

ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO PROCESSADAS ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Melina S. Lopes¹, Alessandra Winter¹, Cezar B. Batistella¹, Maria Regina Wolf Maciel¹, Rubens Maciel Filho¹, Lilian L. Medina²

¹Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química,
Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Caixa Postal 6066, CEP 13083-970, Campinas-SP, Brasil,
melina@feq.unicamp.br

²CENPES/ PETROBRAS, Brasil, lmedina@petrobras.com.br

O petróleo é constituído, basicamente, por hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos, além de componentes como enxofre, vanádio, ferro, dentre outros. Devido ao elevado número de componentes no petróleo, é tarefa complexa a identificação de todos eles. Ainda, petróleos de origens diferentes apresentam composições distintas e peculiares. Contudo, todos apresentam componentes que variam desde baixo até elevado peso molecular. Após o fracionamento do petróleo, obtêm-se correntes com composições ricas em C1-C4 (GLP), C5-C10 (gasolina), dentre outros produtos. A distribuição das frações de hidrocarbonetos no petróleo bruto é o que determina a sua qualidade, ou seja, petróleo rico 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. A destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões e correspondentemente baixas temperaturas, encontrando, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alto peso molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis. O objetivo deste trabalho é estudar e analisar as correntes de destilado e de resíduo provenientes da destilação molecular. Os planejamentos experimentais foram realizados para avaliar quais são as melhores condições operacionais para as destilações moleculares, qual a variável (temperatura do evaporador ou vazão de alimentação) que influencia mais no processo, analisando o efeito de cada uma na variável de resposta (porcentagem de destilado), a superfície de resposta e o diagrama de contorno, qual é o erro associado e qual é o modelo estatístico que descreve o comportamento do processo na faixa operacional estudada.

Petróleo Pesado-1, Destilação Molecular-2

1. INTRODUÇÃO

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.

O método do planejamento em estrela consiste em selecionar um número fixo de níveis e, então, executar experimentos com todas as possíveis combinações destes. Foi realizado um planejamento fatorial com quatro níveis (nível -1,4, nível -1, nível +1 e nível +1,4) em relação a um estado padrão (nível 0 ou ponto central) para cada variável. Assim, para 2 variáveis envolvidas no estudo, o número de experimentos que devem ser realizados para investigar todas as combinações possíveis é igual a 11, já que o estado padrão é repetido três vezes.

Com os resultados obtidos do planejamento fatorial é possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis de interesse (fatores) sobre as respostas, determinando, assim, quais são os efeitos mais significativos e os seus respectivos modos de influenciar as respostas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A necessidade da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos operacionais, 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).

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 importantes podem ser obtidas (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 se está procurando. Nos experimentos realizados neste trabalho, 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.

2.1 O destilador Molecular de Filme Descendente

Neste trabalho foi utilizado o destilador molecular de filme descendente modelo KDL 5 fabricado pela UIC-GmbH. Este equipamento é constituído, basicamente, por um cilindro duplo encamisado vertical (evaporador) e um condensador interno centrado, mostrado na Figura 2.1. A distância entre as paredes interna do evaporador e externa do condensador é da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço existe vácuo da ordem de 10-3 a 10-4 mbar. Este vácuo altíssimo é garantido através de duas bombas: uma mecânica de dois estágios e uma difusora.

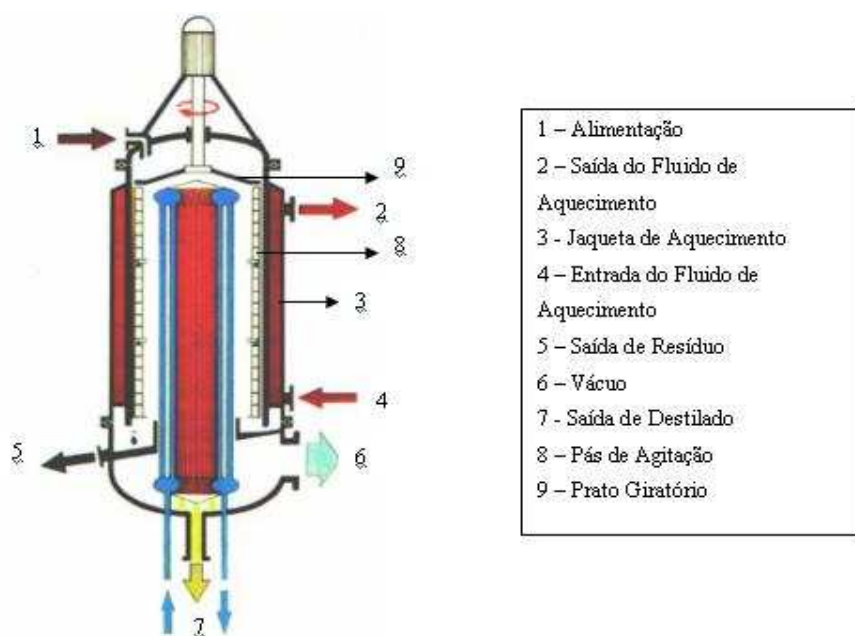


Figura 2.1: Figura esquemática do evaporador do destilador molecular de filme descendente

A alimentação da amostra no destilador é feita no topo do destilador, através de uma bomba de engrenagem. A amostra percorre todo o comprimento do destilador devido às forças de gravidade, e é neste momento que ocorre a separação das frações. Também contém carrosséis giratórios que controlam a descarga de amostra nos cilindros coletores para destilados e resíduos e 4 controladores de temperatura independentes, que controlam as temperaturas da alimentação, do evaporador, do condensador e da saída de resíduo.

O processo pode ser realizado a pressões abaixo de 0,001mbar absoluto, possibilitando que a evaporação seja feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura reduzida do filme (entre 0,05 e 2mm dependendo da viscosidade do material em estudo) torna possível um tempo de residência muito curto da amostra na superfície de evaporador. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que as frações podem ser destiladas sem atingir a temperatura de decomposição dos materiais.

3. METODOLOGIA

O petróleo Zeta 400°C, por ser uma amostra muito viscosa, foi colocado em um reservatório com capacidade para aquecimento, no próprio destilador molecular, onde adquiriu a temperatura de alimentação.

Em seguida, a amostra foi alimentada na parte superior do destilador, através de uma bomba de engrenagem 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 foi então coberta por fina camada de amostra. Nesta etapa do processo, a amostra percorreu toda a extensão do destilador devido às forças de gravidade, e neste momento as moléculas que se evaporavam a temperatura do evaporador se desprenderam da amostra e seguiram no sentido do condensador, que estava a uma temperatura mais fria, onde as moléculas evaporadas condensaram e foram coletadas ao final do destilador como destilado. As partículas mais pesadas, que não foram evaporadas, foram retiradas ao final do destilador como resíduo.

O sistema de coleta de destilados e resíduos foi feito através dos dois carrosséis giratórios, um para os destilados e outro para os resíduos como mostra a Figura 2.2.



Figura 2.2: Foto em detalhe dos carrosséis coletores de resíduo e destilado

3.2 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 o 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 executados 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, o planejamento fatorial fracionário será utilizado, 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.

A seguir, são mostrados resultados dos experimentos os planejamentos fatoriais para o petróleo Zeta 400°C .

4. RESULTADOS

Antes de apresentar os resultados obtidos por meio de planejamento fatorial em estrela para o petróleo Zeta é importante ressaltar que os níveis do planejamento utilizados foram obtidos por meio de experimentos de destilação molecular sendo ajustados para este petróleo.

Os modelos estatísticos obtidos neste planejamento em configuração estrela nos fornece um modelo bastante representativo do processo de destilação molecular para as faixas estudadas neste trabalho, e por isso foi escolhido.

Foram realizados 11 experimentos sendo 3 no ponto central para avaliar o comportamento da porcentagem de destilado em função das variáveis temperatura e vazão do destilador molecular.

Na Tabela 4.1, são mostrados os níveis estudados no planejamento fatorial Estrela do petróleo Zeta 400°C, e na Tabela 4.2 os dados obtidos através dos experimentos de destilação molecular usando o planejamento fatorial estrela.

Tabela 4.1: Níveis Experimentais do Planejamento

	- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Vazão (mL/h)	370	430	585	735	800
Tevaporador (°C)	120	149	227	304	335

Tabela 4.2: Dados do planejamento fatorial estrela do petróleo Zeta 400°C

Vazão (mL/h)	Tevaporador (°C)	% de Destilado (%m)	% de Resíduo (%m)
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 4.2 foram inseridos no programa estatística 7.0, e a tabela dos efeitos das variáveis em análise para o petróleo Zeta 400°C foi gerada (Tabela 4.3). 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 4.1.

Tabela 4.3: Efeitos do planejamento experimental do petróleo resíduo Zeta 400°C

	Efeito	Erro Puro	Teste p
Média*	28,36	0,32	0,000129
Vazão*	-4,18	0,54	0,016326
Temperatura*	51,67	0,54	0,000110

Para um nível de confiança de 95%
R² = 0,97505

Na Tabela 4.3, 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 4.3, podemos 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 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 4.4).

Tabela 4.4: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento experimental estrela do resíduo do petróleo Zeta 400°C

Fonte de Variação	SQ	gl	MQ
Regressão	5791,667	3	1930,55

Resíduos	148,202	7	21,17
Falta de Ajuste	147,030	5	29,406
Erro Puro	1,172	2	0,586
Total	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 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 20,96 vezes maior que o F da tabela, como se pode observar na Equação 4.1. Logo o modelo inicial produzido pelo planejamento experimental estrela do resíduo Zeta 400°C é significativo.

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

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

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

Na figuras 4.1 e 4.2 é ilustrado a superfície de resposta tridimensional e a superfície de contorno, respectivamente, para o petróleo Zeta 400°C, gerada pelo software Statistica 7.0. Pode-se observar que a influência da temperatura é muito mais expressiva que a vazão.

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.

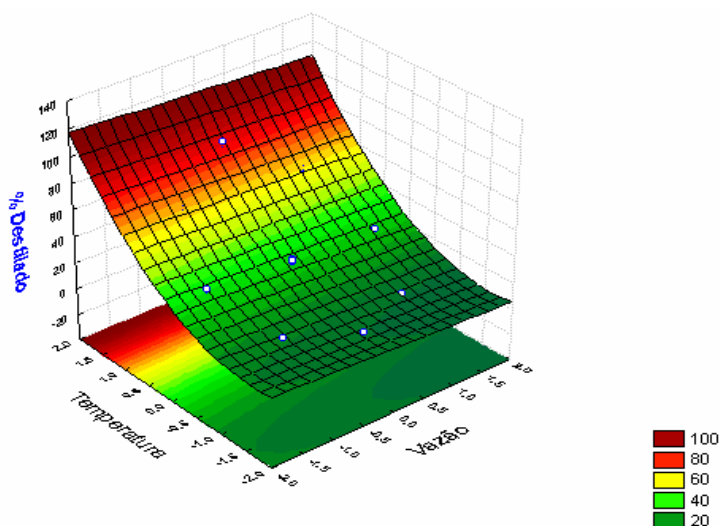


Figura 4.1: Superfície de resposta tridimensional gerada pelo software Statistica 7.0 para o petróleo Zeta 400°C.

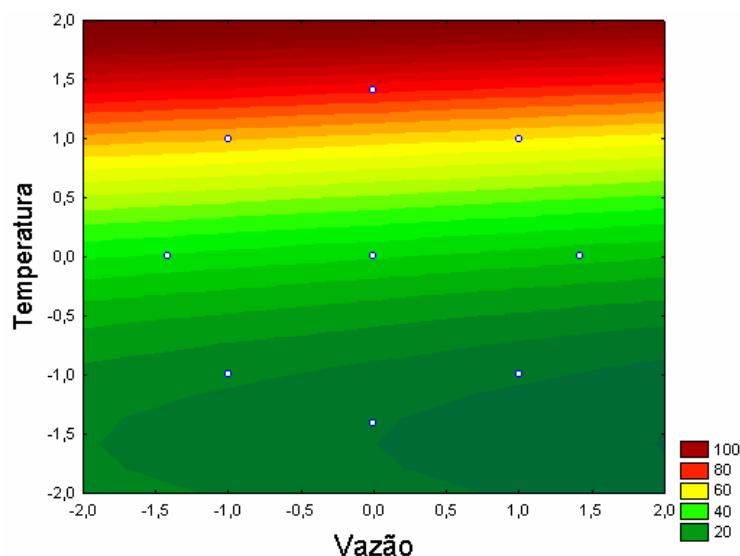


Figura 4.2: Diagrama de contorno gerada pelo software Statistica 7.0 para o petróleo Zeta 400°C.

5. CONCLUSÃO

Os resultados provenientes da caracterização das frações pesadas de petróleo aqui apresentados permitirão o estabelecimento de novas condições operacionais para escala industrial visando à obtenção de um alto desempenho operacional das unidades, como: a redução do consumo de energia e utilidades, a minimização da quantidade de resíduos e o melhor rendimento de separação.

Finalmente, poderá ser dado um salto tecnológico no processo de fracionamento do petróleo, pois com a melhor caracterização do petróleo através do método proposto, poderão ser estabelecidas estratégias e condições operacionais que, certamente, induzirão a um efetivo aumento dos desempenhos técnico e econômico da unidade de refino como um todo, aumentando a competitividade geral da empresa.

Além disso, é importante ressaltar que os estudos de planejamentos são extremamente importantes não só para a realização dos experimentos envolvidos nessa tese, mas também para otimização de futuros experimentos de destilação molecular com petróleo e seus derivados e, ainda, para avaliar se diferentes tipos de petróleo e lubrificantes sofrem a mesma influência no processo.

6. REFERÊNCIAS

- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, Editora UNICAMP, 2a Edição, Campinas, 1996.
- 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.
- 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.
- HICKMAN, K.C.D., High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. Chem. Rev., 34, 51-106, 1943.
- RODRIGUES, M. I., LEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 1aEd. Casa do Pão. Campinas, 2005.
- 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.

PAPER TITLE

The oil is constituted, basically, for alifáticos hydro-carbons, cyclical and aromatical beyond components as sulphur, vanadium, iron, amongst others. Had to the raised number of components in the oil, the identification of all is complex task they. Still, oils of different origins present distinct and peculiar compositions. However, all

present components that vary since low until high molecular weight. After the fracionamento of the oil, is gotten current with rich compositions in C1-C4 (GLP), C5-C10 (gasoline) amongst other products. The distribution of the fractions of hydro-carbons in the rude oil is what it determines its quality, that is, lighter rich oil in components is more expensive, presents high degree of recovery, with few losses represented for the heavy fractions (these of lesser commercial value), beyond being more easily processings, scrumbling itself, thus, efforts with equipment and consumption of energy. The molecular distillation represents a special type of vaporization correspondingly the low pressures and low temperatures, finding, thus, utility in the separation and purificação of materials with molecules of high molecular weight as well as for those termicamente sensível. The objective of this work is to study and to analyze chains of distilled and residue proceeding from the molecular distillator. The experimental planejamentos had been carried through to evaluate which are the best operational conditions for the molecular distillations, which the 0 variable (temperature of the evaporator or outflow of feeding) that it influences more in the process analyzing the effect of each one in the reply 0 variable (distilled percentage of), the reply surface and the contour diagram, which is the associated error and which is the statistical model that describes the behavior of the process in the studied operational band.

oil heavy -1, molecular distillator -2

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.