

Nova correlação para o cálculo do peso molecular de frações pesadas de petróleo, (403°C +).

Zuñiga, L.¹ (Unicamp); Lima, N. M.N. (Unicamp); Batistella, C. B. (Unicamp); Wolf, M. R.¹ (Unicamp); Maciel R.¹ (Unicamp); Medina, L.C.² (CENPES/PDP/TPAP)

¹ Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa postal 6066, lazuli@feq.unicamp.br

² Processos Valoração de Petróleo CENPES/PDP/TPAP, Brasil.

Dos métodos convencionais de refino do petróleo, destilação atmosférica (ASTM D-2892) e destilação a vácuo (ASTM D- 5236), obtêm-se resíduos pesados de difícil separação. No Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS)/UNICAMP foi estabelecida uma metodologia alternativa e eficiente para separar estes resíduos, usando o destilador molecular de filme descendente. A técnica inclui condições de operação a alto vácuo (1 mbar - 0,001 mbar), temperaturas reduzidas e tempo de exposição curto do material à temperatura de operação. Nestas condições, não ocorre o retorno das moléculas da fase vapor até a fase líquida, impedindo que, neste processo, se estabeleça o equilíbrio de fases como nos processos de destilação convencionais. Durante o procedimento é alimentada uma corrente de resíduo de petróleo, geralmente frações pesadas 400°C+, e são coletadas duas correntes de produtos: uma chamada de destilado e outra de resíduo da destilação molecular. A caracterização da corrente de alimentação ao destilador molecular é fundamental para formular as equações e definir os parâmetros que descrevem o processo. A modelagem típica do processo de destilação molecular, num destilador molecular de filme descendente inclui: o perfil de velocidade na camada líquida a ser destilada, a espessura do filme descendente, a taxa de evaporação da superfície do filme, o perfil de temperatura na camada líquida, o perfil de concentração na camada líquida, a composição local do destilado e o fator de separação local. A maioria destas equações são definidas a partir de propriedades físicas como peso molecular, viscosidade, densidade e difusividade da camada líquida a ser destilada entre outras; porém, estas propriedades estão formuladas para sistemas binários. No caso do peso molecular, não existe uma única expressão que permita calcular seu valor para frações pesadas de petróleo. Isto se deve à falta de dados experimentais derivada da complexidade própria das frações pesadas dos petróleos. Neste trabalho foi desenvolvida uma correlação generalizada para o cálculo do peso molecular de frações pesadas de petróleos (403°C+). Esta necessita somente como valor de entrada, a temperatura média de ebulição da fração (referida também como 50% *boiling point*). A correlação foi desenvolvida fazendo ajustes nos parâmetros experimentais da correlação API. Para o ajuste, foram usados dados experimentais de frações pesadas derivadas de 14 petróleos pesados (API ≤ 25,5). A nova correlação foi validada com dados de pesos moleculares de frações pesadas (403°C+) de 7 petróleos brasileiros, obtendo-se uma boa correspondência entre os dados preditos e os experimentais. A correlação desenvolvida constitui uma melhor alternativa para prever a taxa de evaporação da superfície do filme descendente na modelagem matemática do processo de destilação molecular.

Peso molecular, Temperatura média de ebulição, Destilação Molecular, Frações Pesadas de Petróleos, Gravidade Específica.

1. INTRODUÇÃO

Os métodos padronizados: ASTM D-2892 e ASTM D- 5236, descrevem a destilação atmosférica para frações de petróleo com temperatura de ebulição abaixo dos 400°C no primeiro caso, e a destilação a pressões reduzidas (50 – 0,1 mm Hg) de frações que fervem a temperaturas atmosféricas equivalentes superiores aos 400°C até 565°C no segundo caso. O rendimento dos óleos crus é definido em função da curva de destilação Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), que constitui uma das propriedades de referência do mesmo (Sbaite *et al.*, 2006). Para valores de temperatura superiores aos 565°C, a curva PEV é determinada pelo método de cromatografia gasosa/ destilação simulada (CG/DS), que apesar de ser um método padronizado não apresenta bons resultados quando frações com PEV acima de 565°C são analisadas, já que estas contêm grandes quantidades de componentes com elevado peso molecular. No Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) e o Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), ambos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ/UNICAMP) em parceria com o órgão Financiador de Estudos e Projetos do Ministério da Ciência e Tecnologia (FINEP) e o Centro de Pesquisa CENPES/ PETROBRAS foi desenvolvida uma metodologia que através da destilação molecular permite separar frações pesadas e ultrapesadas de petróleo e estender a curva PEV a temperaturas próximas aos 700°C com boa precisão, representando um considerável progresso no sistema de análise de frações pesadas do petróleo (Sbaite, *et al.* 2005).

A modelagem e simulação do processo de destilação molecular são importantes porque permitem estabelecer condições de operação, para melhorar o rendimento do produto final no processo de refino de frações pesadas de petróleo. A modelagem típica do processo num destilador molecular de filme descendente inclui: o perfil de velocidade na camada líquida a ser destilada, a espessura do filme descendente, a taxa de evaporação da superfície do filme, o perfil de temperatura na camada líquida, o perfil de concentração na camada líquida, a composição local do destilado e o fator de separação local (Batistella e Maciel, 1996).

A maioria destas equações são definidas a partir de propriedades físicas como peso molecular, viscosidade, condutividade, difusividade mássica e densidade da camada líquida a ser destilada entre outras, porém, estas propriedades estão formuladas para substâncias puras ou sistemas binários e além disso, praticamente não existe uma única expressão padronizada que permita prevêê-las para frações pesadas de petróleo e muito menos para frações de temperatura de corte superiores aos 403°C como em nosso caso em estudo. Isto se deve principalmente à falta de dados experimentais de propriedades para estas frações.

O método de análise de uma fração pesada de petróleo inclui a divisão dessa fração em várias sub-frações de diferentes temperaturas de ebulição, onde cada sub-fração esta constituída de muitos componentes diferentes. Assim, um análise completo da fração total depende da descrição das propriedades de cada sub-fração que são medíveis com o equipamento adequado num laboratório de análises.

Como uma primeira etapa da simulação do processo de destilação molecular, em este trabalho gerou-se uma nova correlação para o cálculo dos pesos moleculares de frações pesadas (403°C+) de petróleo. Esta correlação precisa como dado de entrada a temperatura média de ebulição da fração c (referida também como 50% *boiling point*), e foi gerada a partir de ajustes dos parâmetros experimentais da correlação API definida para frações menores aos 453°C+.

Para o ajuste dos parâmetros da correlação API foram usados dados experimentais de pesos moleculares de 127 frações na faixa de temperatura de ebulição entre 403°C até 1000°C, obtidas de 14 petróleos brasileiros (API $\leq 25,5$). Este ajuste gerou ótimos resultados, com uma porcentagem médio de desvio absoluto global de 1,27%.

A correlação obtida conseguiu prever com boa precisão os pesos moleculares das frações 403°C+ de 7 petróleos brasileiros, com uma porcentagem médio de desvio absoluto global de 2,20%. Com estes resultados, a correlação gerada se visualiza com excelente potencial para ser usada na predição dos pesos moleculares tanto das frações alimentadas ao destilador molecular, como dos produtos obtidos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo de destilação molecular

A destilação molecular pertence ao tipo de processo que usa a técnica de separação a condições de alto vácuo (1 mbar – 0,001 mbar absoluto), temperaturas reduzidas e tempo de exposição curto do material à temperatura de operação, logrando assim, uma diminuição no risco de degradação térmica dos produtos sensíveis ao calor. Durante o processo, as moléculas do vapor escapam do evaporador em direção ao condensador, onde a condensação acontece (Batistella, *et al.*, 2000). Para isto, é necessário que as moléculas geradas encontrem um caminho livre entre o evaporador e o condensador, fato que é facilitado pela baixa pressão no sistema, além disso, o condensador deve estar separado do evaporador por uma distancia menor do que o caminho livre médio (*Mean Free Path*) das moléculas que estão sendo evaporadas. Com estes condições teoricamente, o retorno das moléculas da fase vapor até a fase líquida não ocorre e, por tanto, não existe equilíbrio de fases como nos processos de destilação convencionais (Hickman, 1943).

Um esquema de um destilador molecular de filme descendente se observa nas Figuras 1 e 2, onde as partes principais do equipamento consistem de um evaporador e de um condensador, a través dos quais se geram duas correntes: a de destilado, constituída pelas moléculas evaporadas, e a de resíduo, constituída pelas moléculas não evaporadas. Estes dois produtos são armazenados nos recipientes coletores projetados para isto.

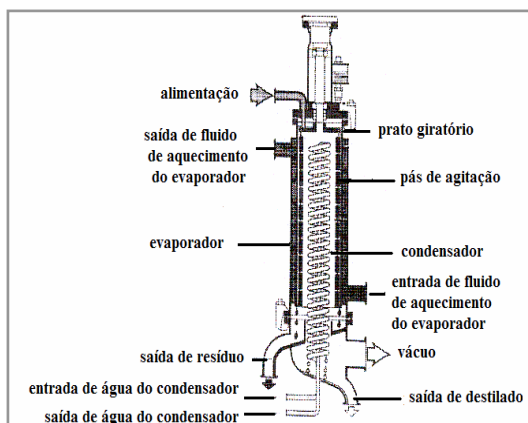


Figura 1: Estrutura interna do destilador molecular de filme descendente do LDPS/FEQ/UNICAMP.



Figura 2: Coletores de destilado e resíduo do destilador molecular de filme descendente do LDPS/FEQ/UNICAMP

2.1 Correlações existentes para o cálculo dos pesos moleculares das frações dos petróleos.

A maioria das correlações usadas para o cálculo do peso molecular de frações de petróleos estão definidas basicamente em função de duas propriedades físico-químicas que permitem identificar a fração, como: gravidade específica e a temperatura média de ebulição da fração. Isto se deve simplesmente à facilidade de medir estas propriedades, seja num laboratório de análise ou durante o processo de destilação destas misturas complexas. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das correlações típicas encontradas na literatura para o cálculo dos pesos moleculares de frações de petróleos. Se observa que a maioria delas permitem estimar os pesos moleculares de frações leves ou até um número máximo de carbono de C_{45} . Lembrando que cada fração de petróleo apresenta características próprias dos seus componentes constitutivos e que uma fração é bem diferente de outra, é aconselhável por tanto, para o cálculo de uma propriedade da fração, usar uma correlação onde seus parâmetros sejam definidos a partir de dados experimentais da mesma. Não se encontrou na literatura uma correlação específica para o cálculo dos pesos moleculares de frações pesadas de petróleos $400C+$, e sendo que, a correlação API é bem referenciada na literatura para o cálculo dos pesos moleculares de frações de petróleos na faixa de temperatura de $93^{\circ}C - 435^{\circ}C$ (Fang e Lei, 1999), foi escolhida esta, para realizar os ajustes em seus parâmetros de tal forma que pudesse prever os pesos moleculares das frações pesadas estudadas ($403^{\circ}C+$).

A correlação ajustada obtida aqui, poderá assim ser usada nas equações da modelagem do processo de destilação molecular, no caso específico, para o cálculo da taxa de evaporação da superfície no vácuo, representada na equação 1 (Batistella e Maciel, 1996):

$$\dot{G}_i = C_{is} P_i^{sat} \left(\frac{M_{wi}}{2\pi R_g T} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - (1 - F) \left(1 - e^{-\frac{h}{k\beta}} \right)^d \right] \quad (1)$$

Onde: $\dot{G}$ é a taxa de evaporação da superfície do filme descendente em $kg/m^2.s$, C_{is} é a composição e fração molar da fase líquida, P_i^{sat} é a pressão de saturação em Pa, M_{wi} é o peso molecular do componente i em $kg/kgmol$, R_g é a constante universal dos gases em $J/kgmol.K$, T é a temperatura em K, F é a fração da área de condensação em relação às áreas de evaporação e de condensação, h é a Distância entre as superfícies de evaporação e condensação em m, k é o grau de anisotropia da fase vapor, β é o livre percurso médio da molécula de vapor em m e d é uma constante adimensional.

3. METODOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO DA CORRELAÇÃO

A metodologia seguida para o desenvolvimento da correlação de cálculo dos pesos moleculares das frações pesadas de petróleos se descrevi nas seguintes etapas:

- **Etapla 1: Cálculo dos pesos moleculares e a gravidade específica de referência:** Foram consideradas como dados de referencia, os pesos moleculares das frações $403^{\circ}C-1000^{\circ}C$ de 14 petróleos brasileiros com $API \leq 25,5$. Estes pesos moleculares foram calculados, dividindo a fração total $403^{\circ}C - 1000^{\circ}C$ de cada petróleo em varias sub-frações de acordo com a variação do peso molecular. Se estimaram os pesos moleculares médios de cada sub-fração e os peso molecular médio da fração total para cada petróleo. Realizou-se um procedimento similar com as gravidades específicas, e neste caso, também se calculou um

único valor global para todos os petróleos. Todos os dados de pesos moleculares e de gravidades específicas foram extraídos do simulador PETROX 2.7.

- **Etapa 2: Verificação:** Realizaram-se os cálculos dos pesos moleculares das frações de petróleos estudadas, com a correlação API, representada na equação 2. Para isto, se projetou uma sub-rutina de cálculo em FORTRAN 6. O objetivo de esta etapa foi explorar a reprodutibilidade da correlação API e avaliar a possibilidade de usá-la diretamente para o cálculo dos pesos moleculares das frações pesadas.

$$M_w = 219,05 \exp(0,003924(t_b + 273,15)) \exp(-3,07SG)(t_b + 273,15)^{0,118} SG^{1,88} \quad (2)$$

Onde: M_w é o peso molecular da fração, t_b é a temperatura média de ebulição da fração em °C e SG é a gravidade específica da faixa. Os dados calculados com a correlação API foram comparados com os dados de pesos moleculares de referência. Os resultados desta etapa permitiram concluir que a correlação API não era adequada para prever os pesos moleculares das frações estudadas, por tanto foi necessário fazer um ajuste dos parâmetros da mesma.

- **Etapa 3: Ajuste:** Usando como ferramenta para o ajuste o Origin 6.0, foram ajustados os parâmetros constitutivos da correlação 2. Para o ajuste, foram introduzidos dados de peso molecular versus temperatura média de ebulição a uma gravidade específica fixa. Conseguindo o melhor ajuste, foram calculados novamente os pesos moleculares com a correlação corrigida, e comparados com os valores de referência.
- **Etapa 4: Validação:** A reprodutibilidade da correlação corrigida foi avaliada nesta etapa, comparando os pesos moleculares das frações 403°C+ de 7 petróleos brasileiros com API ≤ 25,5 com os pesos moleculares estimados com a nova correlação.

Tabela 1. Correlações para o cálculo de pesos moleculares de frações de petróleos.

Nome da correlação	Correlação	Características
Lee-Kesler (Pedersen <i>et al.</i> , 1984)	$M_w = 1227,6 + 9486,4SG + (4,6523 - 3,3287SG)t_b + (1 - 0,77084SG - 0,02058SG^2) \times (1,3437 - 720,79/t_b) \times 10^7/T_b + (1 - 0,80882SG + 0,02226SG^2) \times (1,8828 - 181,98/t_b) \times 10^{12}/t_b^3$	Prediz os pesos moleculares de frações até C ₃₀ .
Winn (Pedersen <i>et al.</i> , 1984)	$M_w = 5,805 \times 10^{-5} [t_b^{2,3776} / SG^{0,9371}]$	Prediz os pesos moleculares de frações até C ₃₀ .
Kaz and Firoozabadi (Pedersen <i>et al.</i> , 1984)	$M_w = -4,0 + 14,0C_N$ (C _N é o número de carbono)	Prediz os pesos moleculares de frações até C ₂₁₊ a partir do número de carbonos.
Kaz and Firoozabadi (Pedersen <i>et al.</i> , 1984)	$M_{w_{av}} = \frac{\sum_{C_N=C_{N0}+1}^{C_N^{max}} z_N M_w(C_N)}{\sum_{C_N=C_{N0}+1}^{C_N^{max}} z_N}$ (M _{wav} é o peso molecular médio, z _N é a fração molar do C _N)	Prediz os pesos moleculares quando o resíduo da destilação TBP há sido dividido em frações,
Kaz and Firoozabadi (Pedersen <i>et al.</i> , 1984)	$M_w = 2,4519 \times 10^{-7} [t_b^{3,2156} / SG^{0,9371}]$	Prediz os pesos moleculares para as frações C ₃₁ -C ₄₅ .
API (API Technical Data Book, 1983)	$M_w = 219,05 \exp(0,003924(t_b + 273,15)) \exp(-3,07SG)(t_b + 273,15)^{0,118} SG^{1,88}$	Prediz os pesos moleculares para as frações na faixa de temperatura de ebulição de 93°C até 435°C)

4. RESULTADOS

4.1 Cálculo da gravidade específica SG a 15,6°C/15,6°C

Seguindo o procedimento descrito na etapa 1 da metodologia foram calculadas as gravidades específicas médias para cada sub-fração, SG_{av} e a gravidade específica global SG_g para as frações 403°C+ dos petróleos considerados. Na Tabela 2 se apresentam estes resultados junto com as temperaturas média de ebulição de cada sub-fração, as quais foram calculadas segundo a equação 3:

Tabela 2. Valores de SG para cada sub-fração dos petróleos estudados.

Sub-fração	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8	F 9	F 10	F 11	F 12	F 13	F 14	F 15	F 16	SG _{av}
t _b (°C)	425,46	480,89	537,36	587,68	631,68	668,96	702,73	735,50	762,33	779,08	858,25	876,67	891,00	917,25	931,13	962,67	
Petróleo*(API°)																	
CB-M (25,5)	0,9295	0,9449	0,9591	0,9830	1,0077	1,0253	1,0379				1,1517						1,0049
CB (25,5)	0,9426	0,9544	0,9760	1,0027	1,0155	1,0241	1,0347			1,0488			1,0637				1,0069
BA (25)	0,9259	0,9411	0,9590	0,9810	1,0088	1,0287		1,0518						1,0933			0,9987
MS-P38 (23,1)	0,9415	0,9501	0,9637	0,9866	1,0070	1,0233	1,0345		1,0501						1,1043		1,0068
BI (22,2)	0,9351	0,9492	0,9634	0,9845	1,0060	1,0212	1,0327		1,0499					1,1715			1,0126
VO (21,7)	0,9303	0,9509	0,9627	0,9785	1,0023	1,0210	1,0343			1,0576		1,0542				1,0655	1,0057
M-P35 (20,0)	0,9449	0,9552	0,9708	1,0003	1,0274	1,0444	1,0594		1,0743					1,2331			1,0344
M-P19 (19,2)	0,9398	0,9537	0,9698	0,9920	1,0119	1,0256	1,0352		1,0505			1,1186				1,1285	1,0226
ML (17,8)	0,9538	0,9655	0,9805	1,0039	1,0251	1,0406	1,0526			1,0848		1,1570					1,0293
RO-42 (17,4)	0,9447	0,9535	0,9613	0,9768	0,9937	1,0061	1,0163		1,0339		1,1336					1,1660	1,0022
J-ES-110 (16,8)	0,9499	0,9590	0,9697	0,9858	1,0006	1,0113	1,0199			1,0493					1,1467		1,0103
MS-6-MLS-3B (16,1)	0,9528	0,9667	0,9872	1,0155	1,0387	1,0561	1,0681		1,0811					1,0858			1,0280
FA (13,2)	0,9443	0,9511	0,9604	0,9893	1,0167	1,0352	1,0497			1,0889					1,2007		1,0262
BCH (12,2)	0,9550	0,9719	0,9852	1,0051	1,0259	1,0421	1,0536			1,1045					1,2266		1,0411
																SG_R	1,0164

* Nome fantasia

$$t_b = (t_{bl} + t_{bf})/2 \quad (3)$$

Onde t_{bl} é a temperatura de ebulição inicial da sub-fração (°C) e t_{bf} é a temperatura de ebulição final da sub-fração (°C).

4.2 Cálculo dos pesos moleculares com a correlação API.

Com a SG_g e o t_b , foram calculados os pesos moleculares das sub-frações usando a correlação API. Para isto foi projetado uma sub-rotina de cálculo em FORTRAN 6. Na Tabela 3 se comparam os pesos moleculares calculados com os de referência para as frações 403°C+ dos 14 petróleos considerados. A porcentagem médio de desvio absoluto, AAD% foi calculado usando a equação 4:

$$AAD\% = (1/n) \sum_{i=1}^n \frac{|M_{Wi,cal} - M_{Wi,exp}|}{M_{Wi,exp}} * 100 \quad (4)$$

Onde: n é o número total de dados, $M_{Wi,cal}$ é o valor do peso molecular calculado para a fração, $M_{Wi,exp}$ é o valor do peso molecular experimental da fração.

Observa-se na Tabela 3, uma distribuição aleatória do erro ($e = M_{Wexp} - M_{WAPI-C}$), porém, os valores calculados pela correlação API estão superestimando os valores experimentais de referência das frações pesadas estudadas. Os valores de pesos moleculares calculados são sempre mais altos para todos os petróleos, com uma porcentagem de desvio absoluto global de 6,84%. Sabendo que os parâmetros da correlação API foram definidos para frações de petróleos leves (93°C-454°C), se considera que a correlação API não é adequada para o cálculo dos pesos moleculares das frações pesadas de petróleos, e por tanto é necessário fazer uma correção dos parâmetros da correlação.

Tabela 3, Comparação entre os pesos moleculares de referência e estimados com a correlação API.

Petróleo*(API°)	Intervalo de t_b (°C)	M_{Wexp}	M_{WAPI-C}	e	AAD%
			(Calculado com a correlação API)	($M_{Wexp} - M_{WAPI-C}$)	
CB-M (25,5)	425-862	728,54	795,56	-67,02	9,20
CB (25,5)	424,5-891	842,43	904,78	-62,35	7,40
BA (25)	422-919	827,99	886,83	-58,84	7,11
MS-P38 (23,1)	425-925,5	854,66	924,49	-69,82	8,17
BI (22,2)	425-918	835,11	889,56	-54,44	6,52
VO (21,7)	425,5-964	1000,80	1085,67	-84,87	8,48
M-P35 (20,0)	425-919	816,75	854,06	-37,31	4,57
M-P19 (19,2)	425-968	961,07	1035,42	-74,35	7,74
ML (17,8)	427,5-883,50	814,84	851,52	-36,68	4,50
RO-42 (17,4)	425-956	927,33	1016,02	-88,68	9,56
J-ES-110 (16,8)	427-930,50	852,71	922,59	-69,88	8,20
MS-6-MLS-3B (16,1)	428-913	845,28	893,42	-48,15	5,70
FA (13,2)	424,5-931,5	846,15	888,72	-42,57	5,03
BCH (12,2)	427,5-937	840,44	869,97	-29,52	3,51
Global	422-968				6,84

* Nome fantasia

4.3 Ajustes dos parâmetros da correlação API

Para realizar o ajuste dos parâmetros da correlação API, se usou o Origin 6.0. Os valores iniciais e ajustados dos 5 parâmetros da correlação (P1, P2, P3, P4 e P5), se descrevem na Tabela 4. Durante o ajuste foi permitida uma variação máxima de até +30% e mínima de até -30% com respeito ao valor inicial de cada parâmetro. O valor da gravidade específica usado na correlação foi de 1,0164 (que constitui a média global das frações 403°C+ dos 14 petróleos considerados para fazer o ajuste). Com os parâmetros corrigidos, a nova correlação pode-se re-escrever como na equação 5.

Tabela 4. Valores iniciais corrigidos dos parâmetros da correlação API.

Parâmetro	Valor inicial	Limite inferior (-30%)	Limite superior (+30%)	Parâmetro ajustado
P1	219,05	153,335	284,77	284,752
P2	0,003924	0,002747	0,005101	0,00322
P3	-3,07	-3,991	-2,149	-2,517
P4	0,118	0,0826	0,1534	0,00826
P5	1,88	1,216	2,444	2,44

$$M_w = 284,752 \exp(0,00322(t_b + 273,15)) \exp(-2,517SG)(t_b + 273,15)^{0,0826} SG^{2,44} \quad (5)$$

Os novos valores de peso molecular estimados com a correlação corrigida são comparados com os valores de referencia na Tabela 5. Uma representação gráfica dos resultados também é feita na Figura 3. Se observa uma excelente correspondência entre os pesos moleculares calculados e os de referencia. A distribuição do valor do erro, mostrado na Figura 4 é completamente aleatória e os valores oscilam ao redor do zero, para todas as frações estudadas. A correlação corrigida faz uma melhor representação dos resultados experimentais, obtendo-se uma importante redução na porcentagem global de desvio absoluto de 1,27%.

Tabela 5. Comparação entre os pesos moleculares calculados com a correlação corrigida e os de referencia.

Petróleo*(API°)	M _{wexp}	M _{wC-C} (Calculado com a correlação corrigida)	e (M _{wexp} - M _{wC-C})	AAD %
CB-M (25,5)	728,54	754,83	-26,29	3,61
CB (25,5)	842,43	828,77	13,66	1,62
BA (25)	827,99	812,92	15,07	1,82
MS-P38 (23,1)	854,66	846,51	8,16	0,95
BI (22,2)	835,11	831,76	3,36	0,40
VO (21,7)	1000,80	957,29	43,51	4,35
M-P35 (20,0)	816,75	824,06	-7,31	0,90
M-P19 (19,2)	961,07	944,06	17,01	1,77
ML (17,8)	814,84	812,83	2,02	0,25
RO-42 (17,4)	927,33	931,49	-4,16	0,45
J-ES-110 (16,8)	852,71	850,96	1,75	0,20
MS-6-MLS-3B (16,1)	845,28	835,38	9,89	1,17
FA (13,2)	846,15	843,79	2,36	0,28
BCH (12,2)	840,44	840,15	0,29	0,03
Global				1,27

* Nome fantasia

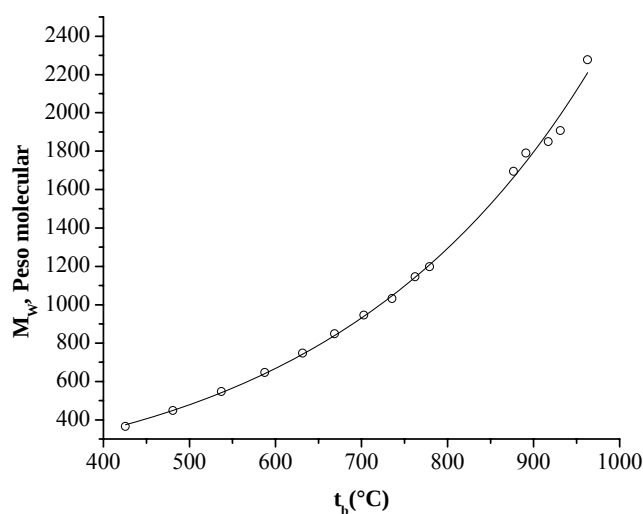


Figure 3. Peso molecular estimado com a correlação corrigida (o M_{wexp}; — M_{wC-C})

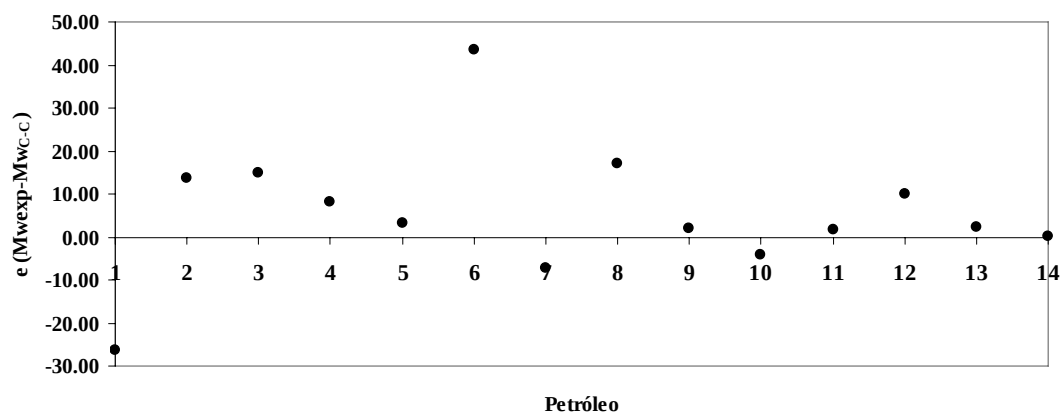


Figure 4. Distribuição do erro para os pesos moleculares estimados com a correlação corrigida.

4.4 Validação da correlação desenvolvida com valores de pesos moleculares obtidos do simulador PETROX 2.7

Para verificar a reprodutibilidade da correlação corrigida, foram comparados valores de pesos moleculares experimentais de frações 403°C+ de 7 petróleos brasileiros com os estimados com a equação 5. Os valores experimentais foram obtidos do simulador PETROX 2.7. Para o cálculo dos pesos moleculares, foi mantido constante o valor da gravidade específica em 1.0164. A tabela 6 lista a porcentagem médio de desvio absoluto e global envolvido na predição dos pesos moleculares, para cada valor de temperatura média de ebulição. Pode-se observar que a correlação consegue fazer uma boa reprodução dos resultados experimentais, reportando um valor pequeno de desvio absoluto de 2.20%, considerando que só precisou como dato de entrada a temperatura média de ebulição.

Tabela 6. Resultados da validação da correlação corrigida.

Petróleo* (API)	t _b (°C)	M _{wexp}	M _{wC-C}	AAD%
SP-T 24.8)	615	720.69	701.82	2.62
M-P37 (22.8)	619.5	725.63	712.36	1.83
CR (22.4)	616.5	722.62	705.32	2.39
RO-L (21.8)	621.5	728.19	717.1	1.52
MS -3-MLS-2 21.4)	619	723.01	711.18	1.64
M-P32 (19.6)	613	720.29	697.19	3.21
ES(17.5)	627	714.39	730.28	2.22
Overall				2.20

* Nome fantasia

5. CONCLUSÕES

Foi gerada uma correlação generalizada para o cálculo dos pesos moleculares de frações pesadas de petróleos (403°C+) que necessita somente como dado de entrada a temperatura média de ebulição. A correlação foi desenvolvida a través do ajuste da correlação API, com dados experimentais de pesos moleculares de frações 403°C+ de 14 petróleos brasileiros. A correlação obtida conseguiu reproduzir muito bem os resultados experimentais, gerando-se uma porcentagem médio de desvio absoluto do ajuste de 1.27%.

A correlação foi validada com dados de pesos moleculares de frações 403°C+ de 7 petróleos brasileiros, conseguindo fazer uma ótima representação dos valores experimentais, de tal forma que a porcentagem de desvio absoluto gerado foi somente de 2,20% .

De acordo com os resultados obtidos, pode-se considerar a correlação desenvolvida aqui como uma melhor alternativa para o cálculo dos pesos moleculares das frações 403°C+ alimentadas ao destilador molecular, e para predizer com maior exatidão a taxa de vaporização no filme descendente, na modelagem matemática do processo de destilação molecular.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do CENPES- PETROBRAS por facilitarem os dados de pesos moleculares necessários para fazer o ajuste matemático.

Também se agradece o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES e à Financiadora de Estudos e Projetos, FINEP.

7. REFERÊNCIAS

- API Technical Data Book — Petroleum Refining. **American Petroleum Institute**. New York 4th edn. 1983.
- BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film. **Computers and Chemical Engineering**. Great Britain: Pergamon, v.20, Suppl, p. s19-s24, 1996.
- BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Rigorous modeling and simulation of molecular distillator: Development of a simulator under conditions non ideality of the vapor phase. **Computers and Chemical Engineering**. New York: Elsevier Science Ltd, v. 24, p. 1309-1315, June 2000.
- FANG, W.; LEI, Q. Generalized correlation for predicting the kinematic viscosity of liquid petroleum fractions. **Fluid Phase Equilibria**. New York: Elsevier Science B, v. 166. p. 125-139, September 1999.
- HICKMAN, K.C.D. **High-Vacuum Short-Path Distillation – A Review**. New York: Chemical Reviews. 1943. 56p.
- PEDERSEN, K.S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equations of state. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**. v. 23 Washington: American Chemical Society, v. 23, n.2, p. 163-170, January 1984.
- SBAITE, P. **Extensão da curva de ponto de ebulição verdadeiro para petróleos nacionais através do processo de destilação molecular**. junho. 2005. 177p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Orientador: Wolf, M. R. Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2005.
- SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation. **Petroleum Science and Technology**. New York: Taylor & Francis Group, v. 24, n. 3, p. 265-274, March 2006.

New correlation for predicting the molecular weight of heavy petroleum fractions (403°C+)

Of the conventional methods of refine of crude oils: Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (ASTM D-2892) e Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method, ASTM D 5236), are obtained heavy residues of difficult separation. On Separation Process Development Laboratory (LDPS) of Faculty of Chemical Engineering of the State University of Campinas (UNICAMP), Brazil was implemented an alternative and efficient methodology to separate these residues, using the molecular distillation process. The process includes operations under high vacuum (1 mbar – 0.001 mbar), reduced temperatures and low exposition of the material at the operating temperature. With these conditions, the vapor molecules do not return to liquid phase, preventing the formation of liquid-vapor equilibrium. During the process, a heavy liquid petroleum fraction (generally 400°C+) is fed and, two product streams are generated: distillate (condensed molecules) and residue (non-evaporated molecules) (Maciel *et al.*, 2006). The characterization of feeding stream is very important to formulate the representative equations, and to define the parameters that describe the process. A typical mathematical modeling of falling film distillator include: the velocity profile, the film thickness, the surface evaporating rate under vacuum, the temperature profile in the liquid layer, the concentration profile in the liquid layer, the distillate local composition and the local separation factor. The majority of these equations are formulated from physicist-chemical properties like that: molecular weight, viscosity, density among others, nevertheless, these properties are defined for binary systems. For the molecular weight, there isn't an unique standard expression to predict it for mixtures containing heavy hydrocarbons fractions. The reason of this is the lack of experimental values, derivative of the own complexity of theses mixtures. In this work was developed a generalized correlation for predicting the molecular weight of heavy liquid petroleum fractions 403°C+. The correlation needs only 50% boiling point as input parameter and was developed by adjustments of experimental parameters of API correlation. For the adjustments were using experimental values of heavy fractions, derived from 14 heavy petroleum (API ≤ 25.5). The new correlation was validated with experimental values of molecular weights of heavy fractions (403°C+) derived from 7 heavy Brazilian crude oils, obtaining a very good correspondence between the experimental and predicted values. The

correlation generated constitutes a better alternative for predict the evaporating rate in the mathematical modeling of molecular distillation process.

Molecular weight, 50% boiling point, molecular distillation, heavy petroleum fractions, specific gravity.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo,