

CURVAS DE DESTILAÇÃO OBTIDAS PELO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR (PEV-PONTO DE EBULIÇÃO VERDADEIRO)

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

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

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

Para obtenção das curvas de destilação utilizou-se o processo de Destilação Molecular que é constituído, 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 ao evaporador, da ordem de alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mbar. 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. Os petróleos são avaliados em função do ensaio de destilação denominado de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), o qual permite a separação do cru em cortes ou frações de acordo com suas temperaturas de ebulição e da curva PEV, que constituem propriedades de referência do mesmo. A partir da curva de destilação do petróleo, gerada em função da temperatura versus a porcentagem de destilado, é possível estimar os rendimentos dos produtos que serão obtidos no refino, o que fornece informações importantes sob o aspecto operacional do fracionamento do petróleo antes de ser processado. A curva PEV tem dado grande contribuição para a ciência e tecnologia do petróleo, auxiliando na classificação e correlação das propriedades dos produtos de petróleo. O objetivo desse trabalho é desenvolver a curva PEV para o petróleo A (petróleo em estudo, nome fantasia).

curva PEV-1, destilação molecular-2

1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera vem sendo considerada madura tecnologicamente, entretanto, alguns fenômenos que ocorrem no dia-a-dia da produção e processamento do petróleo necessitam de uma descrição mais criteriosa de forma a se obter uma completa avaliação do seu comportamento. Nesse contexto, situa-se a necessidade de uma melhor caracterização do petróleo bruto e de suas frações pesadas (Sbaite, 2005).

Os atuais níveis de competitividade, a crescente globalização do mercado e as margens de lucro extremamente estreitas estão aumentando a demanda por inovações tecnológicas e requerendo elevada habilidade gerencial.

A PETROBRAS enfrenta o desafio de produzir combustíveis automotivos de alta qualidade, a partir do óleo pesado brasileiro produzido na Bacia de Campos em quantidade cada vez maior. Para isso, muitos processos já foram desenvolvidos e/ou aprimorados, reduzindo os custos operacionais e de investimento das unidades de refino. O objetivo imediato é aumentar a conversão de resíduo e reduzir gastos com óleo importado, viabilizando-se o processamento de crus brasileiros.

Como a composição do petróleo nem sempre corresponde às demandas de mercado, especialmente, porque a distribuição dos produtos variam regionalmente e de acordo com a época e, por causa da competitividade de preço e capacidades de armazenamento limitadas, a produção das refinarias tem que ser mais próxima quanto possível da demanda de mercado. Por isto, refinarias fazem compras específicas de tipos selecionados de óleos crus e mantêm suas operações tão flexíveis quanto possíveis (Sbaite, 2005).

A necessidade de produtos mais leves na indústria petrolífera vem aumentando e, assim, as refinarias convertem uma parte de seus resíduos em frações leves. Estes resíduos contêm grandes quantidades de asfaltenos, que possuem alto peso molecular e componentes aromáticos não voláteis. A presença de asfaltenos pode causar muitos problemas na produção de óleo, no processamento de resíduos e na combustão de óleos pesados (Wang e Anthony, 2003; Callejas e Martinez, 2000; Seki e Kumata, 2000; Rogel, 2000).

O desenvolvimento de uma correlação envolvendo as condições operacionais da 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), na faixa acima de 565°C, amplia a caracterização dos petróleos, hoje não disponível. Logo, é relevante o estudo presente nesse trabalho, 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 das frações pesadas e ultrapesadas. É válido ressaltar que o estabelecimento dessa correlação trará, certamente, aplicabilidade desta técnica permitindo a determinação e extensão desta curva.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O rendimento dos óleos crus é definido em função da curva de destilação PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro, que constitui uma das propriedades de referência do mesmo. A representação desta curva é feita por diagramas denominados gráficos de distribuição, nos quais pode-se definir o rendimento do petróleo como as porcentagens de volume destilado versus a temperatura. Esta propriedade permite 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 mbar) 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 (Sbaite, 2005).

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 do ponto final da curva PEV do petróleo é muito importante, pois, para alguns petróleos, o rendimento acima de 565°C pode ser superior a 30%.

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

Finalmente, 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 de volume líquido em relação à temperatura para as frações de destilado. Em Batistella (1999), pode ser verificada a robustez deste método uma vez que é um processo que apresenta tempos de operação extremamente curtos e condições de temperatura suaves, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevado peso molecular e termicamente sensíveis (Batistella e Maciel, 1998). No caso do petróleo, evita o craqueamento térmico, permitindo, assim, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. A técnica da destilação molecular tem sido reportada, devendo-se estabelecer uma relação entre as condições operacionais da destilação molecular e a curva PEV (Burrows, 1960 e Boduszynski e Altgelt, 1994).

Em Maciel e Wolf Maciel (2004), Maciel et al. (2004) e Sbaite (2005), uma nova correlação foi apresentada. Os dados de temperatura do destilador molecular e porcentagem de destilado, determinados experimentalmente, foram utilizados na 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, FRAMOL, como foi chamada, permite que os dados de temperatura do destilador molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, que são as que se utilizam nas curvas PEV convencionais.

Segundo Sbaite (2005), a extensão da curva PEV a partir da correlação FRAMOL atingiu valores próximos a 700°C, com perfeita 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%, 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.

2.1 O processo de destilação molecular

O processo de destilação molecular é um caso particular de evaporação, o qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si de 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 (Sbaite, 2005). 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).

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 mbar. 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).

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

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).

2.2 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 4 unidades de aquecimento.

Uma característica especial de destilação molecular é o fato de que o processo pode ser realizado a pressões abaixo de 0,01 mbar 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 2.1.



Figura 2.1: Foto do destilador molecular de filme descendente pertencente ao LDPS/FEQ/UNICAMP

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 são, da ordem de 2 a 5 cm, em cujo espaço físico existe vácuo, normalmente, da ordem de 10^{-3} a 10^{-2} mbar. O evaporador pode ou não ser aquecido internamente. O aquecimento pode ser elétrico ou por um fluido aquecido, conforme o tipo do evaporador. O condensador é dotado de uma camisa para circulação de fluido de resfriamento, normalmente a água.

Uma característica especial da destilação molecular é o fato de o processo poder ser realizado a pressões abaixo de 10^{-3} mbar 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.

3. METODOLOGIA

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

A importância do levantamento desta curva está no fato de que ela será usada para extensão da curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro), após o desenvolvimento de uma correlação apropriada para o tipos de petróleo em estudo.

3.1 Construção 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 vazões e as temperaturas de operação (temperaturas do evaporador, do condensador e da alimentação) utilizadas nos experimentos de destilação molecular foram determinadas, para cada uma das amostras de resíduo Zeta 400°C (nome fantasia).

A vazão escolhida para ser utilizada foi de 500 mL/h para otimização de tempo dos experimentos, já que nos planejamentos experimentais realizados a vazão não exerce grande influência na porcentagem de destilado. A pressão de operação foi 0,001 mbar e as temperaturas do evaporador, do condensador e da alimentação variaram de acordo com os testes para ajustes experimentais.

4. RESULTADOS

As curvas PEV foram estendidas partindo-se dos resultados de temperatura e porcentagem de destilado obtidos por meio de destilação molecular, sendo que os valores de temperatura foram convertidos em valores de temperatura atmosférica equivalente (TAE) utilizando-se a correlação da ASTM D1160.

A correlação da ASTM D1160 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 dele operar a pressões mil vezes menores. Mesmo assim, considera-se nas equações da ASTM D1160 (equações 4.1 e 4.2), a pressão de 0,001 mbar para a realização de uma abordagem preliminar e inovativa da extensão das curvas PEV.

$$TAE = \frac{748,1A}{\frac{1}{VT} + 0,3861A - 0,00051606} - 273,1 \quad (4.1)$$

$$A = \{5,9991972 - (0,9774472 \times \log P)\} / \{2663,129 - (95,76 \times \log P)\} \quad (4.2)$$

onde:

TAE = temperatura atmosférica equivalente (°C);

VT = temperatura de vapor observada (K);

P = pressão do sistema, em mbar, observada.

Na Tabela 4.1 foi feita a conversão aproximada entre os valores de temperatura do destilador molecular e de temperatura atmosférica equivalente, utilizando-se a correlação ASTM D1160 (equação 4.1).

Tabela 4.1: Conversão aproximada das temperaturas usadas no destilador molecular de filme descendente para temperaturas atmosféricas equivalentes utilizando-se correlação da ASTM D1160 (equação 4.1)

T _{Destilador Molecular} (oC)	T _{atmosférica equivalente} (oC)
120	435
149	476
227	581
304	676
335	713

Na Tabela 4.2 são ilustradas as porcentagens de resíduo Zeta 400°C+ encontradas na corrente de destilado e de resíduo.

Tabela 4.2: Dados obtidos no estudo para extensão e avaliação da curva PEV do resíduo Zeta 400°C +, por meio de Destilação Molecular de Filme Descendente

Temperatura do Destilador Molecular (°C)	% Destilado	% Resíduo
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 de volume destilado foi determinada a curva de destilação para a amostras de resíduos Zeta 400°C+, como pode ser observado na Figura 5.1

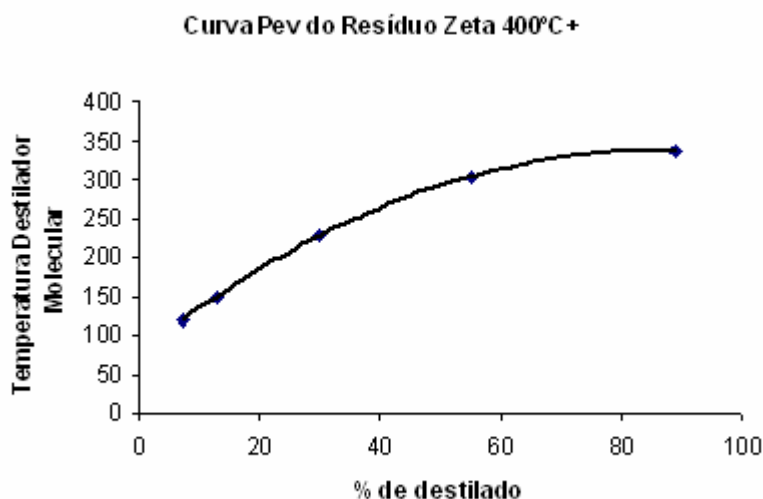


Figura 4.1: Gráfico do comportamento da porcentagem de destilado em função da temperatura de operação do destilador molecular de filme descendente (dados da Tabela 4.2).

4.2 Extensão da Curva PEV

A partir dos dados fornecidos pelo CENPES (Petrobrás), referentes ao petróleo Zeta, foi construída a extensão da curva PEV. Para uma melhor apresentação dos resultados utilizou-se a correlação FRAMOL (equação 2.1).

A Figura 5.2 mostra a curva correlacionando as temperaturas operacionais da destilação molecular e as temperaturas atmosféricas equivalentes (TAEs), cujos valores foram obtidos segundo a metodologia descrita.

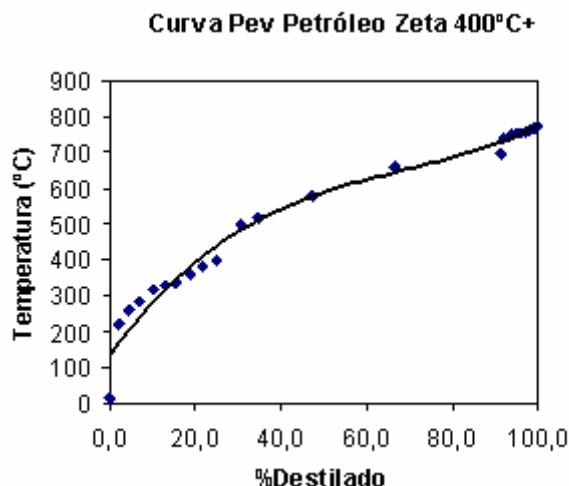


Figura 5.2: Curva PEV do Petróleo Zeta.

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 a correlação FRAMOL é robusta.

5. CONCLUSÃO

No processo de destilação molecular podem ser utilizadas temperaturas mais brandas em relação aos procedimentos convencionais utilizados, devido ao alto vácuo empregado, evitando, assim, a possível degradação térmica dos materiais estudados, já que, por exemplo, a temperatura do destilador molecular de 340°C equivale a, aproximadamente, 700°C (temperatura atmosférica equivalente).

Logo, utilizando-se a técnica de destilação molecular de filme descendente para petróleos pesados nacionais e utilizando-se a Correlação desenvolvida por este grupo de pesquisa, torna-se possível estender a curva PEV além de 540/565°C, como foi mostrado nesse artigo.

Os resultados obtidos das curvas de destilação servem como base para os estudos apresentados da correlação desenvolvida (FRAMOL) entre os dados obtidos por destilação molecular e os dados obtidos convencionalmente no processamento de petróleo e, também, para a extensão das curvas de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV).

6. REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials, 2002.

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., 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.

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.

MACIEL, R. F.; WOLF MACIEL, M. R., Desenvolvimento de Metodologia para Obtenção e Caracterização de Frações Pesadas do Petróleo e Extensão da Curva PEV por destilação Molecular. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, 2001.

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

MACIEL, R. F.; WOLF MACIEL, M. R., BATISTELLA, C.B.; MEDINA, L. C., SBAITE, .Caracterização de Petróleos Pesados e Ultrapesados por Destilação Molecular, Relatório Interno dos Laboratórios LOPCA e LDPS,FEQ,UNICAMP, 2004.

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

- ROGEL, E., Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels*, 14, p. 566-574, 2000.
- SEKI, H. & KUMATA, F., Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy & Fuels*, 14, p. 980-985, 2000.
- WANG, J. & ANTHONY. E.J., A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chemical Engineering Science*, 58, p. 157-162, 2003.
- 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.
- 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

In order to attain the distillation curves, Molecular Distillation Process was used, which is constituted, basically, of an evaporator (where distilling is spread in a fine layer) with easiness for heating, and of a condenser, with easiness for cooling (normally placed very near to the evaporator, of the order of some centimeters), both under pressure from 0.0001 to 0,001 mbar. The peripheral systems are constituted by dosage pumps, suction pumps, both responsible for the flow of material in the distiller, and a system of vacuum generation consisting normally of two or more periods of training. The oils are evaluated in function of the called assay of distillation named true boiling point curve (TBP), which allows the separation of the crude in cuts or fractions according to its boiling point temperature and to its TBP curve, that constitute properties of reference. From the oil distillation curve, generated in function of the temperature versus the distilled percentage, it is possible to estimate the product yields that will be attained in the refining, giving important information on the operating aspect of the oil fractionating before be processed. Thus, the knowledge of this curve is obligator for the establishment of an operational strategy. True boiling point curve has given large contribution for the oil science and technology. The objective of this work is to develop the true boiling point curve for the oil A (fantasy name).

True boiling point curve-1, molecular distillator -2,

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.