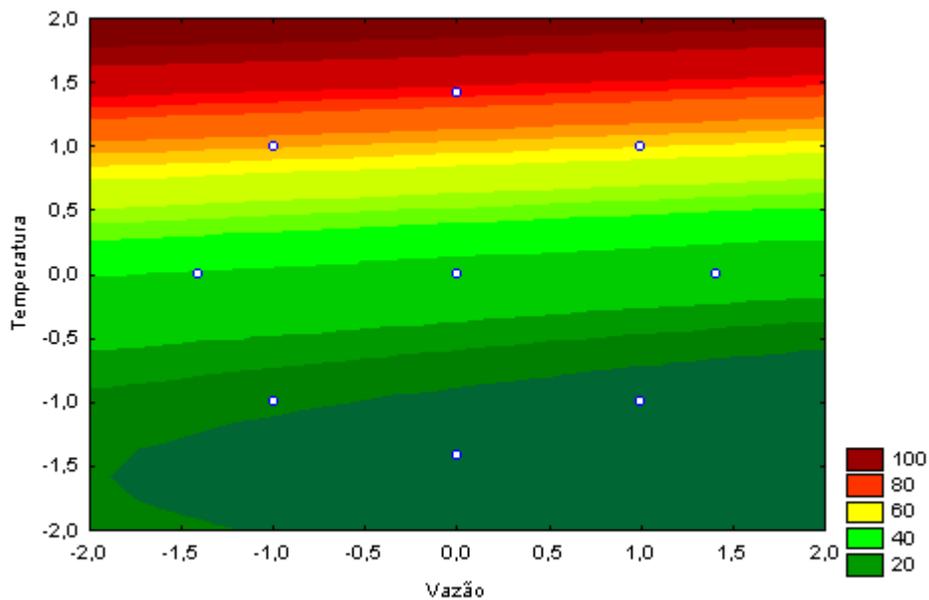
Q= vazão de alimentação utilizada;

T = Temperatura do destilador molecular.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são ilustradas a superfície de resposta e o diagrama de contorno, respectivamente, para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+, gerada pelo software Statistica 7.0. Pode-se observar que a influência da temperatura é muito mais expressiva que a da vazão.



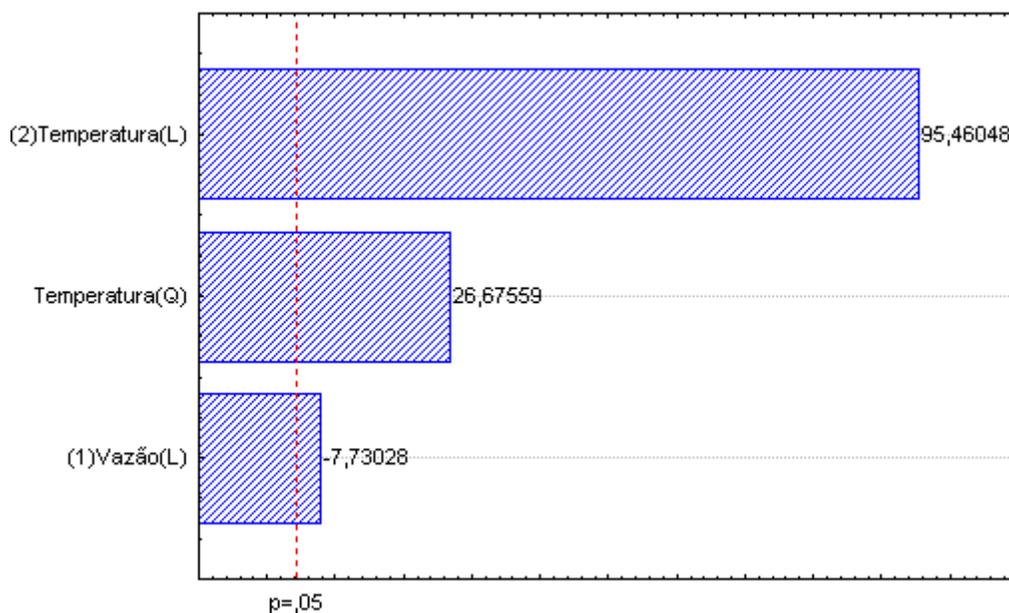
**Figura 4.1:** Superfície de resposta gerada pelo software Statistica 7.0 para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+.



**Figura 4.2:** Diagrama de contorno gerado pelo software Statistica 7.0 para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

Analisando-se a superfície de resposta da Figura 4.1, observa-se que quanto maior a temperatura, maior a porcentagem de destilado, independente do valor da vazão, o que fica mais claro ao se examinar o diagrama de contorno na Figura 4.2.

Na Figura 4.3 tem-se a oportunidade de visualizar, de forma diferente, a influência das variáveis estudadas neste planejamento fatorial tipo estrela, através do gráfico de Pareto.



**Figura 4.3:** Gráfico Pareto para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

A Figura 4.3 mostra que, para uma confiança de 95%, tem-se como variáveis significativas a temperatura quadrática, a temperatura linear e a vazão linear. Porém, quando se comparam essas 03 variáveis, observa-se que a influência da temperatura quadrática é muito maior, em relação as demais variáveis.

Então, pode-se concluir que para o resíduo de petróleo Zeta 400°C+, a variável que mais influencia no processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador.

### 4.2.2 Planejamento Fatorial Estrela do Resíduo de Petróleo Eta 400°C+

Na Tabela 4.7, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial tipo estrela do resíduo de petróleo Eta 400°C+, e na Tabela 4.8 os dados obtidos através dos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial estrela.

**Tabela 4.7:** Níveis Experimentais do Planejamento

|                         | <b>- 1,41</b> | <b>-1</b> | <b>0</b> | <b>+1</b> | <b>+1,41</b> |
|-------------------------|---------------|-----------|----------|-----------|--------------|
| <b>Vazão (mL/h)</b>     | 370           | 430       | 585      | 735       | 800          |
| <b>Tevaporador (°C)</b> | 105           | 123       | 166      | 282       | 330          |

**Tabela 4.8** Dados do planejamento fatorial estrela do resíduo de petróleo Eta 400°C+.

| <b>Vazão (mL/h)</b> | <b>T<sub>evaporador</sub> (°C)</b> | <b>% de Destilado (% m)</b> | <b>% de Resíduo (% m)</b> |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 430                 | 123                                | 14,87                       | 85,13                     |
| 735                 | 123                                | 10,73                       | 89,27                     |
| 430                 | 282                                | 57,62                       | 42,38                     |
| 735                 | 282                                | 54,61                       | 45,39                     |
| 585                 | 166                                | 21,17                       | 78,83                     |
| 585                 | 166                                | 21,88                       | 78,12                     |
| 585                 | 166                                | 21,84                       | 78,15                     |
| 370                 | 166                                | 25,41                       | 74,59                     |
| 585                 | 330                                | 65,63                       | 34,37                     |
| 800                 | 166                                | 19,70                       | 80,30                     |
| 585                 | 105                                | 8,73                        | 91,27                     |

Os dados da Tabela 4.8 foram inseridos no software Estatística 7.0, e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ foi gerada (Tabela 4.9). Nesta tabela, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo,

vazão e temperatura do evaporador, na variável de resposta, porcentagem de destilado, dentro da faixa de estudo mencionada na Tabela 4.7.

**Tabela 4.9:** Efeitos do planejamento experimental do resíduo de petróleo Eta 400°C+

|                    | <b>Efeito</b> | <b>Erro Puro</b> | <b>Teste p</b> |
|--------------------|---------------|------------------|----------------|
| <b>Média</b>       | 21,63         | 0,23             | 0,000115       |
| <b>Vazão</b>       | -3,80         | 0,28             | 0,005508       |
| <b>Temperatura</b> | 41,78         | 0,28             | 0,000046       |

Para um nível de confiança de 95%,  $R^2 = 0,98822$ .

Na Tabela 4.9, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (temperatura e vazão no caso estudo deste trabalho) na variável de resposta (porcentagem de destilado no presente caso), dentro da faixa de estudo pré-determinada (tabela de níveis). O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos 11 ensaios no ponto central. O teste p é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 95%, o teste p pode ter seu valor máximo de 0,1 (igual a 10%) para que o resultado seja significativo. Nas demais tabelas, é válido dizer que efeito, erro puro e teste p têm os mesmos significados mencionados aqui.

Ainda, através da Tabela 4.9, pode-se concluir que, quando se aumenta a vazão de alimentação do nível inferior para o superior, ocorre uma diminuição de 3,80 % na porcentagem de destilado em massa (%D), para a faixa de estudo analisada. No caso da temperatura, ocorre um aumento de 41,78 % na porcentagem de destilado em massa comprovando que a temperatura influencia mais o processo do que a vazão.

Outro fato importante observado na tabela de efeitos é que, analisando-se o teste p, fica claro que a vazão não possui significância estatística no processo de destilação molecular para o petróleo Eta 400°C+ para um nível de confiança de 95%.

Com o software Estatística 7.0, a análise de variância (tabela ANOVA) também foi gerada (Tabela 4.10).

**Tabela 4.10:** Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Eta 400°C+.

| Fonte de Variação | SQ             | gl        | MQ              |
|-------------------|----------------|-----------|-----------------|
| Regressão         | 3984,05        | 4         | 996,12          |
| Resíduos          | 47,379         | 6         | 7,90            |
| Falta de Ajuste   | 470,6          | 5         | 15,686          |
| Erro Puro         | 0,322          | 2         | 0,161           |
| <b>Total</b>      | <b>4023,52</b> | <b>10</b> | <b>402,3524</b> |

Onde: SQ – Soma Quadrática; gl – Graus de Liberdade; MQ – Média Quadrática.

Pode-se afirmar que o modelo é significativo, pois o F calculado para a regressão é mais que 10 vezes maior que o F da tabela.

Estatisticamente, para o modelo ser significativo, o F calculado para a regressão tem que ser pelo menos 10 vezes maior que o F da tabela (BARROS NETO *et al.*, 1986). Neste caso, o valor de F calculado é 28 vezes maior que o F da tabela, como mostrado na equação 4.3. Logo o modelo inicial produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo Eta 400°C+ é significativo.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_R}{MQ_r} = \frac{996,12}{7,90} = 126 \gg \gg F_{4,6} = 4,53 \quad (4.3)$$

A equação do modelo considerando-se todos os efeitos é representada pela equação 4.4:

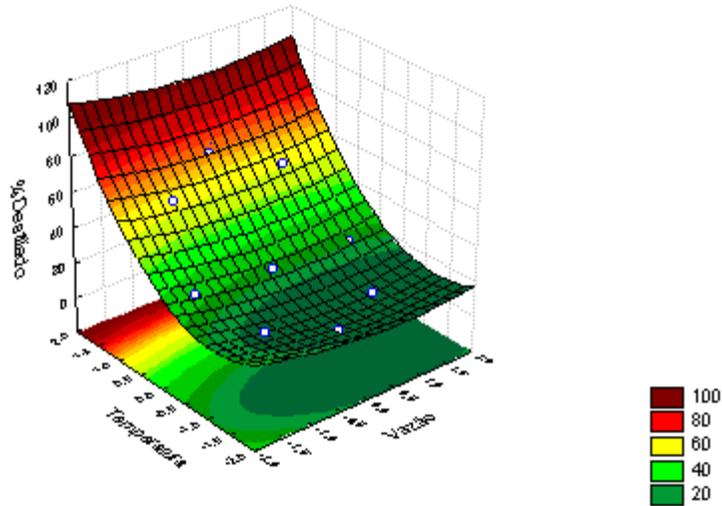
$$\%D = 21,63 - 1,9 \cdot Q + 1,61 \cdot Q^2 + 20,89 \cdot T + 8,92 \cdot T^2 \quad (4.4)$$

onde: %D = porcentagem de destilado em massa;

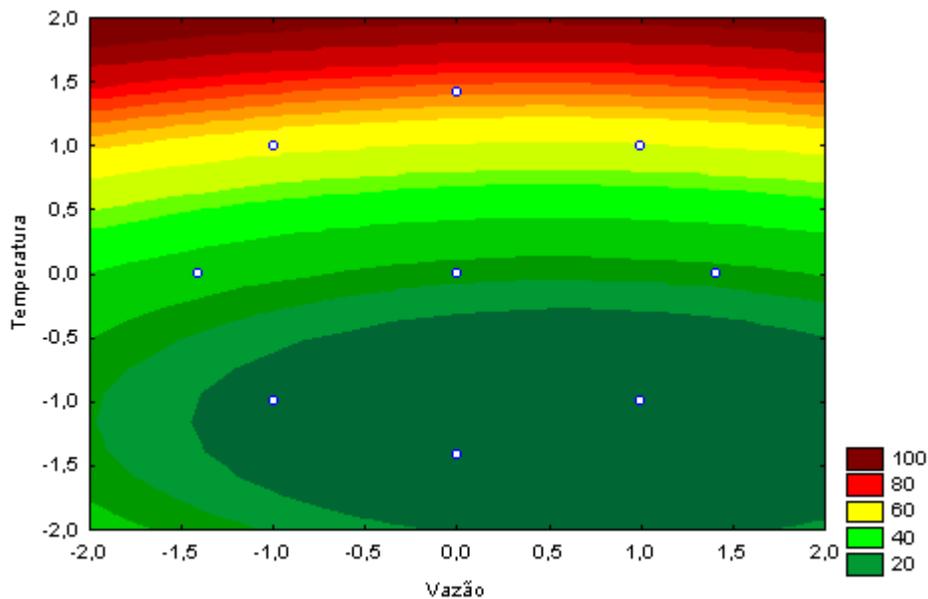
Q= vazão de alimentação utilizada;

T = Temperatura do destilador molecular;

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são ilustradas a superfície de resposta e o diagrama de contorno, respectivamente, para o resíduo de petróleo Eta 400°C+, gerada pelo software Statistica 7.0. Pode-se observar que a influência da temperatura é muito mais expressiva que a da vazão.



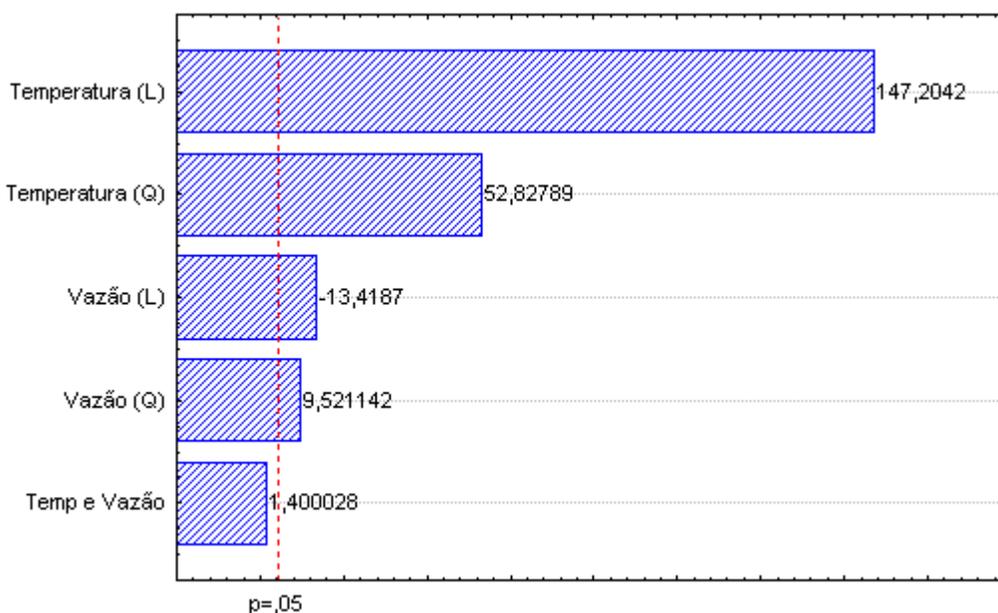
**Figura 4.4:** Superfície de resposta gerada pelo software Statistica 7.0 para o petróleo Eta 400°C+.



**Figura 4.5:** Diagrama de contorno gerado pelo software Statistica 7.0 para o petróleo Eta 400°C+.

Analisando-se a superfície de resposta da Figura 4.4, observa-se que quanto maior a temperatura, maior a porcentagem de destilado, independente do valor da vazão, o que fica mais claro ao se examinar o diagrama de contorno na Figura 4.5.

Na Figura 4.6 tem-se a oportunidade de visualizar, de forma diferente, a influência das variáveis estudadas neste planejamento fatorial tipo estrela, através do gráfico de Pareto.



**Figura 4.6:** Gráfico Pareto para o resíduo de petróleo Eta 400°C+.

A figura 4.6 mostra que para uma confiança de 95% tem-se como variáveis significativas a temperatura quadrática, a temperatura linear, a vazão linear e a vazão quadrática, porém quando compara-se essas 04 variáveis observa-se que a influência da temperatura linear é muito maior em relação as demais variáveis.

Contudo, pode-se concluir que para o resíduo de petróleo Eta 400°C+, a variável que mais influencia no processo de destilação molecular é a temperatura do evaporador.

### **4.3 CONCLUSÃO**

Esses estudos são de grande importância para a determinação das condições operacionais do destilador molecular. Trabalhos futuros poderão utilizar esse ponto de partida, onde somente a temperatura do evaporador do destilador molecular é a variável significativa do processo.

## **CAPÍTULO 5 - EXTENSÃO DA CURVA PEV**

Neste capítulo foi feita a conversão das temperaturas do evaporador do destilador molecular, para a temperatura atmosférica equivalente (TAE). Posteriormente, foi realizada a extensão da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) para os 02 resíduos de petróleo em estudo nesta dissertação.

### **5.1 CONVERSÃO DE TEMPERATURAS E DETERMINAÇÃO DA CURVA PEV**

O estudo para extensão e avaliação da curva PEV foi realizado para avaliar qual seria o comportamento da variável de resposta (% destilado) em função da temperatura de operação do destilador molecular (temperatura do evaporador) e, também, para avaliar a faixa estudada no planejamento fatorial completo.

As curvas PEV para esses petróleos, Zeta e Eta, já estão bem estabelecidas para temperaturas até 560°C. Estas curvas foram obtidas pelo CENPES/PETROBRAS, e enviadas para o laboratório LDPS da UNICAMP. Através do processo de destilação molecular é feita a extensão dessa curva, determinando pontos de temperaturas (superiores a 560°C) e sua correspondente porcentagem de destilação.

A curva PEV foi estendida partindo-se dos resultados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos por meio do processo de destilação molecular, sendo que os valores de temperatura foram convertidos em valores de temperatura atmosférica equivalente (TAE) utilizando a correlação ASTM.

A correlação ASTM é válida para sistemas onde ocorre equilíbrio de fases. Entretanto, no processo de destilação molecular não há essencialmente equilíbrio de fases (processo de não-equilíbrio), além de operar a pressões mil vezes menores que a destilação convencional.

Mesmo assim, considera-se nas equações da ASTM (equações 5.1 e 5.2), a pressão de 0,001 mmHg para a realização de uma abordagem preliminar e inovadora da extensão da curva PEV.

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

$$A = \{5,9991972 - (0,9774472 \times \log P)\} / \{2663,129 - (95,76 \times \log P)\} \quad (5.2)$$

onde: TAE = temperatura atmosférica equivalente (°C);

VT = temperatura do vapor observada no destilador molecular (K);

P = pressão do destilador molecular, em mmHg.

Na Tabela 5.1, foi feita a conversão entre os valores de temperatura do destilador molecular e de temperatura atmosférica equivalente, utilizadas no processamento do resíduo de petróleo Zeta 400C+. Utilizou-se a correlação ASTM (equações 5.1 e 5.2).

**Tabela 5.1:** Conversão de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando a correlação ASTM (equações 5.1 e 5.2).

| $T_{\text{Destilador Molecular}} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{\text{atmosférica equivalente}} (^{\circ}\text{C})$ |
|--|---|
| 120  | 435   |
| 149  | 476   |
| 227  | 581   |
| 304  | 676   |
| 335  | 713   |

Na Tabela 5.2, são ilustradas as porcentagens de resíduo de petróleo Zeta 400°C+ encontradas nas correntes de destilado e de resíduo da destilação molecular.

**Tabela 5.2:** Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Zeta 400°C+, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

| <b>Temperatura do Destilador Molecular (°C)</b> | <b>% Destilado</b> | <b>% Resíduo</b> |
|---|--------------------|------------------|
| 120   | 7,40               | 92,60            |
| 149   | 12,86              | 87,14            |
| 227   | 29,88              | 70,12            |
| 304   | 55,18              | 44,82            |
| 335   | 88,74              | 11,26            |

A partir dos dados de temperatura e porcentagem em massa de destilado, foi determinada a extensão da curva de destilação para as amostras de resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

Como esta se trabalhando com o resíduo de petróleo da coluna atmosférica, necessita-se converter os valores de densidade obtidos no destilador para o verdadeiro valor referente a porcentagem de destilado. Na Tabela 5.2 encontra-se o valor referente ao primeiro ponto da destilação molecular, 7,4%, que corresponde ao destilado da destilação molecular do resíduo de petróleo Zeta 400°C+ . Esse valor corresponde na verdade ao valor 30,5% de destilado do mesmo resíduo de petróleo, porcentagem acumulada. Já que está se tratando de uma destilação sucessiva de uma primeira que foi realizada pelo CENPES/PETROBRAS.

Para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ tem-se, na Tabela 5.3, a conversão entre os valores de temperatura do destilador molecular e de temperatura atmosférica equivalente. Utilizou-se a correlação ASTM (equações 5.1 e 5.2).

**Tabela 5.3:** Conversão de temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperatura atmosférica equivalente utilizando a correlação ASTM para o resíduo de petróleo Eta 400°C+.

| $T_{\text{Destilador Molecular}} (^{\circ}\text{C})$ | $T_{\text{atmosférica equivalente}} (^{\circ}\text{C})$ |
|--|---|
| 105  | 414   |
| 123  | 439   |
| 166  | 500   |
| 282  | 649   |
| 330  | 707   |

Na Tabela 5.4, são ilustradas as porcentagens do petróleo Eta 400°C+ encontradas nas correntes de destilado e de resíduo.

**Tabela 5.4:** Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo de petróleo Eta 400°C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente.

| <b>Temperatura do Destilador Molecular (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> | <b>% Destilado</b> | <b>% Resíduo</b> |
|--|--------------------|------------------|
| 105  | 8,73               | 91,27            |
| 123  | 10,73              | 89,27            |
| 166  | 21,84              | 78,15            |
| 282  | 54,61              | 45,39            |
| 330  | 65,63              | 34,37            |

A partir dos dados de temperatura e porcentagem em massa de destilado, foi estendida a curva de destilação para resíduo de petróleo Eta 400°C+.

Para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ a porcentagem de destilado acumulado em massa para o primeiro ponto é de 42,5% de destilado da destilação molecular. Esse valor é referente ao acúmulo de 8,7% (Tabela 5.4) obtidos pelo processo de destilação molecular somado a porcentagem de destilado que o resíduo de petróleo Eta 400°C+ atingiu na destilação atmosférica realizada no CENPES/PETROBRAS.

## 5.2 EXTENSÃO DA CURVA PEV

A partir dos dados fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS, referentes aos resíduos de petróleo Zeta e Eta 400°C+, foi construída a extensão da curva PEV.

Para uma melhor apresentação dos resultados, utilizou-se a correlação DESTMOL desenvolvida em trabalho conjunto com a equipe do projeto FRAMOL (SBAITE *et al.*, 2005):

$$PEV = 456,4 + 0,1677 \times T_{DM} + 1,64 \cdot 10^{-4} \times T_{DM}^2 + 4,13 \cdot 10^{-6} \times T_{DM}^3 \quad (5.3)$$

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

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

Esta correlação converte a temperatura do evaporador em temperatura atmosférica equivalente (TAE), utilizando somente a temperatura do destilador molecular.

A extensão da curva PEV é feita acoplando a curva já existente, que é feita no CENPES/PETROBRAS com os pontos que se obtém na destilação molecular. São feitos ajustes na temperatura e na porcentagem de destilado obtidos na destilação molecular. A temperatura utilizada no evaporador é convertida em temperatura atmosférica, já que no processo de destilação molecular se trabalha em alto vácuo. Para a porcentagem de destilado é considerada a porcentagem de destilado acumulado desse resíduo.

Na Figura 5.1 tem-se a extensão da curva PEV do resíduo de petróleo Zeta 400°C+, os 05 últimos pontos são as 05 temperaturas trabalhadas pela destilação molecular.

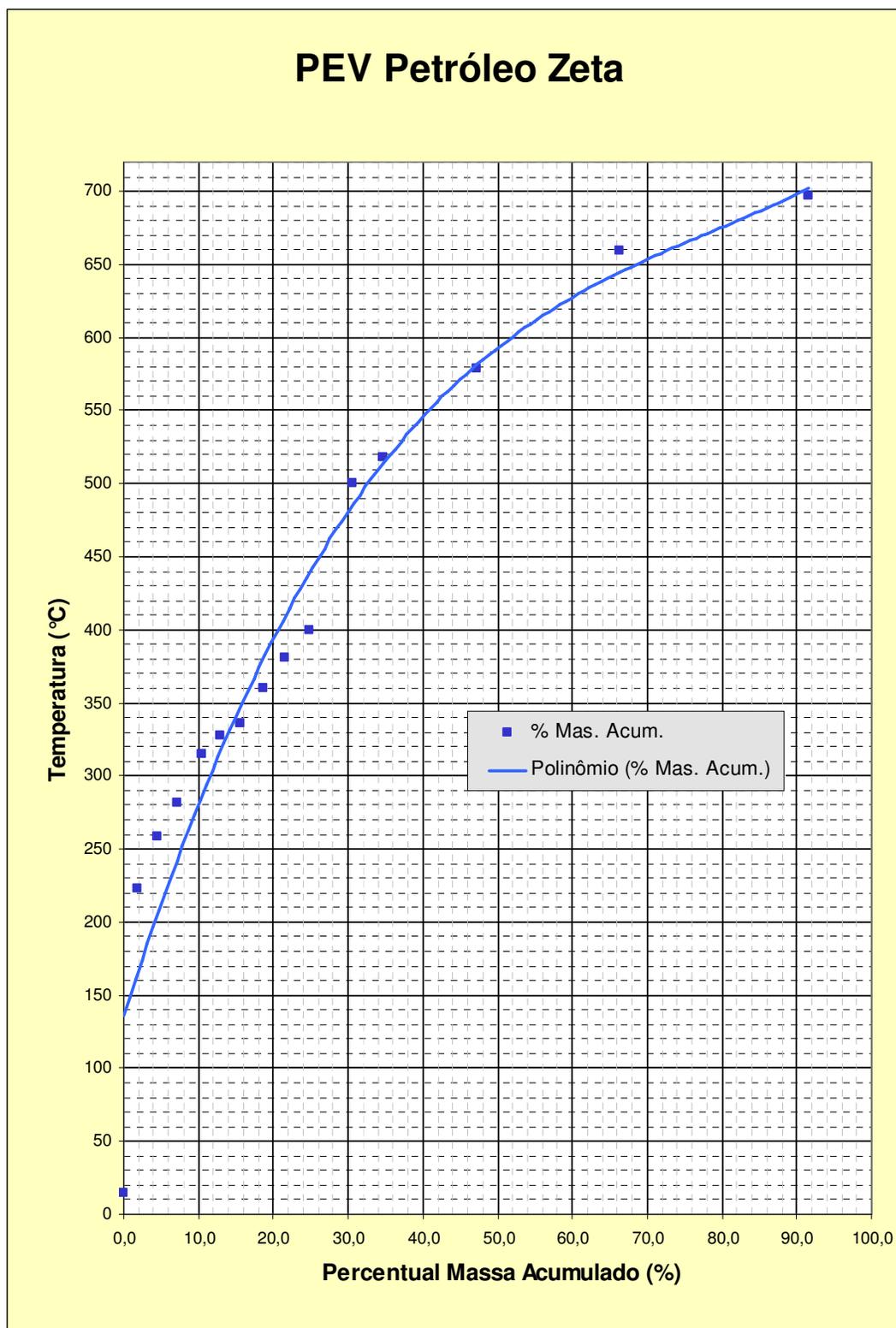
Pode-se notar que, a partir da temperatura operacional do destilador molecular de 120°C (equivalente a TAE de 435°C), as curvas vão se tornando bem convergentes, mostrando que o uso de correlação DESTMOL é viável.

Na Figura 5.2 é mostrada a extensão da curva PEV para o resíduo de petróleo Eta 400°C+. Nesta, são combinados os valores da PEV tradicional (temperaturas até 565°C) fornecidas pela Petrobras com os pontos obtidos da destilação molecular. O primeiro corte da destilação molecular, 105°C, corresponde a 414°C na temperatura atmosférica equivalente, a qual é usada na Figura 5.2.

Na Figura 5.2 tem-se a extensão da curva PEV do resíduo de petróleo Eta 400°C+, os 05 últimos pontos são as 05 temperaturas trabalhadas pela destilação molecular.

A Figura 5.2 mostra que curva PEV para o resíduo de petróleo Eta 400°C+ via DESTMOL tem uma boa continuidade da curva PEV original, mostrando que a expressão desenvolvida por esse grupo de pesquisa apresenta bons ajustes para esse tipo resíduo de petróleo também.

Portanto, pode ser verificado que a correlação DESTMOL é uma expressão robusta para transformar dados experimentais em curva PEV, mostrando qualidades importantes como: continuidade, superposição e assintótica das curvas, bem como a coerência nos resultados com os dois petróleos trabalhados.



**Figura 5.1:** Curva PEV do Resíduo de Petróleo Zeta 400°C+

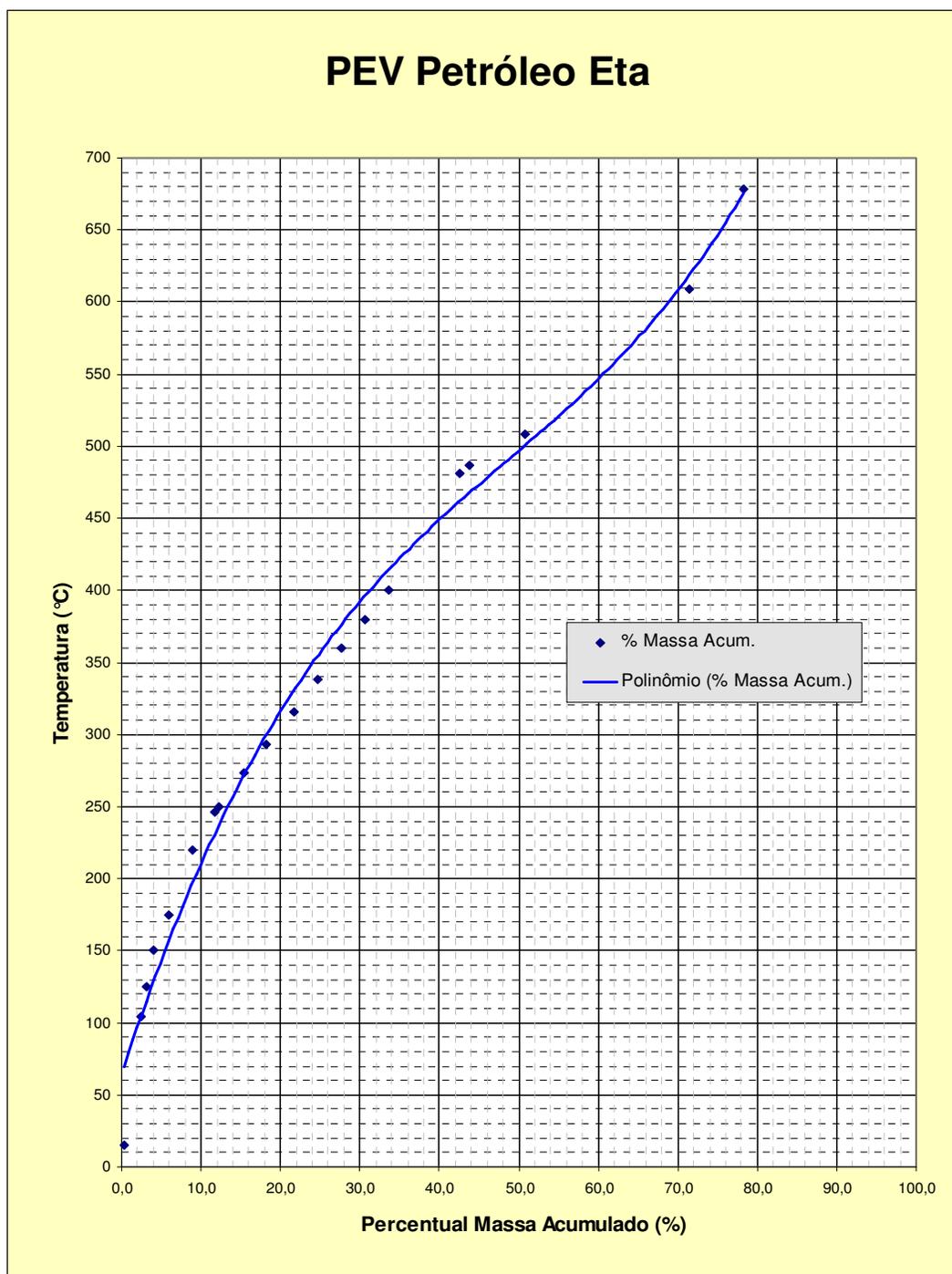


Figura 5.2: Curva PEV do resíduo de petróleo Eta 400°C+

### 5.3 CONCLUSÃO

A metodologia envolvida nesse Capítulo 5 mostra que foi possível atingir valores da PEV até 713°C, no caso do resíduo de petróleo Zeta e 707°C para o Eta, aumentando consideravelmente o grau de caracterização dos petróleos pesados, o que poderá contribuir para agregar valor comercial. Ainda, o estudo da PEV estendida para mais dois tipos de petróleo contribui para a robustez da correlação.

## **CATÍTULO 6 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS CORRENTES DE DESTILADO E DE RESÍDUO**

Nesse capítulo, são apresentados os resultados das caracterizações físico-químicas realizadas nas amostras de destilado e de resíduos obtidos por meio de destilação molecular, partindo dos resíduos de petróleo Zeta e Eta 400°C+. Foram feitas análises de densidade, peso molecular, destilação simulada dos cortes obtidos por destilação molecular e fracionamentos dos mesmos em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

### **6.1 PESO MOLECULAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

Para as amostras de destilado obtidas a partir de resíduos de petróleo Zeta e Eta 400°C+, nota-se, pelas Tabelas 6.1 e 6.2, que o peso molecular aumenta com o aumento de temperatura, estando de acordo com o esperado, visto que com o aumento da temperatura de destilação obtém-se a separação de cadeias de carbono cada vez maiores que possuem pesos moleculares também cada vez maiores.

Para as amostras de resíduo da destilação molecular obtidas a partir de resíduos de petróleos Zeta e Eta 400°C+, o peso molecular aumenta com o aumento de temperatura do evaporador do destilador molecular. O mesmo comportamento é observado para as amostras de destilado do destilador molecular, comprovando a presença de cadeias maiores nas amostras onde a temperatura do destilador molecular é maior, o que já era esperado.

Para certificação do osmômetro de pressão de vapor, foram feitas medições de um polímero de peso molecular conhecido. O polímero utilizado foi o polipropilenoglicol, peso molecular igual a 725g/mol. O valor obtido de acordo com os experimentos para o mesmo polímero foi de 731g/mol, o que comprova a boa qualidade das medidas realizadas no equipamento.

**Tabela 6.1:** Pesos moleculares do resíduo de petróleo Zeta 400°C+ obtidos para as amostras de destilado e resíduo coletadas.

| <b>Cortes</b>    | <b>Temperatura do Destilador Molecular (°C)</b> | <b>Tipo de corrente</b> | <b>Peso molecular (g/mol)</b> |
|------------------|---|-------------------------|-------------------------------|
| 400-435°C        | 120   | Destilado               | 334                           |
| 400-476°C        | 149   | Destilado               | 453                           |
| 400-581°C        | 227   | Destilado               | 470                           |
| 400-676°C        | 304   | Destilado               | 488                           |
| 400-713°C        | 335   | Destilado               | 537                           |
| Amostra original | -----   | -----                   | 552                           |
| 435°C+           | 120   | Resíduo                 | 568                           |
| 476°C+           | 149   | Resíduo                 | 766                           |
| 581°C+           | 227   | Resíduo                 | 792                           |
| 676°C+           | 304   | Resíduo                 | 818                           |
| 713°C+           | 335   | Resíduo                 | 829                           |

**Tabela 6.2:** Pesos moleculares obtidos para as amostras de destilado e resíduo do resíduo de petróleo Eta 400°C+.

| <b>Cortes</b>    | <b>Temperatura do Destilador Molecular (°C)</b> | <b>Tipo de corrente</b> | <b>Peso molecular (g/mol)</b> |
|------------------|---|-------------------------|-------------------------------|
| 400-481°C        | 105   | Destilado               | 290                           |
| 400-487°C        | 123   | Destilado               | 394                           |
| 400-508°C        | 166   | Destilado               | 479                           |
| 400-609°C        | 282   | Destilado               | 514                           |
| 400-678°C        | 330   | Destilado               | 538                           |
| Amostra original | -----   | -----                   | 549                           |
| 481°C+           | 105   | Resíduo                 | 592                           |
| 487°C+           | 123   | Resíduo                 | 596                           |
| 508°C+           | 166   | Resíduo                 | 613                           |
| 609°C+           | 282   | Resíduo                 | 634                           |
| 678°C+           | 330   | Resíduo                 | 661                           |

Determinou-se, também, o peso molecular da amostra original do resíduo de petróleo Zeta 400°C+ (Tabela 6.1). Conforme o esperado, seu valor de 552 g/mol, é maior do que o valor do peso molecular da última temperatura do destilado e menor do que o valor do peso molecular da primeira temperatura do resíduo. Este valor está de acordo com o esperado, já que seu valor é mais pesado que 537 g/mol, e mais leve que 568 g/mol.

Para o resíduo de petróleo Eta 400°C+, também foi realizado o ensaio da amostra do resíduo petróleo original, Tabela 6.2, obtendo um valor de 549g/mol. Este valor está de acordo com o esperado, já que seu valor é mais pesado que 538 g/mol, e mais leve que 592 g/mol.

## **6.2 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR**

A densidade é uma das mais importantes propriedades que devem ser determinadas para as diferentes amostras de petróleo por ser um bom indicador da qualidade do óleo cru, ser facilmente e precisamente medida e por poder ser correlacionada com a aromaticidade, naftenicidade e parafinicidade das amostras.

Antes de realizar os ensaios de densidade, foi feita uma certificação do equipamento, densímetro DMA-58, marca PAAR. Fez-se o teste analisando um óleo de densidade conhecida para verificação da veracidade dos resultados obtidos em tal equipamento.

Densidade do óleo conhecido = 0,7868

Densidade medida no equipamento = 0,7869

Assim, conclui-se que o densímetro está realizando corretamente as medições, e é altamente preciso. A partir dessa verificação foram realizados os experimentos para os dois resíduos de petróleos estudados Zeta 400°C+ e Eta°C+. Foram obtidos resultados tanto para as correntes de destilado quanto para as de resíduo, conforme mostram as Tabelas 6.3 e 6.4. Porém para os resultados de densidade das amostras de resíduos da destilação molecular foram obtidos pelo CENPES/PETROBRAS, pois as amostras eram pouco viscosas impossibilitando sua introdução no densímetro.

Além da densidade relativa, foi feita a análise em graus API. A escala API, medida em graus, varia inversamente à densidade relativa, isto é, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API menos que 20 são considerados pesados.

Os resultados encontrados nas Tabelas 6.3 e 6.4 estão plenamente de acordo com o esperado. A densidade das amostras de petróleo tende a aumentar quando se aumenta a temperatura do evaporador do destilador molecular. A pouca variação observada se deve ao fato dos petróleos estudados serem ultrapesados. Quanto mais pesado o óleo, menor sua variação na densidade.

**Tabela 6.3:** Análise de densidades das correntes de destilado do destilador molecular do resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

| <b>Cortes</b> | <b>Temperatura do Destilador Molecular (°C)</b> | <b>Tipo de corrente</b> | <b>Densidade a 20/4°C (g/cm<sup>3</sup>)</b> | <b>°API</b> |
|---------------|---|-------------------------|--|-------------|
| 400-435°C     | 120   | Destilado               | 0,9535                                       | 16,3        |
| 400-476°C     | 149   | Destilado               | 0,9560                                       | 15,9        |
| 400-581°C     | 227   | Destilado               | 0,9615                                       | 15,1        |
| 400-676°C     | 304   | Destilado               | 0,9797                                       | 12,4        |
| 400-713°C     | 335   | Destilado               | 1,022  | 6,5         |
| 435°C+        | 120   | Resíduo                 | 1,029  | 5,5         |
| 476°C+        | 149   | Resíduo                 | 1,034  | 4,8         |
| 581°C+        | 227   | Resíduo                 | 1,043  | 3,7         |
| 676°C+        | 304   | Resíduo                 | 1,044  | 3,5         |
| 713°C+        | 335   | Resíduo                 | 1,045  | 3,4         |

**Tabela 6.4:** Análise de densidades das correntes de destilado do destilador molecular do resíduo de petróleo Eta 400°C+.

| Cortes    | Temperatura do Destilador Molecular (°C) | Tipo de corrente | Densidade a 20/4°C (g/cm <sup>3</sup> ) | °API |
|-----------|--|------------------|---|------|
| 400-481°C | 105                                      | Destilado        | 0,9489                                  | 17,0 |
| 400-487°C | 123                                      | Destilado        | 0,9493                                  | 17,0 |
| 400-508°C | 166                                      | Destilado        | 0,9505                                  | 16,8 |
| 400-609°C | 282                                      | Destilado        | 0,9534                                  | 16,3 |
| 400-678°C | 330                                      | Destilado        | 0,9562                                  | 15,9 |
| 481°C+    | 105                                      | Resíduo          | 0,9800                                  | 12,3 |
| 487°C+    | 123                                      | Resíduo          | 0,9808                                  | 12,2 |
| 508°C+    | 166                                      | Resíduo          | 0,9894                                  | 11,0 |
| 609°C+    | 282                                      | Resíduo          | 1,0150                                  | 7,4  |
| 678°C+    | 330                                      | Resíduo          | 1,0280                                  | 5,6  |

### 6.3 ANÁLISES PELO MÉTODO SARA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR A PARTIR DE RESÍDUOS DE PETRÓLEO ZETA E ETA 400°C+

O resultado da Tabela 6.5 mostra as porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) medidas pelo método SARA para as amostras de destilado obtidas por destilação molecular que proporcionam um conhecimento mais detalhado das quantidades de diferentes tipos de moléculas presentes. Estas análises foram feitas pelo CEMPES/PETROBRAS.

Pode-se observar que com o aumento da temperatura do evaporador do destilador molecular ocorre uma diminuição da porcentagem de saturados e aromáticos e, conseqüentemente, uma aumento na porcentagem de resinas e asfaltenos, o que demonstra a eficiência da separação, visto que, conforme se aumenta a temperatura do destilador molecular, os cortes (amostras obtidas) são constituídos por uma maior quantidade de resinas e asfaltenos, tornado-se mais pesadas (compostos por moléculas mais complexas).

Para os dois resíduos de petróleo estudados, Zeta e Eta 400°C+, os compostos de maior concentração são os aromáticos, posteriormente os saturados, asfaltenos e, por fim, o composto de menor concentração é a resina.

**Tabela 6.5:** Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras das correntes de destilado partindo do resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

| <b>Cortes</b> | <b>Tipo de corrente</b> | <b>Temperatura do Destilador Molecular (°C)</b> | <b>Saturados (% S)</b> | <b>Aromáticos (% A)</b> | <b>Resinas (% R)</b> | <b>Asfaltenos (%A)</b> |
|---------------|-------------------------|---|------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|
| 400-435°C     | Destilado               | 120   | 42,0                   | 40,0                    | 8,3                  | 9,8                    |
| 400-476°C     | Destilado               | 149   | 14,0                   | 33,0                    | 33,0                 | 21,0                   |
| 400-581°C     | Destilado               | 227   | 41,0                   | 38,0                    | 11,0                 | 9,6                    |
| 400-676°C     | Destilado               | 304   | 28,0                   | 48,0                    | 11,0                 | 12,0                   |
| 400-713°C     | Destilado               | 335   | 44,0                   | 42,0                    | 11,0                 | 2,8                    |
| 435°C+        | Resíduo                 | 120   | 12,0                   | 38,0                    | 24,0                 | 27,0                   |
| 476°C+        | Resíduo                 | 149   | 9,7                    | 36,0                    | 26,0                 | 29,0                   |
| 581°C+        | Resíduo                 | 227   | 3,6                    | 38,0                    | 35,0                 | 23,0                   |
| 676°C+        | Resíduo                 | 304   | 1,4                    | 32,0                    | 43,0                 | 23,0                   |
| 713°C+        | Resíduo                 | 335   | 1,4                    | 33,0                    | 40,0                 | 25,0                   |

**Tabela 6.6:** Porcentagens de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) determinados nas amostras das correntes de destilado partindo do resíduo de petróleo Eta 400°C+.

| <b>Cortes</b> | <b>Tipo de corrente</b> | <b>Temperatura do Destilador Molecular (°C)</b> | <b>Saturados (% S)</b> | <b>Aromáticos (% A)</b> | <b>Resinas (% R)</b> | <b>Asfaltenos (% A)</b> |
|---------------|-------------------------|---|------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|
| 400-487°C     | Destilado               | 123   | 39,0                   | 54,0                    | 5,2                  | 1,8                     |
| 400-508°C     | Destilado               | 166   | 53,0                   | 40,0                    | 5,0                  | 1,9                     |
| 400-609°C     | Destilado               | 282   | 43,0                   | 46,0                    | 8,4                  | 2,8                     |
| 400-678°C     | Destilado               | 330   | 57,0                   | 28,0                    | 11,0                 | 3,0                     |
| 481°C+        | Resíduo                 | 105   | 19,0                   | 46,0                    | 21,0                 | 14,0                    |
| 487°C+        | Resíduo                 | 123   | 21,0                   | 45,0                    | 21,0                 | 13,0                    |
| 508°C+        | Resíduo                 | 166   | 16,0                   | 47,0                    | 24,0                 | 13,0                    |
| 609°C+        | Resíduo                 | 282   | 10,0                   | 37,0                    | 32,0                 | 21,0                    |
| 678°C+        | Resíduo                 | 330   | 5,0                    | 37,0                    | 32,0                 | 26,0                    |
| 400-487°C     | Destilado               | 123   | 39,0                   | 54,0                    | 5,2                  | 1,8                     |

#### **6.4 DESTILAÇÃO SIMULADA DOS CORTES OBTIDOS PELA DESTILAÇÃO MOLECULAR PARA O RESÍDUO DE PETRÓLEO ZETA E ETA 400°C+**

Após serem obtidos os cortes de destilado no destilador molecular para as 05 temperaturas estudadas, foi feita a destilação simulada (DS) para cada uma destas amostras. O princípio do método é: isola-se a fração, e com os dados da DS pode-se construir outra curva, porém essa pequena curva deve coincidir com a curva PEV na faixa de temperatura em que se obteve o corte.

Nas Tabelas 6.7 e 6.8 pode-se visualizar a Tabela DS com os valores da Destilação Simulada x Temperatura para cada corte em ambos resíduos de petróleos estudados. Não foi feita a DS para o último corte, tanto para o resíduo de petróleo Eta, quanto para o Zeta,

por esses serem pouco viscosos. Essas análises foram realizadas pelo CENPES/PETROBRAS.

**Tabela 6.7:** Porcentagem de destilado e suas correspondentes temperaturas para cada amostra de destilado da destilação molecular, resíduo de petróleo Zeta 400°C+.

| <b>% Dest.</b> | <b>Temp (°C)</b> | <b>Temp (°C)</b> | <b>Temp (°C)</b> | <b>Temp (°C)</b> |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>DS</b>      | <b>400-435°C</b> | <b>400-476°C</b> | <b>400-581°C</b> | <b>400-676°C</b> |
| 1,0            | 295,4            | 318,0            | 302,8            | 334,2            |
| 3,0            | 315,8            | 351,6            | 328,8            | 376,2            |
| 5,0            | 328,0            | 371,8            | 346,8            | 391,4            |
| 7,0            | 338,0            | 384,0            | 361,6            | 398,8            |
| 9,0            | 347,0            | 391,0            | 374,0            | 404,6            |
| 20,0           | 383,4            | 410,2            | 402,2            | 428,4            |
| 40,0           | 409,0            | 432,8            | 427,0            | 470,6            |
| 60,0           | 428,2            | 453,4            | 451,2            | 524,6            |
| 80,0           | 456,4            | 482,2            | 500,8            | 595,2            |
| 91,0           | 609,6            | 510,8            | 677,2            | 735,2            |
| 92,0           | 649,8            | 516,0            | 712,0            | 750,0            |
| 93,0           | 684,4            | 522,8            | 750,0            |                  |
| 94,0           | 724,2            | 533,0            |                  |                  |
| 95,0           | 750,0            | 556,0            |                  |                  |
| 96,0           |                  | 620,2            |                  |                  |
| 97,0           |                  | 750,0            |                  |                  |

Na Tabela 6.7 faltam algumas temperaturas referentes ao fim da destilação simulada, esses ensaios não foram realizados devido a baixa viscosidade da amostra.

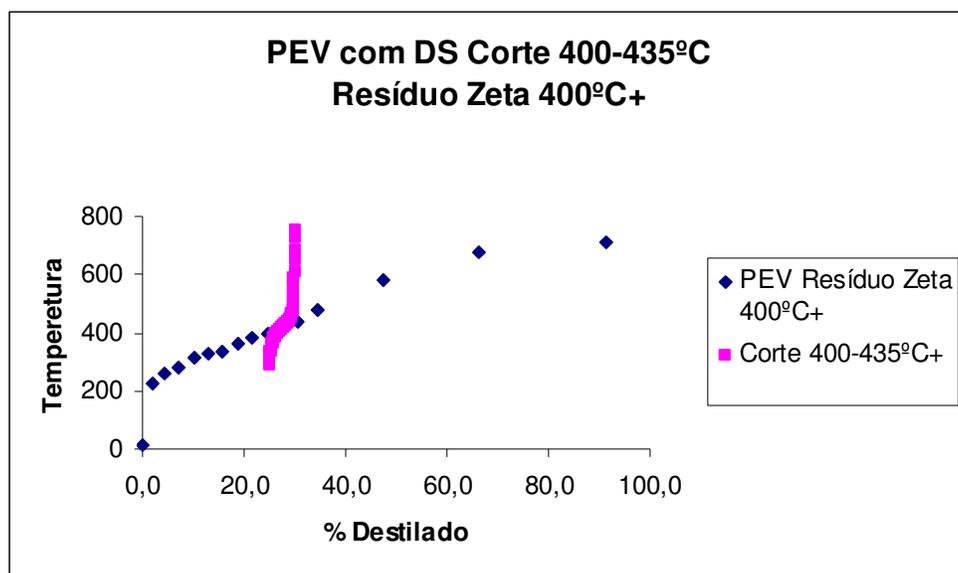
**Tabela 6.8:** Porcentagem de destilado e suas correspondentes temperaturas para cada amostra de destilado da destilação molecular, resíduo de petróleo Eta 400°C+.

| <b>% Dest.</b> | <b>Temp.(°C)</b> | <b>Temp.(°C)</b> | <b>Temp.(°C)</b> | <b>Temp.(°C)</b> |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>DS</b>      | <b>400-481°C</b> | <b>400-481°C</b> | <b>400-481°C</b> | <b>400-481°C</b> |
| 1,0            | 363,9            | 366,5            | 373,2            | 380,3            |
| 3,0            | 371,4            | 373,6            | 381,8            | 390,9            |
| 5,0            | 375,3            | 377,8            | 386,9            | 397,4            |
| 7,0            | 378,4            | 381,0            | 390,8            | 402,7            |
| 9,0            | 381,1            | 383,7            | 394,0            | 407,2            |
| 20,0           | 391,2            | 394,0            | 406,7            | 427,0            |
| 30,0           | 397,6            | 400,6            | 415,6            | 442,8            |
| 40,0           | 403,2            | 406,5            | 423,3            | 460,2            |
| 50,0           | 408,5            | 412,2            | 430,1            | 479,6            |
| 60,0           | 414,0            | 418,1            | 437,2            | 499,7            |
| 70,0           | 420,1            | 424,6            | 444,4            | 520,5            |
| 90,0           | 438,9            | 445,8            | 465,6            | 568,9            |
| 100,0          | 562,0            | 613,1            | 515,6            | 622,9            |

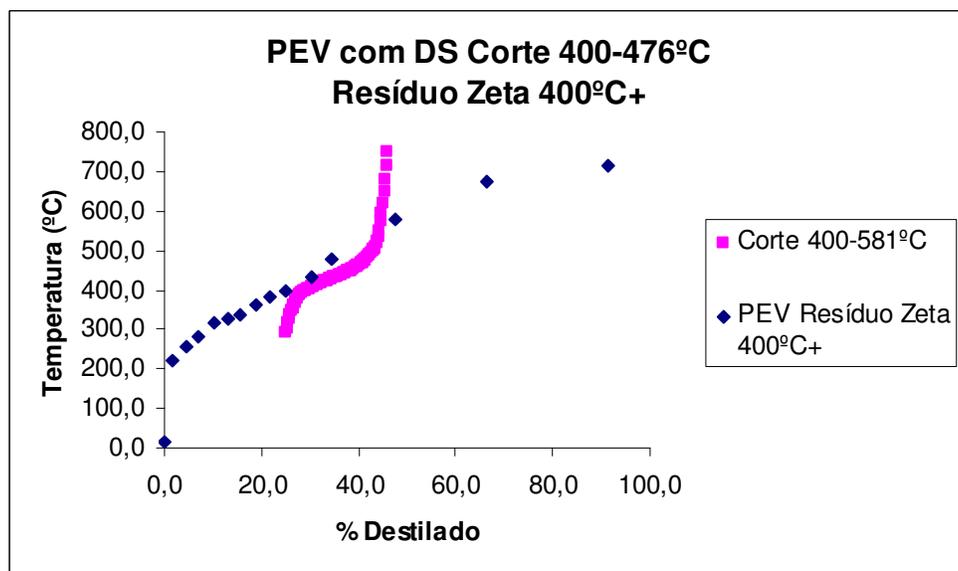
Com esses resultados podem-se construir os gráficos que seguem, curva PEV estendida por destilação molecular, via DESTMOL, acoplado à destilação simulada de cada corte de destilado da destilação molecular.

Em seguida, têm-se as Figuras 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 que ilustram a DS para 04 cortes de destilado do resíduo Zeta 400°C+, juntamente com a curva PEV do resíduo Zeta 400°C+.

Nota-se que para a Figura 6.1 reflete a curva PEV do resíduo ZETA 400°C+ acoplada com a DS do corte 400-435°C+. As curvas devem coincidir na faixa de temperatura em que foi realizado o experimento, neste caso os pontos coincidem em 400-435°C. O mesmo raciocínio se aplica pra os próximos gráficos porem a faixa trabalhada vai mu



**Figura 6.1:** Curva PEV com DS do corte 400-676C+ do resíduo Zeta 400°C+



**Figura 6.2:** Curva PEV com DS do corte 400-476C+ do resíduo Zeta 400°C+

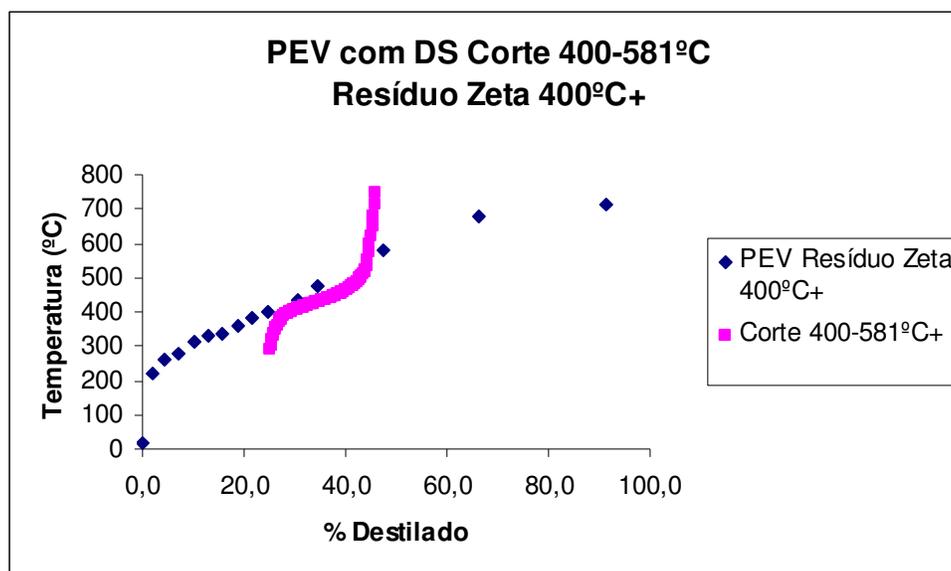


Figura 6.3: Curva PEV com DS do corte 400-581C+ do resíduo Zeta 400°C+

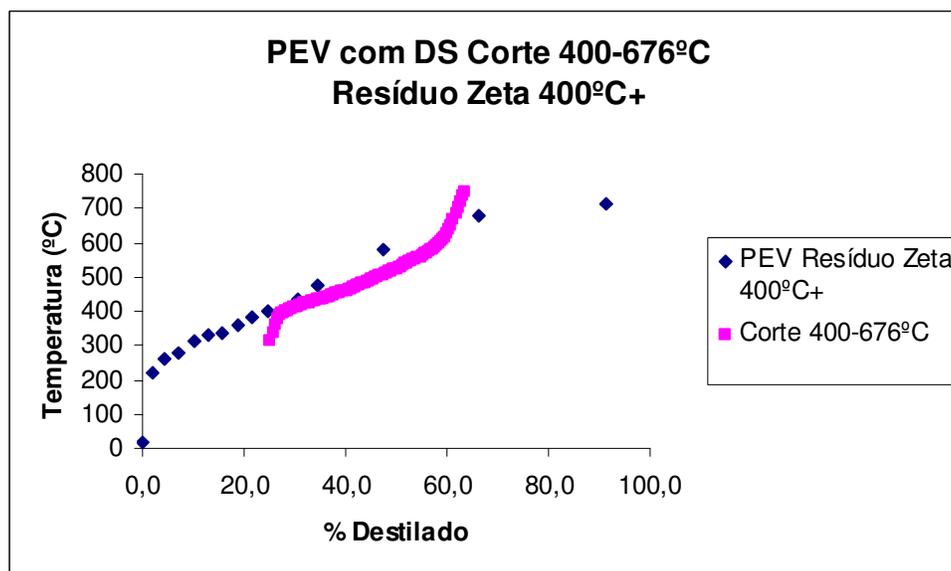
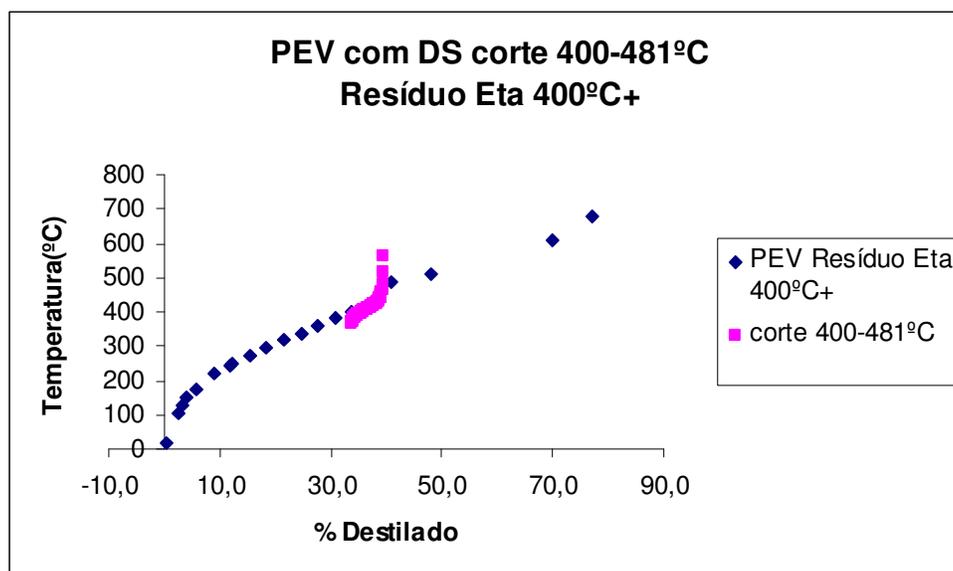
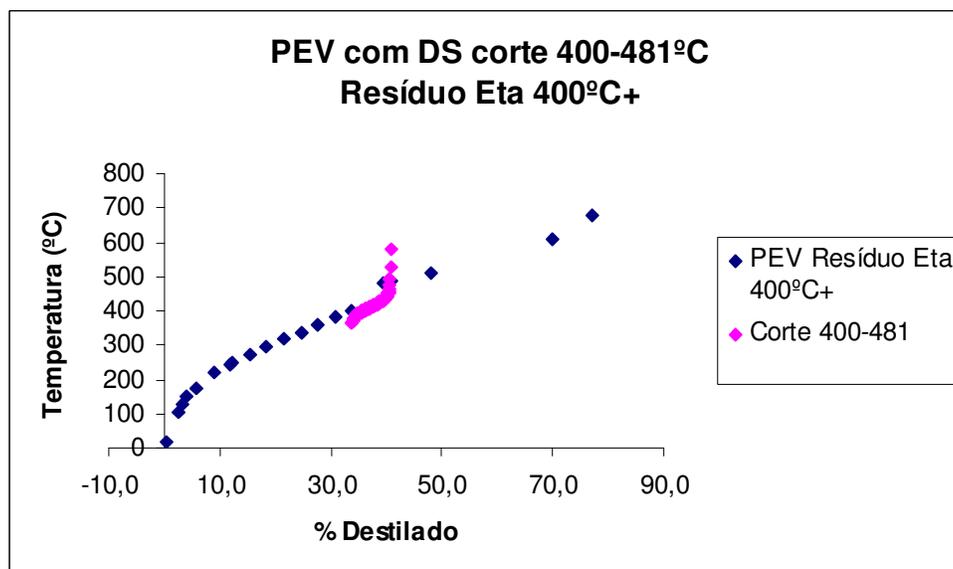


Figura 6.4: Curva PEV com DS do corte 400-676C+ do resíduo Zeta 400°C+

Para o resíduo de petróleo Eta 400°C+, construiu-se mais 04 gráficos com a mesma linha de raciocínio. As Figuras 6.5, 6.6, 6.7 e 6.8 ilustram o comportamento da DS de cada corte de destilado.



**Figura 6.5:** Curva PEV com DS do corte 400-481C+ do resíduo Eta 400°C+



**Figura 6.6:** Curva PEV com DS do corte 400-481C+ do resíduo Eta 400°C+

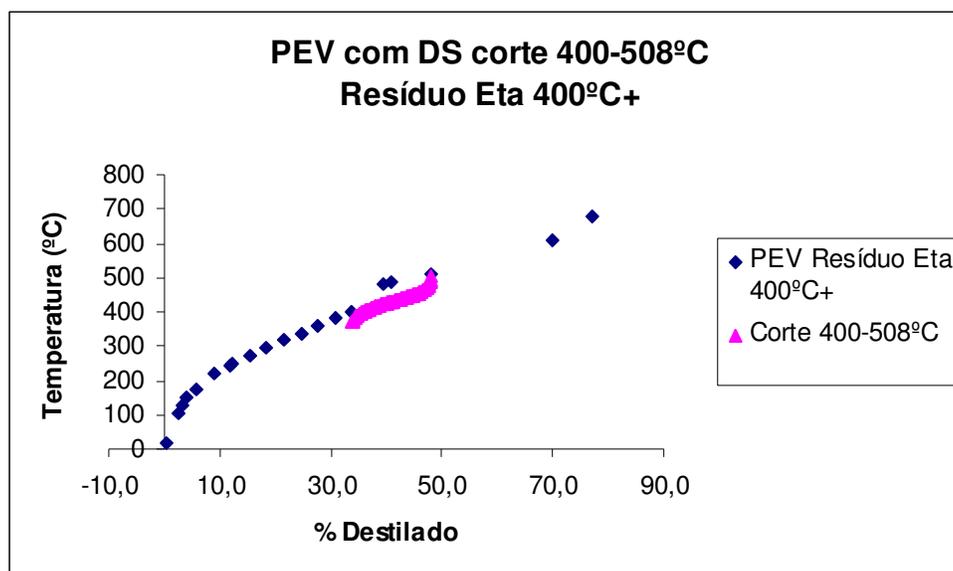


Figura 6.7: Curva PEV com DS do corte 400-508C+ do resíduo Eta 400°C+

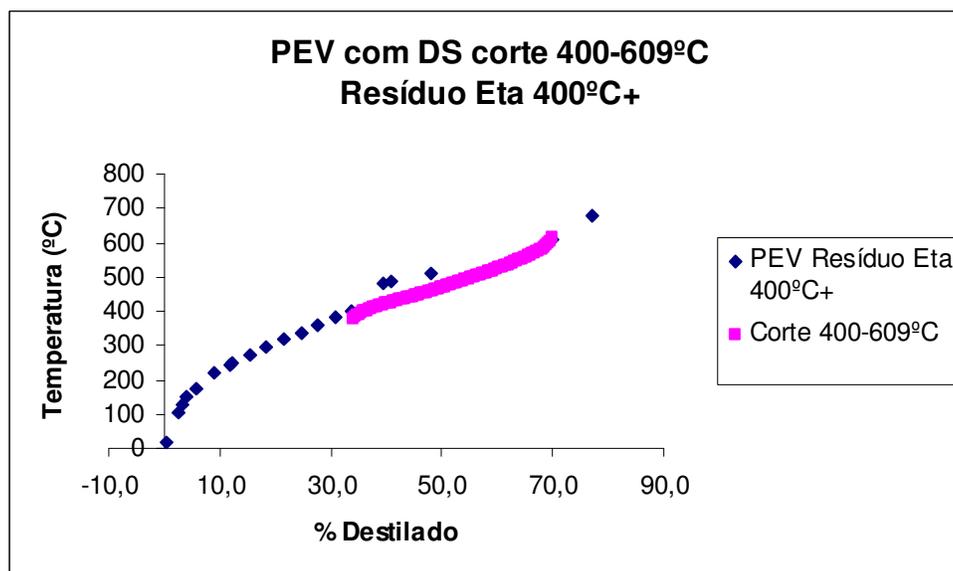


Figura 6.8: Curva PEV com DS do corte 400-609C+ do resíduo Eta 400°C+

Para os dois resíduos de petróleos estudados, observa-se que a curva da destilação simulada coincide exatamente com a curva PEV de cada petróleo. A curva DS é muito importante porque ela avalia a qualidade da extensão da curva PEV que foi realizada no trabalho. Os resultados estão muito bons e evidenciam a eficiência do método e do equipamento de destilação molecular.

## **6.5 CONCLUSÃO**

As caracterizações de resíduo de petróleo aqui apresentadas são de grande importância, pois elas evidenciam que destilação molecular é um excelente método de separação para petróleos.

## **CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A destilação molecular é um poderoso método de separação comparado com destilações normais e se faz muito apropriada para a extensão da curva PEV, através da correlação DESTMOL. Nessa dissertação, trabalhou-se com dois tipos de petróleos inéditos, resíduos de petróleos Eta e Zeta 400°C+.

A metodologia apresentada no Capítulo 3 foi muito apropriada para o cumprimento de todos os objetivos. Através do planejamento experimental tipo estrela pôde-se determinar quais as várias significativas no processo da destilação molecular para cada tipo de resíduo de petróleo estudado.

Tanto para o petróleo Eta quanto para o Zeta 400°C+, foi feito o planejamento experimental estudando duas variáveis: a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador do destilador molecular. Em ambos os casos, para os dois tipos de petróleo, a variável significativa do processo é a temperatura do evaporador do equipamento. Quanto maior a temperatura do destilador molecular maior a porcentagem de destilado. A vazão pouco influencia na quantidade de destilado, se mostrando não significativa quando comparada à variável temperatura do destilador molecular. De acordo com os diagramas de contorno e de superfície gerados pelo software Statistica 7.0, exibidos no Capítulo 4, fica clara a significância da variável temperatura do destilador molecular relacionado com a porcentagem de petróleo destilado.

A extensão da curva PEV se dá, primeiramente, fazendo-se a correção da temperatura utilizada no destilador molecular. Como o sistema opera em alto vácuo, é necessário utilizar a correlação DESTMOL, para transformar a temperatura de operação em temperatura atmosférica equivalente (TAE), estando, assim, em acordo com os pontos iniciais da PEV. Esses pontos foram determinados experimentalmente pelo CENPES/PETROBRAS a pressão atmosférica, por isso, faz-se necessário a conversão da temperatura do evaporador do destilador molecular.

De acordo com os gráficos da PEV estendidos, pode-se observar que o resíduo de petróleo Eta 400°C+ respondeu melhor ao método quando comparado com o resíduo de

petróleo Zeta 400°C+. Isso se deve à diferença do grau API° de um petróleo para o outro. O resíduo de petróleo Zeta 400°C+ é um resíduo extremamente pesado e de difícil processamento. Porém, seu comportamento é totalmente aceitável devido à complexidade da amostra.

Finalmente, no Capítulo 6, tem-se a caracterização das correntes de destilado e de resíduo, provenientes da destilação molecular. Foram realizadas análises de densidade e peso molecular. Foi determinada a composição percentual de compostos pelo método SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) e ainda foi realizada a destilação simulada (DS). Todas essas análises foram realizadas para as amostras de destilado e de resíduo provenientes da destilação molecular.

Os resultados mostram que quanto maior a temperatura do evaporador do destilador molecular, maior a densidade e, conseqüentemente, maior o peso molecular da amostra, o que era o esperado, já que está se tratando de um método de separação.

Quanto à separação dos compostos em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos observa-se que as frações de saturados e de aromáticos tendem a diminuir, ao contrário das frações de resinas e asfaltenos, que tendem a aumentar com o aumento da temperatura do evaporador do destilador molecular.

Através da Destilação Simulada dos cortes obtidos pelo processo, foi possível comprovar a eficiência do método. As curvas de DS coincidem com a PEV estendida.

Os resultados ajudam a conhecer esses resíduos de petróleo, podendo, assim, utilizar esses resíduos para fins mais nobres. A amostra de destilado visivelmente menos viscosa quando comparada com a mesma amostra referente à corrente de resíduo da destilação molecular, evidenciando que a separação é eficiente e pode ser utilizada para melhorar a qualidade do petróleo nacional, já que hoje, a maioria dos petróleos processados pela PETROBRAS são óleos pesados, e o valor do óleo é diretamente proporcional ao API° do petróleo; quanto maior o grau API maior o valor comercial.

Foi desenvolvido nos Laboratórios LOPCA/LDPS-FEQ- UNICAMP um protótipo nacional de destilação molecular. Esse novo equipamento possui várias vantagens em relação ao trabalhado nessa dissertação. Como sugestão para trabalhos futuros, seria

interessante a comparação da eficiência e da composição das amostras coletadas tanto na corrente de destilado quanto na corrente de resíduos de ambos os equipamentos.

Hoje, ambos os laboratórios possuem um considerável banco de dados de petróleos nacionais destilados por destilação molecular e, assim, outra proposta seria o Desenvolvimento de nova correlação PRÉ-ASTM para Extensão da Curva PEV de petróleos, ou seja, propor uma nova função para a correlação DESTMOL, que não seja polinomial, e que tenha o perfil e a semelhança da ASTM apresentada no capítulo 5.

## CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <http://www.uic-gmbh.de> (acessado em 04/2008)
- American Society for Testing and Materials, 2002.
- BARROS NETO B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora UNICAMP, 2ª Edição, Campinas, 1996.
- BATISTELLA, C.B. Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo. *Tese de Mestrado*, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996.
- BATISTELLA, C. B. E MACIEL, M. R. W., *Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation*, *Comput. Chem. Eng.*, v. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.
- BATISTELLA, C. B., SBAITE, P., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., WINTER, A., GOMES, A., MEDINA L., KUNERT, R., 2005, *Heavy Petroleum Fractions Characterization: A New Approach Through Molecular Distillation*, 2nd Mercosul Congress on Chemical Engineering & 4th Mercosul Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER 2005), Costa Verde – RJ, Brazil.
- BATISTELLA, C. B., *Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina*. Tese de Doutorado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1999.
- BODUSZYNSKI, M.M E ALTGELT, K.H., *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker, Inc., NY, 1994.
- BURCH, C.R. Oils, Greases, and High Vacuum. *Nature*, v. 72, p. 729, 1928.
- BURROWS, G., *Molecular Distillation*. Oxf. Univ. Press (Oxford), 1960.

- CALLEJAS, M.A. & MARTÍNEZ, M.T., *Hydroprocessing of a Maya residue. Intrinsic kinetics of asphaltene removal reactions*. Energy & Fuels, 14, p. 1304-1308, 2000.
- CERMAK, S. C. , JOHN A. L., EVANGELISTA, R. L., *Enrichment of decanoic acid in cuphea fatty acids by molecular distillation*, Industrial crops and products, p.93-99, 2007.
- CHEN, F., WANG, Z., AHAO, G., LIAO, X., CAI, T., GUO, L., HU, X., *Purification process of octacosanol extracts from rice bran wax by molecular distillation*, Journal of Food Engineering, p. 63-68, 2007.
- COMPTON, D. L., LASZLO J. A. , ELLER, F. J., TAYLOR, S. L., “ *Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils: Comparison of molecular distillation and liquid CO<sub>2</sub> extraction*”, Industrial Crops and Products, 2008.
- ERCIYES, A.T., ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., HIRAOKA, S., MORI, H. E YAMADA, I., *Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure*. I.CHEM.E. Symposium Series, 1, A359-A371, 1987.
- FARAH, M.A. Apostila de Caracterização de Petróleo e seus produtos, Programa de Trainees PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- FERREIRA, A. A., AQUINO, F. R. N., *A Destilação Simulada na Indústria do Petróleo*, Química Nova, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Rio de Janeiro – RJ, 2005.
- FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B., FILHO, R. M., MACIEL, M. R. W. *Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production*, Journal- American Oil Chemists Society, Vol 82; p. 673-678, 2005.
- FREGOLENTE, L.V., MORAES E. B., MARTINS P. F., BATISTELLA, C. B., WOLF MACIEL, M. R., AFONSO, A. P., REIS, M. H. M., *Eneichment of natural*

- products using an integrated solvent-free process: Molecular distillation*, 8th Distillation & Absorption, Londres, p. 648, 2006.
- HICKMAN, K.C.D., *High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review*. Chem. Rev., 34, 51-106, 1943.
  - HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. *The Applications of Molecular Distillation*. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971.
  - JEWELL, D. M., WEBER, J. H., BUNGER, J. W. et al., *Ion-Exchange, Coordination, and Absorption Chromatographic Separation of Heavy End Petroleum Distillates*. Analytical Chemistry, v.44, n8, p. 1391-1395, 1972.
  - JONES, A. R., GUERIN, M. R., CLARK, B. R., *Preparative-Scale Liquid Chromatographic Fractionary of Crude Oils Derived from Coal and Shale*. Analytical Chemistry, v.49, n12, p.1766-1771, 1977.
  - MACIEL FILHO R., BATISTELLA C. B., SBAITE, P., WINTER, A., VASCONCELOS C. J. G., WOLF MACIEL M. R., GOMES A., MEDINA L. C., KUNERT, R., *Evaluation of atmospheric and vacuum residues using molecular distillation and optimizatiom*, *Petroleum science and technology*, p. 3-4, 2006.
  - MACIEL FILHO, R. , LIMA SILVA, N. , BATISTELLA, C. B. , WOLF MACIEL M. R. , WINTER, A., SBAITE, P., MEDINA, L. C., *Biodiesel production, lubricant fractionating and desenvolvimento de uma nova curva de pontos de ebulição verdadeira através da destilação molecular*, 8th Distillation & Absorption, Londres, p. 142, 2006.
  - MADHUSUDAN, K.R., *High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum residues and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Catalysis Today, 43, 187-202, 1998.
  - MARTINELLO, M. , GONZALO, H., PRAMPARO, M. C., *Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology*, *journal of food engineering*, p. 60-64, 2006.

- MARTINS, P.F., ITO, V. M., BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R. W. *Free Fatty Acid Separation from Vegetable Oil Deodorizer Distillate using Molecular Distillation Process*. Separation and Purification Technology, v.48, p. 78-84, 2006.
- PADLO, D.M. e KUGLER, E.L. *Simulated distillation of heavy oils using an evaporative light scattering detector*. Energy & Fuels, v. 10 (5), p. 1031-1035, 1996.
- PERRY, R.H. E CHILTON, C.H., *Manual de Engenharia Química*, Seção 13. Ed. Guanabara dois (Rio de Janeiro), 1980.
- RADKE, M., WILLSCH, H., WELTE, D. H., *Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography*, *Analytical Chemistry*, v. 52, p. 406-411, 1980.
- RAMOS, A. C. S., *Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solvente Aromáticos Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões*, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.
- RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 1ªEd. Casa do Pão. Campinas, 2005.
- RODGERS, R.P.; HUGHEY, C.A.; MARSHALL, A.G. *PETROLEOMICS: The search for relationships between chemical composition and properties of petroleum by FT-ICR high resolution mass spectrometry*. International Conference on Heavy Organic Depositions. Houston, Texas, 2002.
- ROGEL, E., *Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates*. Energy & Fuels, 14, p. 566-574, 2000.
- SATOU, M., ITOH, D., HATTORI, H., YOSHIDA, T. *Evaluation of ring size distribution in a heavy oil based on boiling point and molecular weight distributions*. Fuel, v. 79, (3-4), p. 339-348, 2000.
- SBAITE, P., VASCONCELOS, C.J.G., BATISTELLA, C.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L., KUNERT, R., *Evaluation Of Some Kinds Of*

- Lubricants Through Molecular Distillation And Optimization*, 53<sup>rd</sup> Canadian Chemical Engineering Conference" (CSCHE), Hamilton, Canadá, v.1 p. 1-1 2003.
- SBAITE, P. *Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular*. Tese de Doutorado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.
  - SBAITE, P., BATISTELLA C. B., WINTER, A., VASCONCELOS C. J. G., WOLF MACIEL, M. R., MACIEL FILHO, R., GOMES A., MEDINA L. C., KUNERT, R., *True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation*, *Petroleum science and Technology*, 2006.
  - STEVEN, C. C., AMBER, L. J., ROQUE L. E., "Enrichment of decanoic acid in cuphea fatty acids by molecular distillation", *Industrial crops and products*, 2007.
  - SEKI, H. & KUMATA, F., *Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization*. *Energy & Fuels*, 14, p. 980-985, 2000.
  - VAN NES, K. VAN WESTEN, H. A. *Aspects of the constitution of mineral Oils*, New York. Elsevier Publishing Company, Inc., 1951.
  - VOGH, J.W., THOMSON, J.S., *Preparative Liquid Chromatography of Fraction of Petroleum and Synthetic Crude Oils*. *Analytical Chemistry*, v. 59, n. 9, p. 1345-1350, 1981.
  - WANG, J. & ANTHONY. E.J., *A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes*. *Chemical Engineering Science*, 58, p. 157-162, 2003.
  - WINTER A, *Caracterização de frações ultrapesadas de petróleo nacional por meio do processo de destilação molecular*, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, 2007.
  - WOLF, F. R. E MACIEL, M. R. W., *Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção e Caracterização de Frações Pesadas do Petróleo e Extensão da Curva PEV por*

destilação Molecular. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2001.

- WOLF, F. R. E MACIEL, M. R. W., Caracterização de Petróleos Pesados e Ultrapesados por Destilação Molecular Visando Otimização e Desenvolvimento de Processos de Refino. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2004.