

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIANA FRIZERA BORGHI MOTA

IMPLANTAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO
ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEOS NO LABPETRO-UFES E
ESTUDOS QUIMIOMÉTRICOS DE FRAÇÕES

VITÓRIA
2008

MARIANA FRIZERA BORGHI MOTA

IMPLANTAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO
ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEOS NO LABPETRO-UFES E
ESTUDOS QUIMIOMÉTRICOS DE FRAÇÕES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro.

VITÓRIA

2008

MARIANA FRIZERA BORGHI MOTA

IMPLANTAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESTILAÇÃO
ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEOS NO LABPETRO-UFES E
ESTUDOS QUIMIOMÉTRICOS DE FRAÇÕES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Síntese e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 9 de Maio de 2008.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dra. Denise Rocco de Sena
Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

M917i Mota, Mariana Frizera Borghi, 1984-
Implantação de um sistema de destilação atmosférica de
petróleos no LabPetro-UFES e estudos quimiométricos de frações /
Mariana Frizera Borghi Mota. – 2008.
174 f. : il.

Orientador: Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Petróleo. 2. Destilação. I. Castro, Eustáquio Vinicius Ribeiro
de. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 54

Vocês deixaram seus sonhos para que eu sonhasse;
Derramaram lágrimas para que eu fosse feliz;
E o mais importante, acreditaram em mim.

Ao meu marido Rovilson e aos meus pais José
Francisco e Maria Elizabeth com amor e
gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por minha existência, alegria, força e saúde.

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro pela orientação, paciência, confiança e pela oportunidade.

Aos demais professores do Departamento de Química pela ajuda, em especial ao Professor Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos.

Agradeço também a Universidade Federal do Espírito Santo, ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFES por todos os recursos que permitiram a elaboração deste trabalho. Em especial ao LabPetro pelo suporte prestado na execução do trabalho.

A FINEP e CAPES pelo apoio financeiro prestado através do projeto e da bolsa.

Ao meu irmão Fabrício pela ajuda e compreensão em cada momento difícil desta caminhada.

Aos amigos do LabPetro-Ufes pela convivência diária e ajuda, e em especial, a Majorie Mara Malacarne, Cristina Sad e Carlos Fraga pela dedicação, grande ajuda e amizade.

Aos amigos do CENPES/PETROBRAS por disponibilizar informações e a ajuda necessária para a realização do projeto, principalmente, a Lílian Carmem Medina pelas discussões dos dados e dúvidas durante a pesquisa.

Aos amigos do LEC/UFMG pela ajuda.

Aos amigos do Mestrado.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram para a elaboração deste trabalho.

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e de toda arte.”

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Petróleo.....	2
1.1.1 Origem do Petróleo	2
1.1.2 Principais Grupos de Compostos presentes no Petróleo	4
1.1.3 Ensaio, métodos e algumas propriedades Físico-químicas dos Petróleos	12
1.1.3.1 BSW (Bottom Sediments Water)	12
1.1.3.2 Densidade e °API	12
1.1.3.3 Viscosidade	14
1.1.3.4 Teor de Enxofre	14
1.1.3.5 Infravermelho (SILVERSTEIN, 2000)	14
1.1.3.6 Curvas de Destilação.....	15
1.2 Destilação	16
1.2.1 Definições	16
1.2.2 Fundamentos da Destilação.....	16
1.2.2.1 Volatilidade	16
1.2.2.2 Pressão de vapor.....	17
1.2.3 Comportamento das Fases	18
1.2.3.1 Substâncias Puras.....	19
1.2.3.2 Sistemas de dois componentes	23
1.2.3.3 Misturas de Três componentes.....	28
1.2.3.4 Misturas de Multicomponentes	30
1.2.4 Processos de Destilação.....	30
1.2.4.1 Destilação Integral ou Flash	31
1.2.4.2 Destilação Diferencial ou em Batelada	32

1.2.4.3 Destilação Fracionada	33
1.2.5 Colunas de Destilação	35
1.2.5.1 Pratos	35
1.2.5.1.1 Pratos com borbulhadores	36
1.2.5.1.2 Pratos perfurados.....	36
1.2.5.1.3 Pratos valvulados.....	37
1.2.5.2 Eficiência de uma coluna de destilação.....	38
1.2.5.3 Recheios.....	42
1.2.5.3.1 Recheios Estruturados.....	43
1.2.5.3.2 Recheios Randômicos	44
1.2.5.3 Recheios versus Pratos	45
1.3 Curva PEV	46
1.3.1 Definição	46
1.3.2 Importância da Curva PEV	47
1.3.3 Princípio do método ASTM D 2892.....	49
1.3.4 Análise da Curva PEV.....	50
1.3.5 Detalhes dos Produtos e das frações do petróleo.....	53
1.3.5.1 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP).....	53
1.3.5.2 Gasolina	54
1.3.5.3 Combustíveis de aviação.....	54
1.3.5.4 Nafta	54
1.3.5.5 Querosene.....	55
1.3.5.6 Diesel.....	55
1.3.5.7 Óleos Combustíveis ou Gasóleo	55
1.3.5.8 Graxa	56
1.3.5.9 Óleo Lubrificante.....	56
1.3.5.10 Resíduo	56
1.3.6 Outras Curvas de Destilação	57
1.3.6.1 O método ASTM D 86	57
1.3.6.2 O método ASTM D 1160	58
1.3.6.3 Destilação Simulada (SIMDIS)	58
1.3.7 Qualidade dos cortes	58
1.4 Quimiometria.....	60

1.4.1 Definição	60
1.4.2 Quimiometria	60
1.4.3 Análise das Componentes Principais (PCA)	63
1.4.3.1 Definição.....	63
1.4.3.2 Descrição Matemática da PCA.....	64
1.4.3.3 A variância Explicada	66
1.4.4 Análise de Cluster	67
1.4.4.1 Definição.....	67
1.4.4.2 Similaridade	67
1.4.4.3 Funções de Similaridade	68
1.4.4.3.1 Coeficiente de Correlação.....	68
1.4.4.3.2 Distância Euclidiana	69
1.4.4.3.3 Distância Euclidiana Quadrática	70
1.4.4.3.4 Distância de Manhattan	70
1.4.4.4 O Agrupamento	72
1.4.4.5 Dendograma	74
1.4.5 Programas Utilizados	75
1.5 Objetivos	75
1.5.1 Objetivo Geral	75
1.5.2 Objetivos Específicos	75
Capítulo 2 - METODOLOGIA	76
2.1 Montagem da Aparelhagem.....	76
2.1.1 A Pressão atmosférica	76
2.1.2 Destilação sob Pressão Reduzida.....	77
2.1.3 Aparelho de Sensor e de Registro	78
2.2 Procedimentos de Destilação de Petróleo Cru	80
2.2.1 Preparação da Aparelhagem	81
2.2.2 Carregamento	81
2.2.3 Desbutanização.....	82
2.2.4 Destilação a Pressão Atmosférica.....	83
2.2.5 Destilação a 13,3 kPa (100 mmHg).....	84
2.2.6 Destilação em Pressões Mais Baixas	86
2.2.7 Retirada do Resíduo	86

2.2.8 Lavagem e Evacuação.....	87
2.3 BSW.....	87
2.3.1 Homogeneização da amostra	88
2.3.2 Determinação de BSW (Método ASTM 4007).....	88
2.4 Densidade e Viscosidade.....	89
2.4.1 Determinação da Densidade e Viscosidade.....	89
2.5 Teor de Enxofre	89
2.5.1 Calibração do Equipamento	89
2.5.2 Determinação do teor de enxofre	90
2.6 Infravermelho	90
2.7 Destilação ASTM D 86.....	90
2.7.1 Procedimento	91
Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
3.1 Implantação do Sistema de Destilação	94
3.2 Destilações	95
3.2.1 Destilação Amostra 503 A.....	97
3.2.2 Destilação Amostra 503B.....	102
3.2.3 Destilação da Amostra 503C.....	106
3.2.4 Destilação Amostra 503D.....	109
3.2.5. Comparação dos dados das Amostras 503	113
3.2.6 Destilação Amostra 630B.....	114
3.2.7 Destilação Amostra 630A.....	117
3.2.8 Destilação Amostra 630C.....	119
3.2.9 Comparação dos dados das Amostras 630	121
3.3 Análises de frações utilizando métodos quimiométricos	123
3.3.1 Infravermelho	127
Capítulo 4 - CONCLUSÃO	142
Capítulo 5 - REFERÊNCIAS	144
APÊNCICE A	149
APÊNDICE B.....	153
ANEXO A.....	155

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AET – Atmospheric Equivalent Temperature (Temperatura Equivalente Atmosférica)
ANP – Agência Nacional de Petróleo
API – American Petroleum Institute
ASTM – American Society for Testing and Materials
BSW – Bottom Sediments and Water
CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello
E&P – Exploração e Produção
FBP –Final Boiling Point
GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
HEPT – Height Equivalent Plate Theoretical
IBP –Initial Boiling Point
LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo
LEC – Laboratório de Ensaio de Combustíveis
PC – Principal Component
PCA – Principal Components Analysis
PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.
PEV – Ponto de Ebulição Verdadeiro
PFE – Ponto final de ebulição
PIE – Ponto inicial de ebulição
PPB – Partes por bilhão
PPM – Partes por milhão
SIMDIS – Simulation Distillation (Destilação Simulada)
UFES – Universidade Federal do Espírito Santo
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Quantidade (percentagem em massa) dos elementos que compõem o petróleo	4
Tabela 1.2 - Constantes Físicas dos Isômeros do Hexano	6
Tabela 1.3 - Classificação do Petróleo baseada no °API na área de abastecimento da PETROBRAS	13
Tabela 1.4 - Destilado e suas faixas de temperatura	50
Tabela 1.5- Exemplo de Análise de Cluster	67
Tabela 1.6 - Matriz de Correlação	69
Tabela 1.7 - Análise de Cluster (vizinho mais próximo) usando coeficientes de correlação de similaridade dos dados da Tabela 1.5	73
Tabela 2.1 - Exatidões estabelecidas pela norma	78
Tabela 2.2 - Características dos grupos utilizados	91
Tabela 2.3 - Amostragem	91
Tabela 2.4 - Dados especificados pela norma para uma destilação otimizada	93
Tabela 3.1 - Balanço de massa da amostra 503 A	97
Tabela 3.2 - Dados da destilação da amostra 503A	98
Tabela 3.3 - Balanço de massa da amostra 503B	102
Tabela 3.4 - Dados da destilação da amostra 503B	102
Tabela 3.5- Balanço de massa da amostra 503C	106
Tabela 3.6 - Dados da destilação da amostra 503C	107
Tabela 3.7 - Balanço de massa da amostra 503D	110
Tabela 3.8 - Dados da destilação da amostra 503D	110
Tabela 3.9 - Dados da porcentagem em massa e em volume das destilações das amostras 503	113
Tabela 3.10- Balanço de massa da amostra 630B	114
Tabela 3.11 - Dados da destilação da amostra 630B	114
Tabela 3.12 - Balanço de Massa da Amostra 630 A (continua)	117
Tabela 3.13 - Dados da destilação da amostra 630A	118
Tabela 3.14 - Balanço de Massa da Amostra 630C	120
Tabela 3.15 - Dados da destilação da Amostra 630C	120
Tabela 3.16 - Resultados das análises para o petróleo A	123

Tabela 3.17 - Resultados das análises para o petróleo B	124
Tabela 3.18 - Dados da PEV para o petróleo A	124
Tabela 3.19 - Dados da PEV para o petróleo B	125
Tabela 3.20 - Pesos e correspondentes valores das variâncias acumuladas para as três primeiras componentes principais da primeira derivada.....	132
Tabela 3.21 - Pesos e correspondentes valores das variâncias acumuladas para as três primeiras componentes principais da segunda derivada.....	139
Tabela A.1 – Montagem do Balanço de Massa.....	153
Tabela A.2 – Montagem dos Dados da Destilação	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Parafinas normais	5
Figura 1.2 - Parafinas ramificadas.....	5
Figura 1.3 – Isômeros constitucionais do C_8H_{18}	6
Figura 1.4 - Ponto de ebulição de alcanos não-ramificados e de cicloalcanos	7
Figura 1.5 - Ponto de fusão de alcanos não-ramificados.	7
Figura 1.6 - Compostos Naftênicos	8
Figura 1.7 – Compostos Aromáticos	9
Figura 1.8 - Compostos não cíclicos de enxofre	9
Figura 1.9 - Compostos Nitrogenados.....	9
Figura 1.10 - Compostos Oxigenados.....	10
Figura 1.11 - Resinas e Asfaltenos	11
Figura 1.12 - Pressão de Vapor	17
Figura 1.13 - Influência da pressão externa na pressão de vapor.....	18
Figura 1.14 - Diagrama de fases da água	20
Figura 1.15 - Pressão de vapor de n-parafinas	21
Figura 1.16 - Pressão de vapor de parafinas isoméricas	22
Figura 1.17 - Pressão de vapor como função da composição.....	23
Figura 1.18 - Diagrama de fases típico para misturas de dois componentes	26
Figura 1.19 - Diagrama de fases para mistura de metano e etano	27
Figura 1.20 - Diagrama de fases para mistura de n-parafinas	27
Figura 1.21 - Diagrama ternário	28
Figura 1.22 - Diagramas ternários para mistura de metano, propano e n-pentano com pressões de (a) 500 psia e (b) 1500 psia	29
Figura 1.23 - Diagramas de fases para um fluido de reservatório.....	30
Figura 1.24 - Tambor separador de Flash.....	31
Figura 1.25 - Destilação em Batelada	32
Figura 1.26 - Aparelhagem da destilação fracionada	33
Figura 1.27 - Colunas de (a) recheio e (b) pratos.....	34

Figura 1.28 - (a)Prato com borbulhadores, (b) borbulhador expandido e (c) borbulhador fechado	36
Figura 1.29 - Pratos perfurados.....	37
Figura 1.30 - (a) Prato com válvulas e (b) esquema da válvula	37
Figura 1.31 - Estrutura da coluna de pratos	39
Figura 1.32 - Estrutura da coluna de recheios randômicos e estruturados	43
Figura 1.33 - Recheios estruturados tradicionais e anéis particionados arrumados .	44
Figura 1.34 - Recheio GoodLoe	44
Figura 1.35 - Alguns recheios randômicos cerâmicos, metálicos e plásticos.....	45
Figura 1.36 - Volume percentual por quantidade de carbonos.....	51
Figura 1.37 - Curva PEV do petróleo A	52
Figura 1.38 - Curva PEV do petróleo B	53
Figura 1.39 - Fracionamento perfeito	59
Figura 1.40 - Fracionamento imperfeito	59
Figura 1.41 - Como a quimiometria se relaciona com as outras áreas	61
Figura 1.42 - Representação da matriz de dados X decomposta em um produto de matrizes.....	65
Figura 1.43 - Uma componente principal no caso de duas variáveis: (a) <i>loadings</i> são os ângulos do vetor direção; (b) <i>scores</i> são as projeções das amostras (1-6) na direção da componente principal. Note que os dados são centrados na média.	66
Figura 1.44 - Diferenças entre as distâncias Euclidiana (a) e Manhattan (b).	71
Figura 1.45 - Dendograma para o exemplo de Análise de Cluster.....	74
Figura 2.1 - Sistema de destilação atmosférica.....	79
Figura 2.2 - Sistema de destilação para baixas pressões	80
Figura 2.3 - Posição do termopar no frasco	92
Figura 3.1 - Fotografia 1 da PEV-Ufes	94
Figura 3.2 – Fotografia 2 da PEV-Ufes	94
Figura 3.3 - Curva PEV da Amostra 503A.....	99
Figura 3.4 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 A	100
Figura 3.5 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 A (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo	101

Figura 3.6 - Curva PEV da Amostra 503B.....	103
Figura 3.7 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 B	104
Figura 3.8 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 B (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo	105
Figura 3.9 - Curva PEV da Amostra 503C	107
Figura 3.10 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 C	108
Figura 3.11 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 C (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo	109
Figura 3.12 - Curva PEV da Amostra 503D	111
Figura 3.13 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 D	111
Figura 3.14 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 D (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo	112
Figura 3.15 - Curva PEV das Amostras 503	113
Figura 3.16 - Curva PEV da Amostra 630B.....	115
Figura 3.17 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 630 B	115
Figura 3.18 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 630 B (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo	116
Figura 3.19 - Curva PEV da Amostra 630A.....	119
Figura 3.20 - Curva PEV da Amostra 630C	121
Figura 3.21 - Curvas PEV (% massa acumulada X Temperatura) das amostras 630	122
Figura 3.22 - Curvas PEV (% volume acumulada X Temperatura) das amostras 630	122
Figura 3.23 - Gráficos dos escores para as análises das frações em função do petróleo (a) e em função das frações (b)	126
Figura 3.24 - Gráfico dos pesos para as análises das frações.....	126
Figura 3.25 - Dendograma dos dados desta análise.....	127
Figura 3.26 - Esquema de Análise dos dados do infravermelho da frações do petróleo A e B.....	127

Figura 3.27 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 1,0 do infravermelho.....	128
Figura 3.28 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 1,0 do infravermelho	128
Figura 3.29 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 1,0 do infravermelho.....	129
Figura 3.30 - Dendograma para o Peso de Fisher 1,0 do infravermelho.....	130
Figura 3.31 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho.....	130
Figura 3.32 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho	130
Figura 3.33 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho.....	131
Figura 3.34 - Dendograma para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho.....	132
Figura 3.35 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada.....	133
Figura 3.36 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada .	133
Figura 3.37 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada.....	134
Figura 3.38 - Dendograma para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada para a separação em (a) petróleos e (b) frações	135
Figura 3.39 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 0,8 da primeira derivada.....	136
Figura 3.40 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 0,8 da primeira derivada .	136
Figura 3.41 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 0,8 da primeira derivada.....	137
Figura 3.42 - Dendograma para o Peso de Fisher 0,8 da primeira derivada para a separação em (a) petróleos e (b) frações	138
Figura 3.43 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada.....	139
Figura 3.44 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada	139
Figura 3.45 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada	140
Figura 3.46 - Dendogramas para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada para a separação em (a) petróleos e (b) frações	141
Figura A1.1 – Infravermelhos do Petróleo A.....	155
Figura A1.2 – Infravermelhos do Petróleo B.....	155

RESUMO

Na indústria do petróleo, a destilação é um processo muito utilizado no qual obtém-se o conhecimento dos dados de distribuição dos pontos de ebulição dos componentes do óleo cru é essencial para avaliação de sua aplicação, o rendimento e a qualidade das frações retiradas. Assim, o objetivo deste estudo foi implantar e otimizar um sistema de destilação atmosférica de petróleos no LabPetro-UFES, proporcionando aos óleos produzidos no Estado uma agilidade na apresentação dos resultados devido à proximidade do setor de produção e a possibilidade do desenvolvimento e avanço tecnológico. Para tal, foi construído um sistema de destilação manual que atende a norma ASTM 2892 (parte atmosférica). Os dados obtidos das destilações foram utilizados para a montagem da curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) que é utilizada com diferentes objetivos, dentre eles, valorar o petróleo. Para verificar a qualidade deste processo, foram realizados ensaios físico-químicos e destilações pelos ensaios ASTM D 86, ASTM D 1160 e SIMDIS nas frações retiradas. Além disso, estudos quimiométricos dos dados dos espectros de infravermelho de frações, originadas de destilações realizadas no CENPES/PETROBRAS, mostraram a possibilidade de separar dois petróleos de grau API diferentes. Então, considerando os resultados numéricos e experimentais obtidos, as diversas análises das qualidades dos cortes e as modificações realizadas para diminuição das perdas, conclui-se que o sistema de destilação atmosférica de petróleos no LabPetro está implantado.

Palavras-chave: Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro. Destilação. Coluna de destilação. Petróleo. Frações de petróleo. Quimiometria.

ABSTRACT

Distillation is an useful process in the petroleum industry in which knowledge of data of the distribution of components boiling point of crude oil essential for evaluation of your application, the income and the quality of your cuts. Thus, this study was aimed at implementing and optimizing an atmospheric distillation system of petroleum in LabPetro-UFES, in order to provide for oils from Espírito Santo agility in the presentation of the results because of the proximity to production sector and the possibility of development and technological advance. Therefore, a manual distillation system was constructed that take care of ASTM 2892 norm (atmospheric part). Data of distillation were used for assembly the True Boiling Point Curve (TBP) that is used for different objectives, amongst them, petroleum valuation. For to verify the quality process were assayed physic-chemical analyses and distillation with methods ASTM D 86 and ASTM D 1160 in the cuts. Moreover, chemometrics studies of data of infrared spectra for cuts, from distillations were assayed in CENPES/PETROBRAS, showed the possibility to separate two petroleum with different API degree. Then, considering the numeric and experimental results, the diverse analyses of cuts quality and the modifications carried to reduction of losses, concluded that the distillation atmospheric system of petroleum in LabPetro was implanted.

Key-word: True Boiling Point Curve. Distillation. Distillation Column. Petroleum. Petroleum Fractions. Chemometric.

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

A curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) de um petróleo, obtida a partir de sua destilação, é uma importante fonte de informação para a produção, para o refino e também para a indústria petroquímica. Dessa curva podem-se obter os rendimentos e as qualidades das frações que irão compor os derivados do petróleo tais como gasolina e diesel, óleos combustíveis industriais e domésticos, querosene (marítima e de aviação) e gás liquefeito de petróleo, dentre outros produtos, de acordo com as faixas de temperaturas de ebulição dos mesmos (MELO, 2004; MARANGONI, 2005), auxiliando no processo de valoração do petróleo.

Neste trabalho, foi montada uma coluna de destilação que opera manualmente e atende a norma ASTM 2892 – parte atmosférica. Foram destilados alguns óleo leves e as frações obtidas foram caracterizadas por meio de análises físico-químicas e espectrometria no infravermelho. A utilização de ferramentas quimiométricas permitiu o processamento dos dados obtidos.

O impacto esperado deste trabalho é a estruturação do laboratório para atender as demandas tecnológicas no que se refere à curva PEV, proporcionando análises mais rápidas e conseqüentemente ganho de tempo de tomada de decisões relativas às valorações dos óleos produzidos no Espírito Santo, devido à proximidade do setor de produção.

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos iniciando pelo Capítulo 1, a Introdução, onde será feita a revisão bibliográfica dos assuntos abordados durante o desenvolvimento do trabalho, sendo eles o petróleo, a destilação, curva PEV, uma pequena parte sobre técnicas quimiométricas e finalmente os objetivos do trabalho.

Como parte do desenvolvimento do trabalho temos o procedimento utilizado que é descrito detalhadamente no Capítulo 2 e seus resultados discutidos no Capítulo 3. Finalmente, no Capítulo 4 são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões para possíveis novos trabalhos.

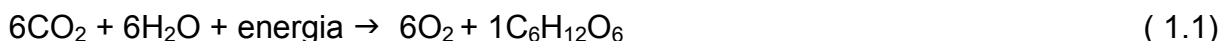
1.1 Petróleo

Petróleo é uma das mais importantes substâncias consumidas pelo homem atualmente. É usado como fonte principal de energia para a indústria, o aquecimento e o transporte, além de fornecer também a matéria-prima para as plantas petroquímicas na produção de polímeros, plásticos, e muitos outros produtos. A palavra *petróleo*, derivado das palavras latinas *petra* e *oleum*, significa literalmente o óleo de rocha (RIAZI, 2005). O petróleo é definido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2007) como “uma mistura de hidrocarbonetos em seu estado natural” e pela Petrobras (2007) como “uma mistura de hidrocarbonetos produzido pela ação da natureza, que vem sendo formado há milhões de anos através da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos”.

Portanto, pode-se considerar que o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ocorre na natureza em rochas sedimentares na forma gasosa (gás natural), líquida (óleo cru), semi-sólida (betume), ou sólida (cera) (RIAZI, 2005). Tem como característica ser oleoso, inflamável, e geralmente, menos denso que a água, com cheiro característico e sua coloração pode variar com tonalidades que vão de castanho-escuro a preto, passando pelo verde, ou até de cor clara. Os elementos principais presentes no petróleo são o carbono (C) e o hidrogênio (H) e algumas quantidades pequenas de enxofre (S), nitrogênio (N) e oxigênio (O).

1.1.1 Origem do Petróleo

Existem diversas teorias na formação do petróleo onde as duas mais importantes foram explicadas por Riazzi (2005), e estão descritas a seguir. Acredita-se geralmente que o petróleo foi derivado das plantas aquáticas e dos animais com a conversão de compostos orgânicos em hidrocarbonetos. Estes animais e plantas sob circunstâncias aquáticas converteram os compostos inorgânicos dissolvidos na água (tal como o dióxido de carbono) aos compostos orgânicos com a energia fornecida pelo sol. Um exemplo de tais reações é a reação da fotossíntese, mostrada a seguir.



em que $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ é a glicose, um composto orgânico.

Em outros casos os compostos orgânicos existem em um ambiente aquático. Por exemplo, o rio Nilo no Egito e o rio Uruguai contêm quantidades consideráveis de materiais orgânicos. Esta pôde ser a razão na qual a maioria dos reservatórios de óleo estão situados perto do mar. Os compostos orgânicos podem se decompor em hidrocarbonetos sob determinadas circunstâncias.



que n , x , y , e z são números inteiros e $y\text{CH}_z$ são a fórmula para o hidrocarboneto produzido. Uma outra teoria sugere que o carbonato de cálcio, composto inorgânico (CaCO_3), com metais alcalinos pode ser convertido ao carbeto de cálcio (CaC_2), e então o carbeto de cálcio mais água (H_2O) pode ser convertido ao acetileno (C_2H_2) e finalmente, o acetileno pode ser convertido ao petróleo. A conversão de matérias orgânicas no petróleo é chamada maturação. Os fatores mais importantes na conversão de compostos orgânicos aos hidrocarbonetos do petróleo são: (1) calor, (2) pressão, (3) raios radioativos, tais como raios gama, e (4) reações catalíticas. Em resumo, as seguintes etapas são requeridas para a formação dos hidrocarbonetos: (1) uma fonte do material orgânico, (2) um processo para converter compostos orgânicos no petróleo, e (3) um espaço selado do reservatório para armazenar os hidrocarbonetos produzidos. As circunstâncias requeridas para o processo da conversão de compostos orgânicos no petróleo são (1) a época geológica de aproximadamente 1 milhão de anos, (2) pressão máxima de aproximadamente 17 MPa, e (3) temperatura que não exceda a 100-120°C (373-393K).

O petróleo é uma mistura de centenas de hidrocarbonetos diferentes. Uma vez que o petróleo é acumulado em um reservatório ou em vários sedimentos, os hidrocarbonetos podem ser convertidos de uma forma a outra com tempo e circunstâncias geologicamente variadas. Este processo é chamado alteração *in-situ*, e os exemplos da alteração química são maturação térmica e degradação microbial do óleo do reservatório. Os exemplos da alteração física do petróleo são a perda

preferencial de constituintes de baixo ponto de ebulição pela difusão ou pela adição de materiais novos constituintes ao óleo no lugar. A diferença principal entre vários óleos dos diversos campos em torno do mundo é a sua composição de hidrocarbonetos.

1.1.2 Principais Grupos de Compostos presentes no Petróleo

Os principais compostos presentes no petróleo são os hidrocarbonetos saturados, os compostos aromáticos, as resinas e os asfaltenos, além de possuir compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio e alguns metais em baixas quantidades.

Para petróleo, as composições dos elementos variam dentro de limites razoavelmente estreitos (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 - Quantidade (percentagem em massa) dos elementos que compõem o petróleo

<i>Elementos</i>	<i>Percentagem em massa (%)</i>
Carbono (C)	83,0-87,0
Hidrogênio (H)	10,0-14,0
Nitrogênio (N)	0,1-2,0
Oxigênio (O)	0,05-1,5
Enxofre (S)	0,05-6,0
Metal (níquel, vanádio, cobre,...)	< 0,1 (<1000 ppm)

Fonte: RIAZI, 2005

Geralmente, em petróleos mais pesados as proporções do carbono, do enxofre, do nitrogênio e dos compostos de oxigênio aumentam, diminuindo a qualidade do mesmo (RIAZI, 2005).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos cujas moléculas contêm apenas átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) (SOLOMONS, 2001), e compõem o maior grupo de compostos orgânicos. Os hidrocarbonetos têm uma fórmula geral C_xH_y , onde x e y são números inteiros, podendo ser divididos em quatro grupos: (1) parafinas, (2) olefinas, (3) naftenos, e (4) compostos aromáticos. As parafinas e

olefinas são todos compostos alifáticos. A diferença entre vários hidrocarbonetos de óleos crus é adição do hidrogênio ou perda do hidrogênio. Tais conversões podem ocorrer durante a formação, a maturação, e a alteração *in-situ* do petróleo (RIAZI, 2005).

As *parafinas* ou *alcanos* são divididas em dois grupos: as normais e as ramificadas. As parafinas normais ou os alcanos normais são escritos simplesmente como n-parafinas ou n-alcanos e são hidrocarbonetos saturados que contém apenas carbonos primários e secundários. As n-parafinas constituem a maior série dos hidrocarbonetos, começando com o metano (CH₄), representado também por C₁, que é o hidrocarboneto mais leve e principal constituinte do gás natural. Três n-alcanos, metano (C₁), etano (C₂), e n-butano (C₄) são mostrados na Figura 1.1.

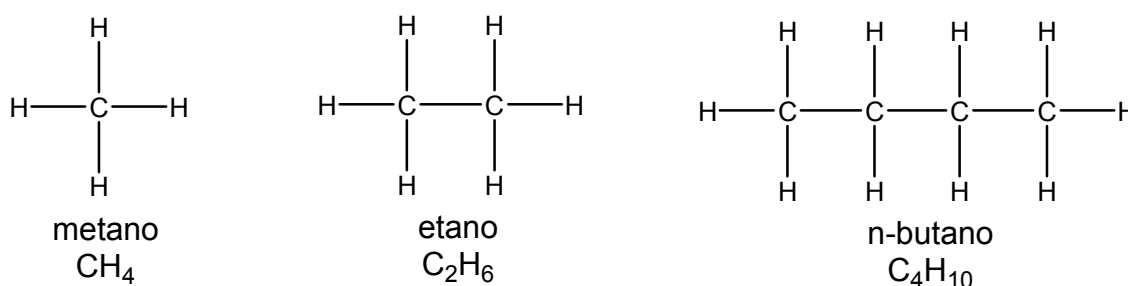


Figura 1.1 - Parafinas normais

O segundo grupo de parafinas é chamado parafinas ramificadas e são formadas por alcanos que contém pelo menos um carbono terciário e/ou quaternário e começam a série com o isobutano (metilpropano), que tem a mesma fórmula molecular que o n-butano (C₄H₁₀). Três parafinas ramificadas são mostradas na Figura 1.2.

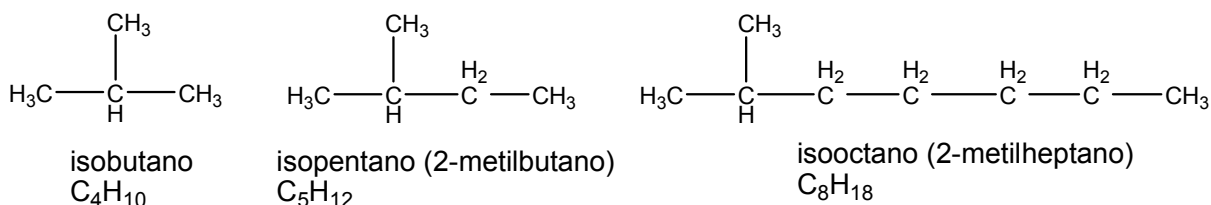


Figura 1.2 - Parafinas ramificadas

No caso do isooctano, se o grupo metila (CH_3) estiver posicionado no carbono seguinte, formará então outro composto, o 3-metilheptano. E também há a possibilidade de outras ramificações como mostrado na Figura 1.3.

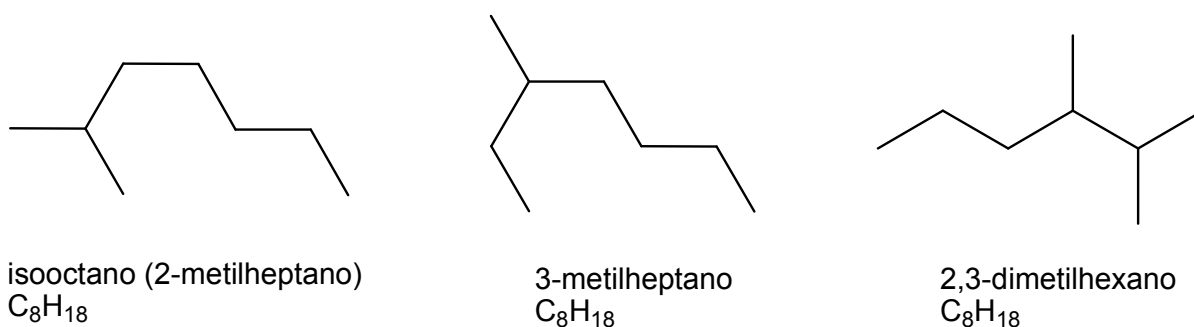


Figura 1.3 – Isômeros constitucionais do C_8H_{18}

O número dos isômeros aumenta com o aumento do número de átomos de carbono em uma molécula, devido ao número dos arranjos estruturais possíveis. Além disso, os isômeros têm propriedades físicas diferentes, um exemplo disso pode ser visto na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Constantes Físicas dos Isômeros do Hexano

<i>Fórmula molecular</i>	<i>Fórmula estrutural</i>	<i>PF (°C)</i>	<i>PE (°C)</i>	<i>Densidade (g/mL, 20°C)</i>	<i>Índice de Refração (n_D, 20°C)</i>
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-95	68,7	0,6594	1,3748
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-153,7	60,3	0,6532	1,3714
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	-118	63,3	0,6643	1,3765
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-128,8	58	0,6616	1,3750
C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	-98	49,7	0,6492	1,3688

Fonte: SOLOMONS, 2001

A temperatura ambiente de 25°C e pressão de 1 atm, os primeiros quatro membros da série dos alcanos não-ramificados (metano, etano, propano e butano) estão na forma gasosa, os alcanos não-ramificados de C_5H_{12} (pentano) ao $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ (n-heptadecano) são líquidos, e com 18 ou mais átomos de carbono ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) são sólidos (SOLOMONS, 2001).

Os pontos de ebulição dos alcanos não-ramificados mostram uma elevação regular com o aumento do massa molar, Figura 1.4. A ramificação da cadeia de alcanos, contudo, reduz o ponto de ebulição, como pôde ser visto na Tabela 1.2. Em relação ao ponto de fusão, os alcanos não ramificados não têm um crescimento suave nestes pontos com a massa molar, há uma alternância à medida que se progride de um alcano não-ramificado, de número par de átomos de carbono, ao próximo número ímpar (Figura 1.5 – linha em ziguezague) (SOLOMONS, 2001).

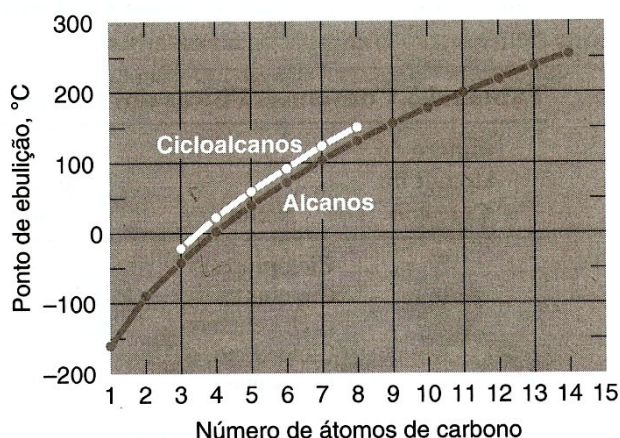


Figura 1.4 - Ponto de ebulição de alcanos não-ramificados e de cicloalcanos

Fonte: SOLOMONS, 2001

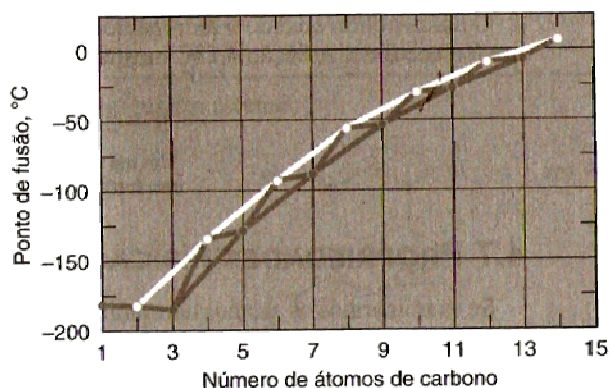


Figura 1.5 - Ponto de fusão de alcanos não-ramificados.

Fonte: SOLOMONS, 2001

As *olefinas* ou *alcenos* constituem uma outra série de hidrocarbonetos não cíclicos, mas são insaturados e têm ao menos uma ligação dupla entre átomos de carbono. Os compostos com uma ligação dupla são chamados monoolefinas ou alquenos, tais como o eteno ou etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) e propeno ou propileno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$). Monoolefinas tem uma fórmula geral de C_nH_{2n} . Se houver duas ligações duplas, a

olefina é chamado diolefina (ou dieno), como o butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Os compostos insaturados são mais reativos do que hidrocarbonetos saturados (sem ligação dupla). As olefinas são incomuns nos óleos crus devido a sua reatividade com hidrogênio que os faz saturados; entretanto, podem ser produzidos nas refinarias. As olefinas são produtos valiosos das refinarias e são usados na alimentação da petroquímica, produzindo polímeros tais como o polietileno. Os compostos com ligações triplas tais como o acetileno ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) não são encontrados similarmente em óleos crus por causa de sua tendência tornar-se saturados (RIAZI, 2005). Os alcenos têm propriedades físicas semelhantes aos seus alcanos correspondentes.

Os *naftenos* ou *cicloalcanos* são hidrocarbonetos saturados cíclicos com a fórmula geral de C_nH_{2n} . Ciclopentano (C_5H_{10}), ciclohexano (C_6H_{12}), e seus derivados tais como n-alkilciclopentanos são encontrados normalmente em óleos crus. Três tipos de compostos naftenos são mostrados na Figura 1.6.

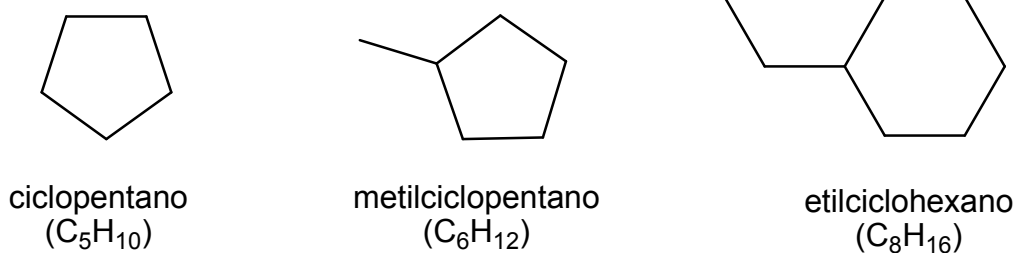


Figura 1.6 - Compostos Naftênicos

Geralmente, toda a mistura do petróleo que tiver hidrocarbonetos com os cinco átomos de carbono também contém compostos naftênicos (RIAZI, 2005). Os pontos de ebulição dos compostos naftênicos também crescem com a massa molar, como os alcanos (Figura 1.4).

Os compostos *aromáticos* constituem uma série importante de hidrocarbonetos encontrados em quase toda mistura do petróleo de qualquer parte do mundo. Os compostos aromáticos são os hidrocarbonetos cíclicos, insaturados e de moléculas planas, que devem ter $4n+2$ elétrons π , onde n é obrigatoriamente um número inteiro. No caso do petróleo, as moléculas aromáticas são moléculas benzenóides,

possuem uma molécula de benzeno (C_6H_6) em sua estrutura. Quatro compostos aromáticos diferentes são mostrados na Figura 1.7.

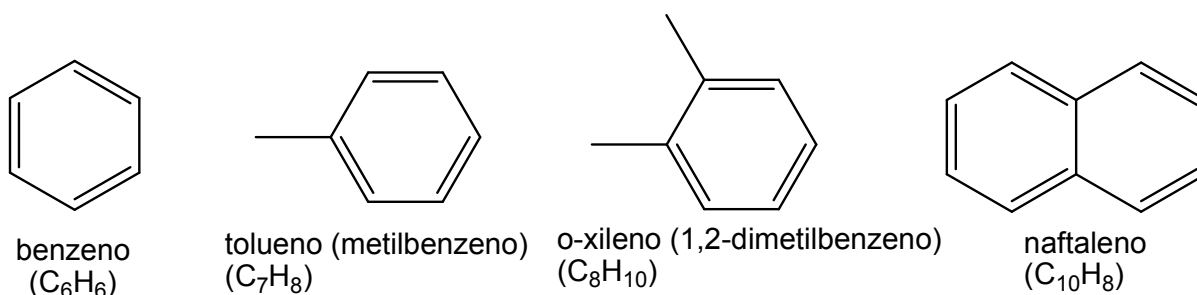


Figura 1.7 – Compostos Aromáticos

No petróleo, como já comentado, há também a presença de substâncias contendo heteroátomos e estas, constituem a família dos não-hidrocarbonetos, que costumam aparecer nas frações mais pesadas do petróleo.

O enxofre é o heteroátomo mais importante no petróleo e pode ser encontrado nos compostos cíclicos como *dibenzotiofeno* ou não cíclicos tais como os *mercaptanas* ($R-S-H$) e os *sulfetos* ($R-S-R'$), onde R e R' são grupos alquila (Figura 1.8).

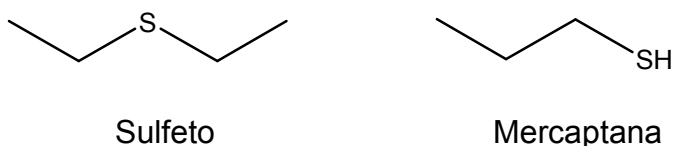


Figura 1.8 - Compostos não cíclicos de enxofre

Os compostos chamados de *nitrogenados* são aqueles que apresentam pelo menos um átomo de nitrogênio em suas moléculas e ocorrem na forma básica ou não básica (Figura 1.9).

- Básicos: piridina, quinolina

- Não-Básicos: pirrol, indol

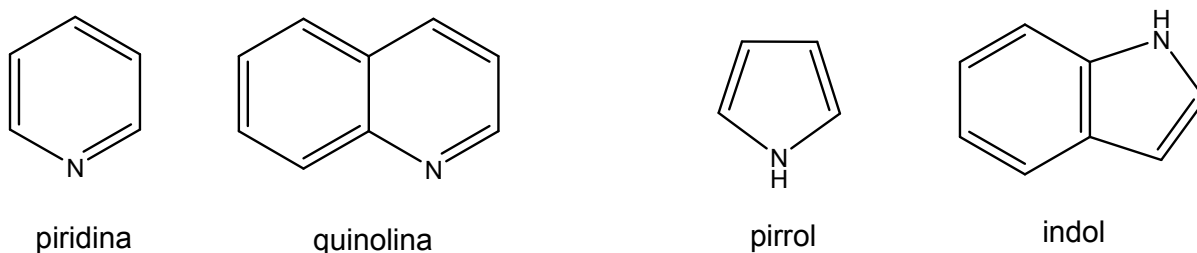


Figura 1.9 - Compostos Nitrogenados

Os *compostos oxigenados* são aqueles que possuem o átomo oxigênio em sua molécula e ocorrem principalmente na forma de ácidos, porém, também podem aparecer como fenóis, cresóis, cetonas e ésteres (Figura 1.10).

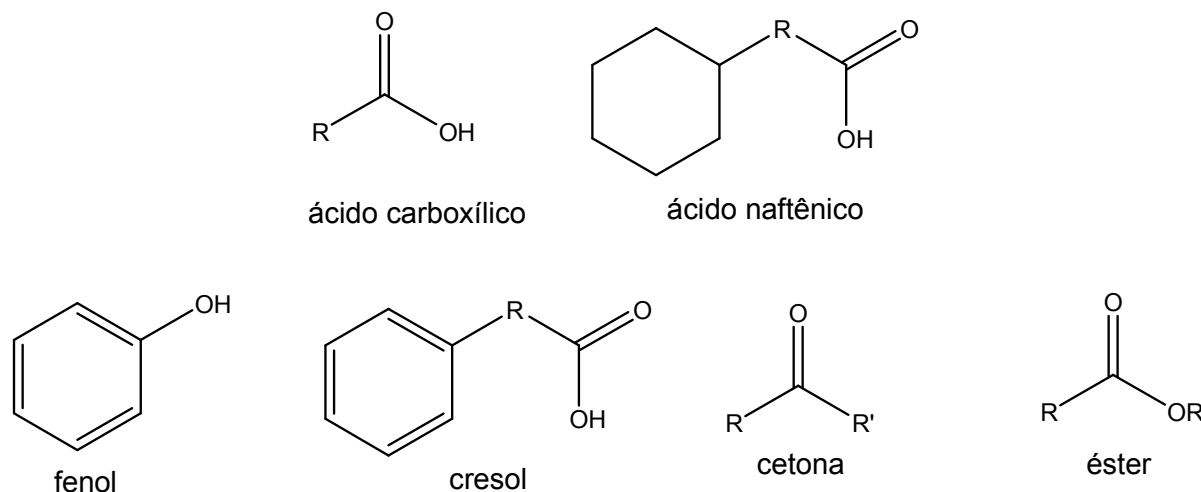


Figura 1.10 - Compostos Oxigenados

Os *compostos metálicos* aparecem no petróleo na forma de sais inorgânicos, podendo ser citado como exemplo o cloreto de sódio e o cloreto de magnésio, ou na forma de compostos organometálicos que são encontrados em maior abundância. Nos compostos organometálicos os metais estão presentes em níveis de ppm (partes por milhão) sendo os mais comuns o níquel (Ni) e o vanádio (V) que normalmente encontram-se associados às moléculas de asfaltenos. Os demais metais são encontrados em níveis de ppb (partes por bilhão). O Ni, V, e Cu são venenos para os catalisadores e podem afetar severamente suas atividades e devem ser reduzidos a níveis muito baixos (GUIMARÃES, 2004; MATAR, 2001).

As *resinas* e os *asfaltenos* são moléculas policíclicas de alto massa molar que concentram os átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Asfaltenos são insolúveis em compostos parafínicos leves e resinas são solúveis e mais polares. Na Figura 1.11 estão apresentadas as moléculas de asfaltenos e resinas e pode ser observado que os asfaltenos diferem das resinas, principalmente, quanto ao tamanho (GUIMARÃES, 2004).

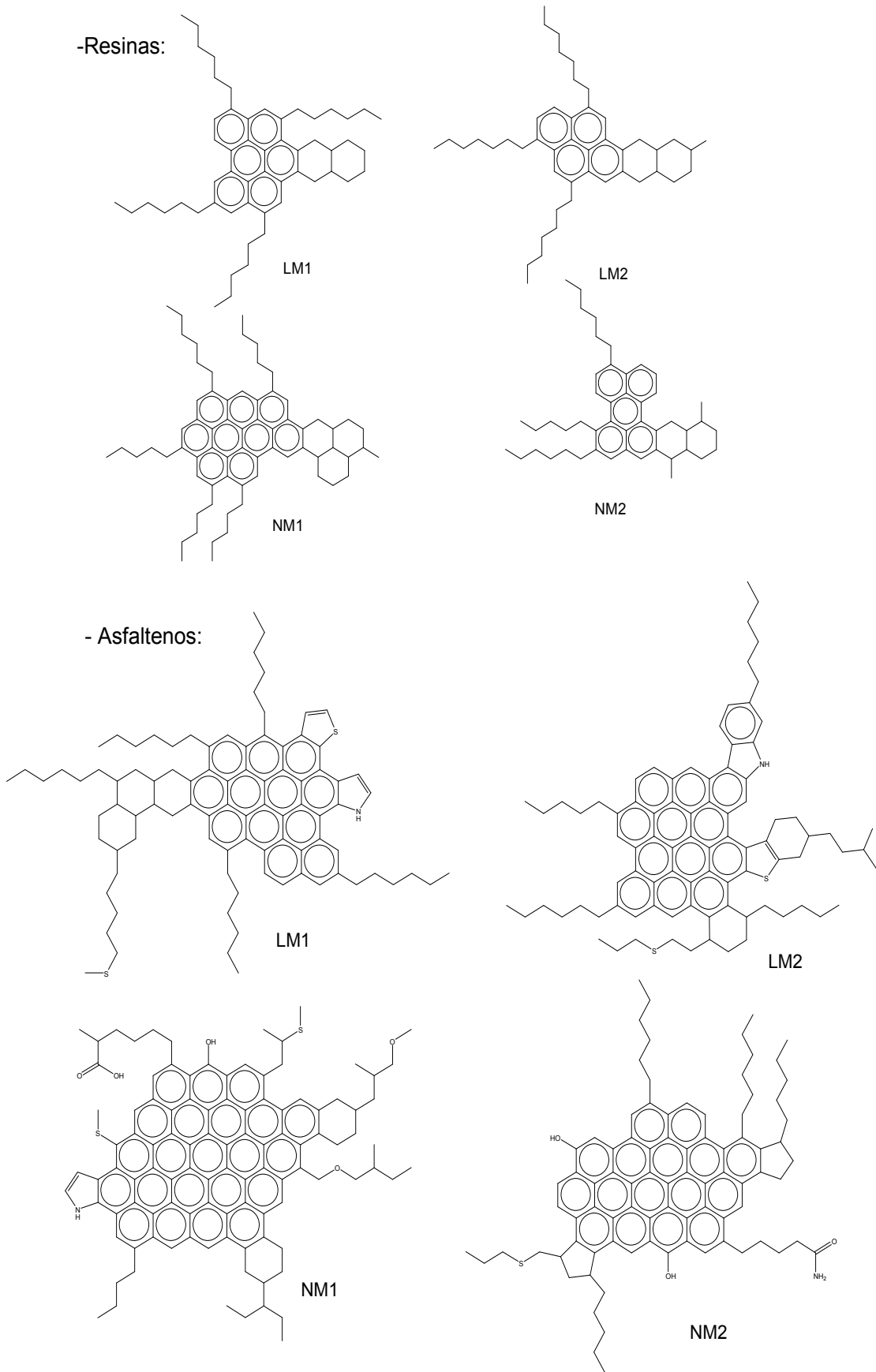


Figura 1.11 - Resinas e Asfaltenos

1.1.3 Ensaio, métodos e algumas propriedades Físico-químicas dos Petróleos

1.1.3.1 BSW (Bottom Sediments Water)

O BSW expressa a quantidade de água emulsionada e sedimentos contidos no petróleo. É a primeira análise feita antes de se determinar as outras propriedades físicas e químicas do petróleo. O teor de água e sedimentos das amostras não pode ser superior a 1% ou será necessário desidratá-las antes de dar continuidade aos outros ensaios, que exigem, por força de normas teores menores de água. Já os sedimentos, se seu teor for alto é necessário separá-los do petróleo, por exemplo, por uma filtração.

É considerado importante medir a presença de água e sedimentos no petróleo por causa dos problemas que os mesmos acarretam nas operações de transporte, armazenamento e refino (SPEIGHT, 2002; ASTM D4007, 2006) cujos impactos principais são:

- corrosão de dutos e equipamentos;
- elevados custos de transporte de água em navios;
- aquecimentos irregulares em equipamentos (aquecedores, torres de destilação...);
- efeitos adversos para a qualidade dos produtos.
- no processo de destilação a presença de água acima do limite poderá causar a projeção da amostra com risco de acidente por quebra da coluna de destilação, além de contaminação das frações destiladas.

1.1.3.2 Densidade e °API

A densidade é a relação entre a massa e o volume de uma determinada substância e é apresentada também em termos de °API (grau API - American Petroleum Institute) através da relação:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d(60/60^{\circ}F)} - 131,5 \quad (1.3)$$

São parâmetros dependentes da temperatura, sendo que, quanto maior a temperatura menor a densidade e, por conseguinte, maior o °API. No setor do petróleo é mais comum à classificação quanto ao °API. Na Tabela 1.3 pode ser vista a classificação normalmente utilizada.

Tabela 1.3 - Classificação do Petróleo baseada no °API na área de abastecimento da PETROBRAS

<i>Petróleo</i>	<i>°API</i>	<i>Densidade 20/40°C</i>
Extra-Leve	>40,0	<0,821
Leve	40,0-33,0	0,821-0,857
Médio	33,0-27,0	0,857-0,889
Pesado	27,0-19,0	0,889-0,937
Extra-Pesado	19,0-15,0	0,937-0,962
Asfáltico	<50,0	>0,962

Fonte: GUIMARÃES, 2004

A densidade é uma propriedade física fundamental que pode ser usada em conjunto com outras propriedades para caracterizar e qualificar as frações leves e pesadas do petróleo, os produtos do petróleo e o próprio petróleo (ASTM D5002, 1999; ASTM D7042, 2004), tendo grande aplicação na produção, no processamento, bem como no transporte e armazenamento. É usada nos cálculos de dimensionamento de tubulações, válvulas, tanques de armazenamento, bomba, compressores, e dispositivos de medição. Também é usada para estimar a quantidade de óleo e gás de um reservatório, bem como a quantidade de sua produção em várias condições do reservatório, dentre outras utilidades (RIAZI, 2005).

A partir da densidade do petróleo, se estimam os tipos de derivados que terão maiores possibilidades de serem produzidos no processamento do petróleo. Por exemplo, petróleos com densidades mais baixas (maiores ° API) terão maior probabilidade de produzir nafta para indústria petroquímica, querosene de aviação, gasóleos, enquanto, com densidades maiores (menores ° API) apresentam maior probabilidade de produzir asfalto e óleos lubrificantes (GUIMARÃES, 2004).

1.1.3.3 Viscosidade

A viscosidade é a medida da facilidade de deslocamento do líquido, sendo inversamente proporcional a variação da temperatura e em relação às frações retiradas, quanto maior o ponto de ebulição, maior será a viscosidade.

Vários produtos de petróleo e alguns outros materiais são usados como lubrificantes e a operação correta do equipamento depende da viscosidade apropriada do líquido usado. Em adição, a viscosidade de vários combustíveis de petróleo é importante para a estimativa do melhor armazenamento e condições operacionais. Além disso, esta propriedade é importante porque é exigida em várias especificações de produtos (ASTM D7042, 2004).

1.1.3.4 Teor de Enxofre

A presença do enxofre em produtos finais de petróleo é prejudicial, pois o enxofre pode atuar como um veneno catalítico durante o processo. Os compostos que contém este elemento são os mais indesejáveis do petróleo porque podem causar a corrosão da planta e a poluição atmosférica.

No petróleo estes compostos podem evoluir a sulfeto de hidrogênio que é altamente poluente, corrosivo e cancerígeno. A presença do enxofre na gasolina, por exemplo, pode promover a corrosão das peças de motor como também a poluição ambiental.

1.1.3.5 Infravermelho (SILVERSTEIN, 2000)

A espectrometria no infravermelho (IV) é a medida do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz na região do espectro, situada entre as regiões do visível e do microondas, ou seja, se estende de aproximadamente $0,75\mu\text{m}$ até quase 1mm , estando relacionada principalmente aos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula o que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais. O segmento mais utilizado pelos químicos está situado entre (4000 a

400 cm^{-1}), conhecido como região do infravermelho médio, sendo que a região de mais baixa frequência (600 a 200 cm^{-1}) é conhecida como infravermelho distante e a região de mais alta frequência (4000 a 14290 cm^{-1}) como infravermelho próximo.

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características dos grupos que permite obter informações estruturais úteis, e é neste fato que se baseia a identificação das estruturas.

Por ser uma técnica simples, rápida, necessitar de pequena quantidade de amostra, não ser destrutiva e possuir alta seletividade, é amplamente aplicada e neste trabalho será utilizado para avaliar pequenas diferenças em cada corte de diferentes petróleo.

1.1.3.6 Curvas de Destilação

A destilação é um processo de separação de misturas e é utilizado para dar uma indicação dos tipos de produtos que podem ser obtidos do petróleo, podendo assim ser utilizada para caracterizar o petróleo quanto ao rendimento e a qualidade dos cortes. Destilando o petróleo são obtidos as temperaturas de ebulição e as porcentagens em massa ou em volume correspondentes e com estes dados é construído uma curva. Esta curva obtida é conhecida como curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e pode ser obtida pelos métodos ASTM D2892 e ASTM D 5236. O método ASTM D2892 corresponde à destilação feita em condições de pressão atmosférica e pressões reduzidas, com padrão de eficiência referida como 15/5 (15 pratos teóricos em uma razão de refluxo 5:1). As frações produzidas podem ser analisadas tal como se apresentam ou combinadas para a obtenção de amostras para estudos analíticos e de avaliação da qualidade do produto. A avaliação e rendimento de tais frações ajudam a valorar o petróleo (ASTM D2892, 2003a). Este assunto é o foco principal desta dissertação e será mais aprofundado nos próximos dois capítulos.

Como o petróleo, um derivado também é composto por uma mistura complexa de compostos e a destilação mostra a distribuição destes compostos separados pelo ponto de ebulição. Dois métodos normatizados pela ASTM são utilizados para destilação das frações que são o método D 86 que se aplica a derivados leves e médios, onde a destilação é realizada a pressão atmosférica e o método D 1160 que se aplica a derivados pesados, onde a destilação é realizada a vácuo (GUIMARÃES, 2008). Estes métodos também são utilizados para verificar a qualidade das frações obtidos da destilação do petróleo.

1.2 Destilação

1.2.1 Definições

As moléculas de um líquido que tendem a passar para a fase de vapor exercem certa pressão, que aumenta com o aumento da temperatura até um ponto em que esta é suficiente para superar a pressão atmosférica e o líquido entrar em ebulição. Portanto, o ponto de ebulição do líquido é a temperatura na qual a pressão de vapor torna-se igual à pressão atmosférica. Durante este processo não ocorre mudança na temperatura até que todo o líquido se torne vapor (TAKESHITA, 2006).

A destilação é o método de separação baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas; ou seja, é a operação de transferência de massa baseada na diferença de volatilidade existente entre os componentes da mistura (CALDAS, 2007).

1.2.2 Fundamentos da Destilação

1.2.2.1 Volatilidade

É o potencial de uma substância escapar do estado líquido para o estado vapor. Em outras palavras, é a facilidade de uma substância passar da fase líquida para a fase

gasosa. Também pode ser dito que as substâncias mais voláteis de uma mistura são aquelas que no estado puro tem a maior pressão de vapor (SILVESTRE, 2005).

Pode-se citar como exemplo que o metano tem mais tendência de se volatilizar que o etano, e por sua vez que o propano. Geralmente, a volatilidade de uma substância é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia de sua molécula e do tipo de interações intermoleculares.

1.2.2.2 Pressão de vapor

É a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio com o líquido que lhe deu origem. Para exemplificar, considere um recipiente fechado onde se coloca uma certa quantidade de uma mistura líquida, por exemplo, hidrocarbonetos, a temperatura constante. As moléculas da superfície do líquido tenderão a evaporar, quando isto ocorre, a pressão do recipiente irá aumentar, devido aos choques das moléculas de vapor contra as paredes do recipiente. Essa pressão é diretamente proporcional ao número de moléculas vaporizadas, mas esse valor não aumenta de forma indefinida, pois num determinado momento, se alcançará a um ponto de equilíbrio dinâmico, em que o número de moléculas que deixam o líquido será o mesmo que passam de vapor para o líquido. Nesse momento, a pressão exercida pelo vapor passará a ser a pressão de vapor da mistura na temperatura fixada (SILVESTRE, 2005).

Na Figura 1.12 pode ser visto este recipiente fechado com as transformações de estado ocorrendo em seu interior.

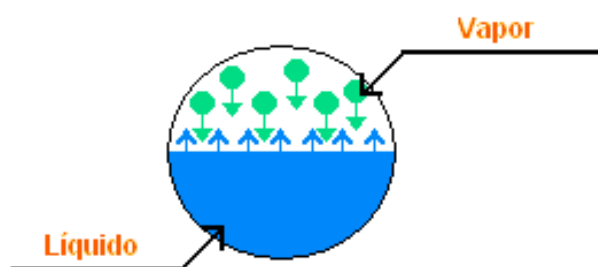


Figura 1.12 - Pressão de Vapor

Se a temperatura aumentar, um maior número de moléculas passará do estado líquido para o vapor, e uma nova situação de equilíbrio será atingida. A pressão do recipiente (pressão de vapor do líquido) será maior que no caso anterior, quando a temperatura era menor.

Então, chega-se a lei fundamental da pressão de vapor, que é: “A pressão máxima de vapor de um líquido depende somente da natureza do líquido e da temperatura” (SILVESTRE, 2005).

Além da temperatura, a pressão externa também influencia na vaporização de um líquido. Para facilitar o entendimento observe a Figura 1.13.

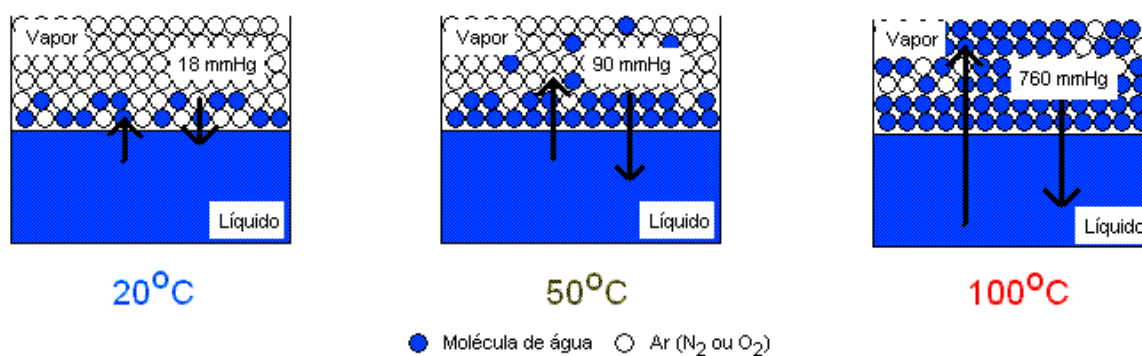


Figura 1.13 - Influência da pressão externa na pressão de vapor.

Considerando o sistema acima aberto e com água, pode-se ver que em locais que possuem pressão atmosférica menor, a temperatura de ebulição da água é menor e em locais de maior pressão atmosférica esta temperatura é maior.

1.2.3 Comportamento das Fases

O comportamento das fases é de extrema importância durante a destilação onde a fase líquida torna-se gasosa e vice-versa. Então, será abordado nesta parte desde o comportamento de uma única substância até de misturas complexas, como o petróleo.

1.2.3.1 Substâncias Puras

As substâncias puras são aquelas que possuem apenas uma substância seja ela simples ou composta. É um sistema particular, que em certas condições de temperatura e pressão podem co-existir em diferentes fases (MCCAIN, 1990).

O equilíbrio entre duas fases é representado por pontos sobre uma curva no chamado diagrama de fases que é o gráfico que mostra algumas propriedades como: ponto de fusão, ponto de ebulição, pontos de transição líquido-vapor e pontos triplos. Cada ponto do diagrama representa um estado do sistema, pois se encontra caracterizado por valores de t e p (CASTELLAN, 1986).

O comportamento de uma substância pura está ilustrado no diagrama de fase da água, obtido experimentalmente e mostrado na Figura 1.14. O diagrama resume as transformações que ocorrem quando uma amostra, por exemplo, está no ponto a , é resfriada a pressão constante. A amostra é gasosa até que a temperatura atinja a correspondente ao ponto b , quando aparece a fase líquida. O ponto b é a temperatura de ebulição da amostra e a fase gasosa e líquida coexistem. Com abaixamento da temperatura, o sistema alcança c , região de uma fase, a região do líquido. Quando se chega a d tem-se o equilíbrio entre a fase líquida e sólida, a temperatura é chamada de temperatura de fusão. Por fim, em e somente a fase sólida existe.

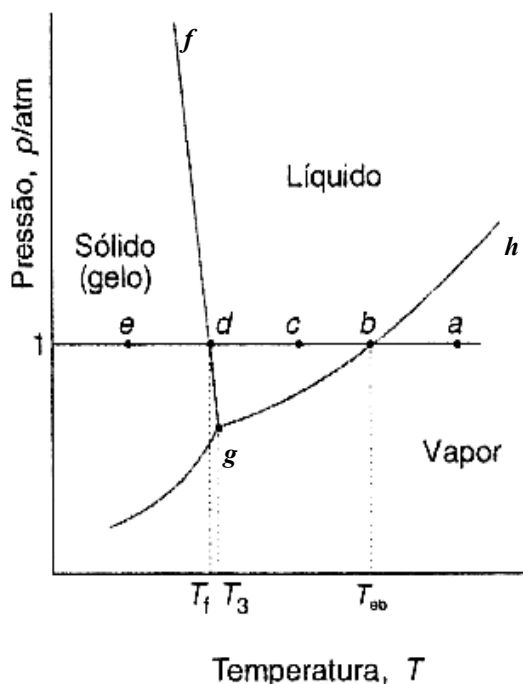


Figura 1.14 - Diagrama de fases da água

Na Figura 1.14 a curva *fg*, divide as fases líquida e sólida de uma substância e é chamada linha do ponto de fusão sobre a qual há o equilíbrio da fase líquida com a sólida. A curva *gh*, chamada de linha de pressão de vapor, separa a fase líquida da gasosa e sobre a qual as duas fases coexistem. E finalmente, ponto *g* é o ponto triplo onde as três fases coexistem.

Nas Figuras 1.15 e 1.16 são mostrados gráficos de pressão de vapor, de diversas n-parafinas e parafinas isoméricas, respectivamente. Observa-se nestas duas figuras que quanto maiores às moléculas, maiores também os seus pontos de ebulição e que na Figura 1.15 quanto maiores às moléculas menores os distanciamentos entre estes pontos. Se fosse destilado uma mistura de n-parafinas até 200°C a uma pressão de 10 psi seriam obtidos os seguintes componentes: o metano e o etano a menos de -100°C, o propano a -65°C, o butano a 10°C, o pentano a 75°C, o hexano a 130°C e o heptano a 180°C. Enquanto que parafinas isoméricas: isobutano a -5°C, neopentano a 30°C, isopentano a 65°C, além de, neohexano, 2-metilpentano, 3-meilpentano, 2,3-dimetilbutano, isooctano e 2,2,3,3-tetrametilhexano. Logo, quanto mais componentes a mistura, mais componentes sairão na mesma faixa de temperatura.

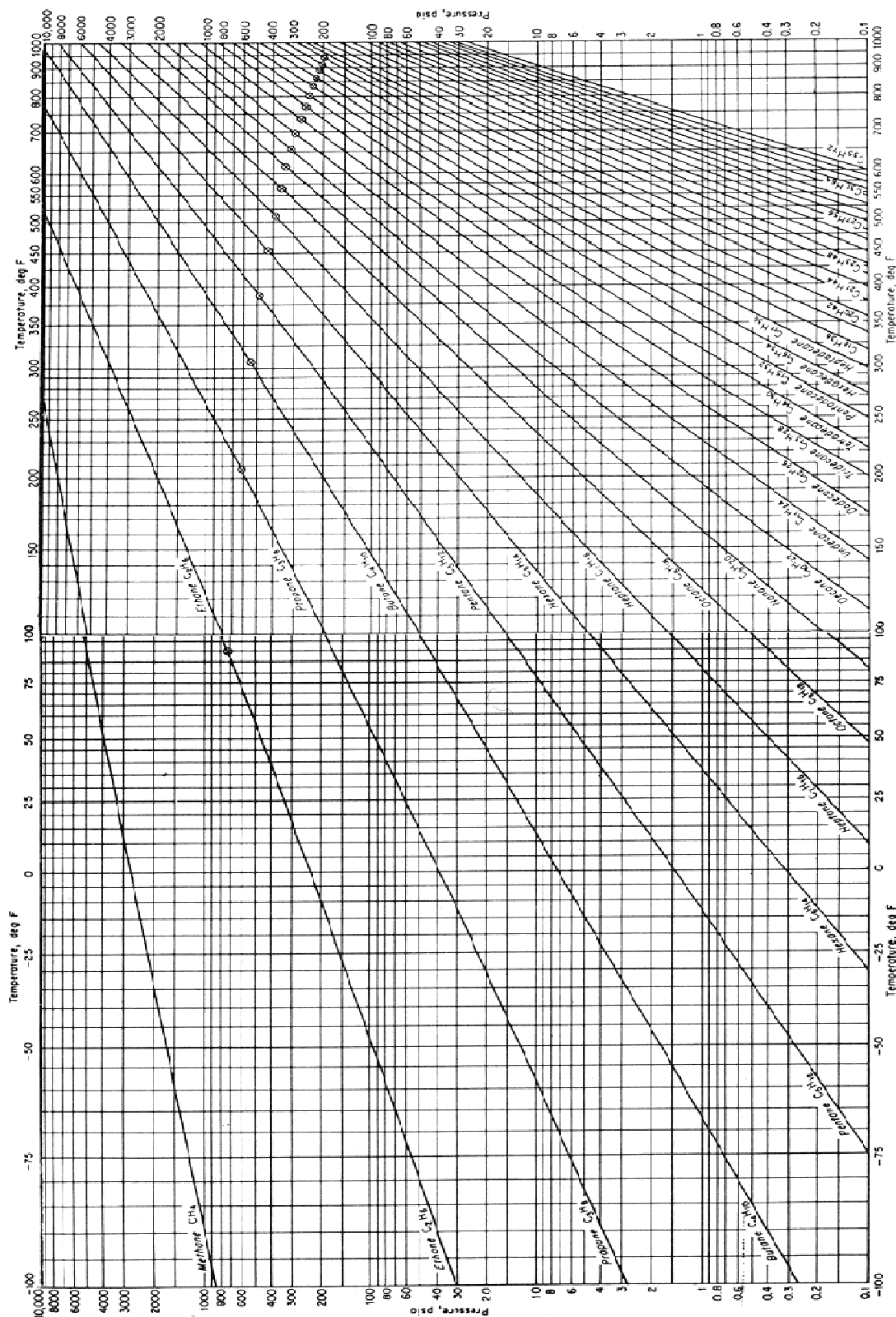


Figura 1.15 - Pressão de vapor de n-parafinas

Fonte: MCCAIN, 1990

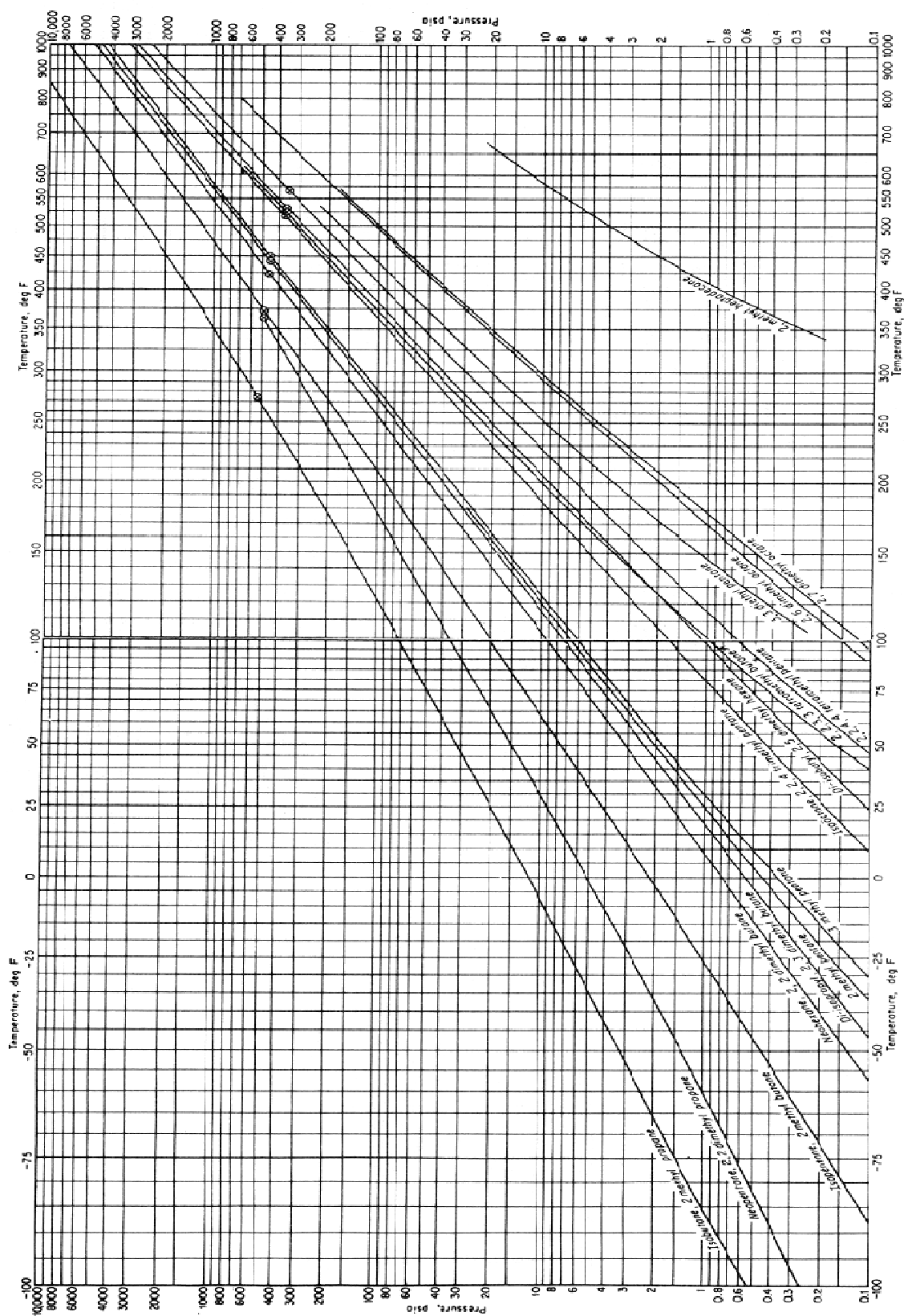


Figura 1.16 - Pressão de vapor de parafinas isoméricas

Fonte: MCCAIN, 1990

1.2.3.2 Sistemas de dois componentes

Em uma mistura de dois líquidos puros A e B, onde existe uma diferença de ponto de ebulição entre os dois e ambos sejam voláteis, as pressões parciais de A e B na fase gasosa, podem ser dadas pela equação 1.4.

$$p_A = x_A \cdot p_A^0 \quad \text{e} \quad p_B = x_B \cdot p_B^0 \quad (1.4)$$

que é a lei limite para soluções ideais onde x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B no estado líquido, p_A^0 e p_B^0 são as pressões de vapor dos componentes A e B puros e p_A e p_B são as pressões parciais dos componentes A e B após a mistura. A pressão total do sistema, que é a soma das pressões parciais, pode ser obtida conforme equações abaixo,

$$p = p_A + p_B \quad (1.5)$$

$$p = x_A \cdot p_A^0 + x_B \cdot p_B^0 = x_A \cdot p_A^0 + (1 - x_A) p_B^0 = p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) x_A \quad (1.6)$$

A equação 1.6 mostra que existe uma relação linear entre a pressão total sobre a mistura com a fração molar do componente A (x_A), Figura 1.17(a). Esta figura mostra que a adição de A ou B podem elevar ou abaixar a pressão de vapor da mistura, dependendo de qual seja mais volátil.

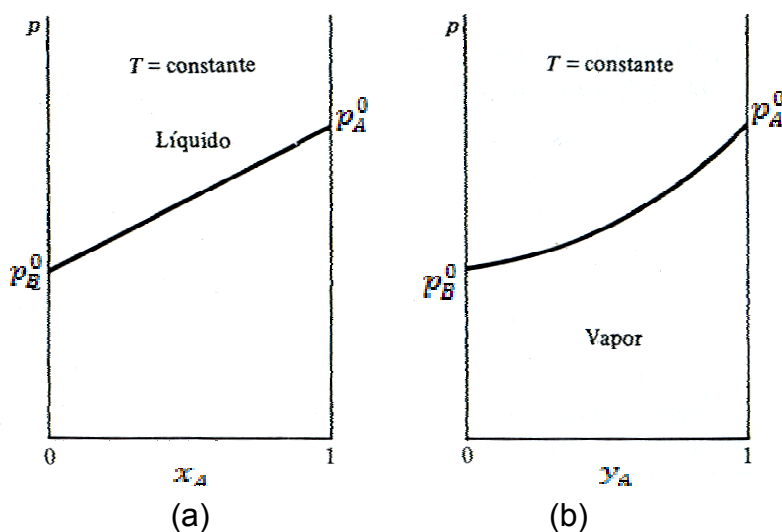


Figura 1.17 - Pressão de vapor como função da composição

A pressão total também pode ser expressa em função de y_A , a fração molar do componente A na fase vapor. Da definição de pressão parcial,

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad \text{e} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad (1.7)$$

Introduzindo nestas igualdades os valores de p_A , p_B e p dados pelas equações (1.4) e (1.6), obtém-se

$$y_A = \frac{x_A \cdot p_A^0}{[p_A^0 + (p_A^0 - p_B^0)x_A]} \quad \text{e} \quad y_B = 1 - y_A \quad (1.8)$$

Resolvendo para x_A , tem-se

$$x_A = \frac{y_A \cdot p_B^0}{[p_A^0 + (p_A^0 - p_B^0)y_A]} \quad (1.9)$$

Levando o valor de x_A dado pela equação (1.9) à eq. (1.6), obtém-se, após recompor os termos,

$$p = \frac{p_A^0 \cdot p_B^0}{[p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0)y_A]} \quad (1.10)$$

A equação (1.10) exprime p em função de y_A , a fração molar do componente 1 no vapor. Esta função está representada na Figura 1.17(b) da página anterior.

Igualando os valores de p_A e p_B nas equações (1.4) e (1.7) tem-se

$$y_A p = x_A \cdot p_A^0 \quad (1.11)$$

$$y_B p = x_B \cdot p_B^0 \quad (1.12)$$

Estas duas equações relacionam a composição na fase líquida com a fase vapor. Dividindo uma equação pela outra e substituindo a razão entre p_A^0 e p_B^0 por α ,

$$\frac{y_B}{y_A} = \alpha_{AB} \cdot \frac{x_B}{x_A} \quad (1.13)$$

Aqui, α denota a volatilidade relativa, que é uma forma de avaliar quanto um componente é mais volátil que o outro.

A volatilidade relativa serve para indicar o quanto difícil é a separação dos componentes em um processo de destilação. Componentes com igual volatilidade ($\alpha_{AB} = 1$) são impossíveis de serem separados através de destilação simples. Quanto maior o valor da volatilidade relativa, mais fácil será a separação. Na prática, se considera os valores menores ou iguais a 1,1 e maiores ou iguais a 1,5 como uma separação difícil e uma separação fácil, respectivamente (SILVESTRE, 2005).

Um típico diagrama de fases de uma mistura de dois componentes se encontra na Figura 1.18, onde a temperatura e a pressão variam, enquanto que a composição é constante. Considerando uma temperatura constante ilustrada na figura acima na linha 1 a 2. No ponto 1 a mistura é líquida. À medida que a pressão decresce, o líquido expande até que aparecem as primeiras pequenas bolhas do gás. Este é chamado de ponto de bolha. A pressão neste ponto é chamada de pressão de ponto de bolha, p_b (MCCAIN, 1990).

Quando a pressão fica abaixo da pressão de ponto de bolha, o gás começa a formar-se. Finalmente, quando resta muito pouco líquido este ponto é chamado de ponto de orvalho. A pressão é p_d . Quando se chega ao ponto 2 é um simples caso de expansão do gás (MCCAIN, 1990). Logo, na região limitada entre a linha de ponto de bolha e a de ponto de orvalho as substâncias coexistem nas duas fases.

Por fim o ponto c é o ponto crítico definido como o ponto onde a linha de ponto de bolha e ponto de orvalho se encontram, ou melhor, definido como o ponto onde as propriedades do líquido e do gás tornam-se idênticos.

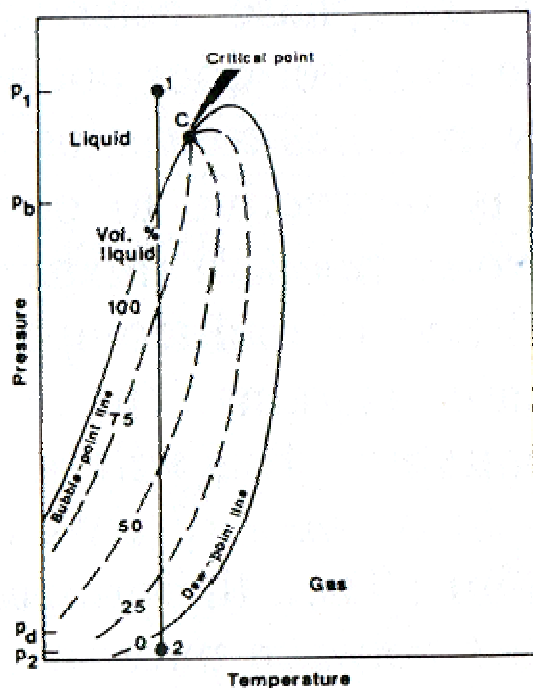


Figura 1.18 - Diagrama de fases típico para misturas de dois componentes

Fonte: MCCAIN, 1990

Exemplos práticos destas misturas podem ser encontrados nas Figuras 1.19 e 1.20 onde podem ser vistos que o diagrama depende da temperatura, da pressão e também da composição da mistura que é feita para que possa achar o ponto de orvalho, de bolha e o ponto crítico.

Na Figura 1.19 a mudança na composição mostra que a linha 1 e 10 possui 100% de um componente formando uma curva simples, enquanto que se a composição for variada a curva torna-se um pouco mais complexa. Já a Figura 1.20 mostra que a maior diferença entre as moléculas dos componentes faz com que as misturas tenham pressões críticas muito grandes (MCCAIN, 1990).

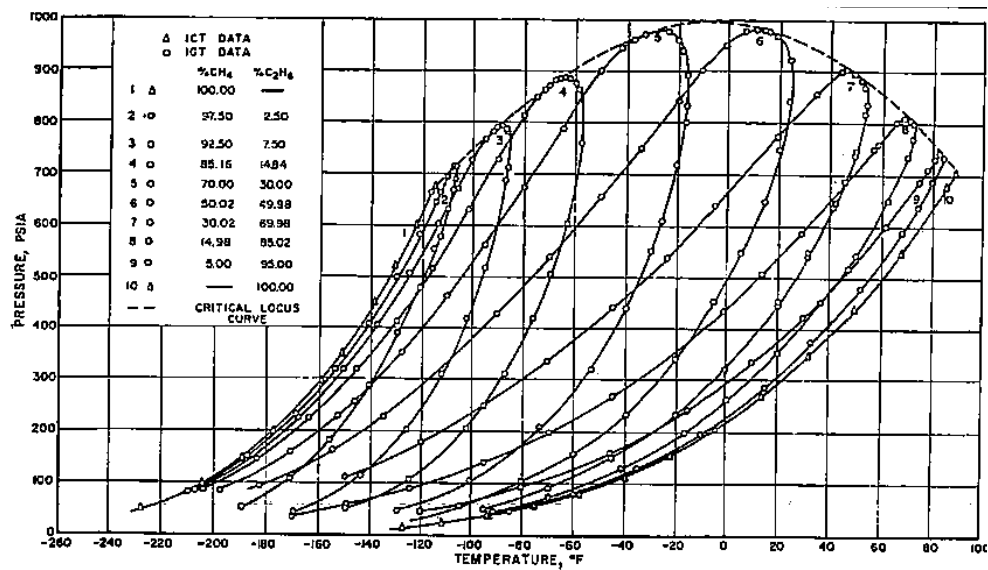


Figura 1.19 - Diagrama de fases para mistura de metano e etano

Fonte: MCCAIN, 1990

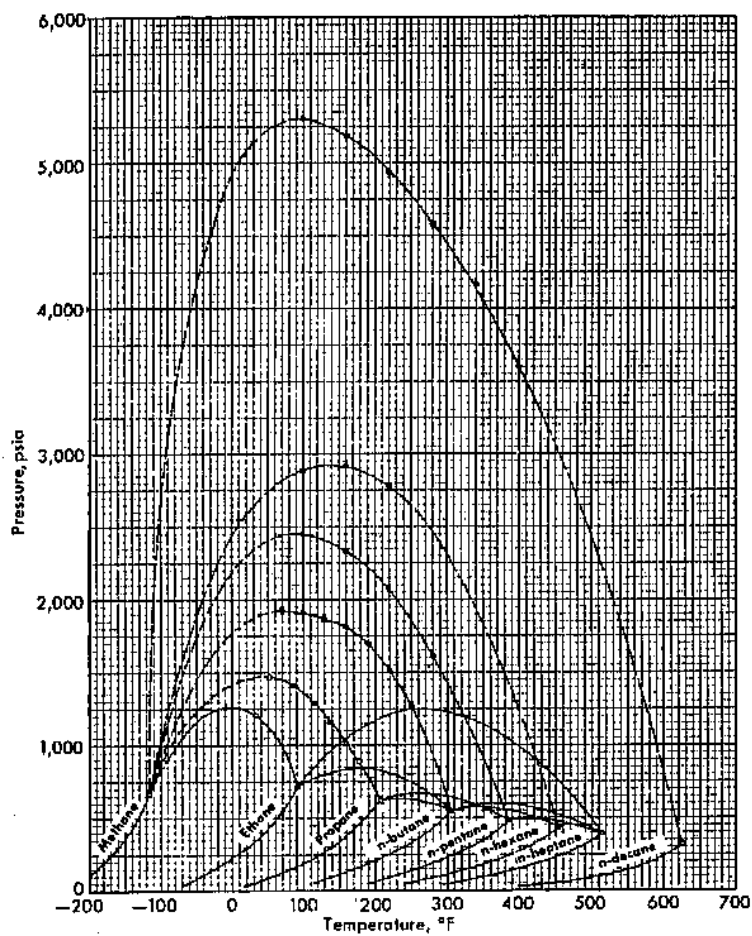


Figura 1.20 - Diagrama de fases para mistura de n-parafinas

Fonte: MCCAIN, 1990

1.2.3.3 Misturas de Três componentes

O diagrama de fases para mistura de três substâncias puras é chamado diagrama ternário e é um gráfico que relaciona a composição de cada componente, onde a pressão e a temperatura são constantes, como mostrado na Figura 1.21. Cada vértice do triângulo representa 100% de determinado componente, como por exemplo, o ponto 1 representa o componente B puro. A linha que liga dois vértices representa a porcentagem do componente oposto a linha e sobre ela representa 0% deste componente, ou seja, a linha que liga os vértices dos componentes B e C representa a porcentagem de A e qualquer ponto em cima desta linha representa 0% de A.

E também, a distância do ponto a um dos lados representa a porcentagem do componente indicado no vértice oposto a este lado. Assim, no ponto 3 temos as linhas 3-4 que representa a porcentagem de 50% de A, 3-5 representa 30% de B e 3-6 representa 20% de C. No ponto 2, temos 30% do componente A, 0% de B e 70% de C. Logo, no ponto 7 temos 50 % de B, 15% de A e 35% de C.

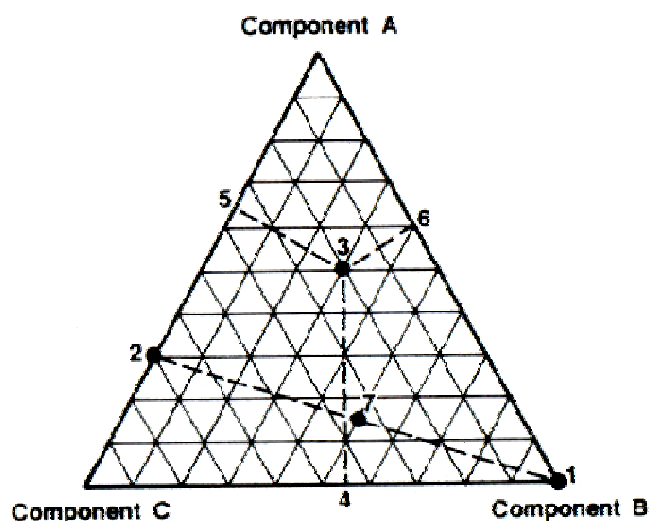


Figura 1.21 - Diagrama ternário

Fonte: MCCAIN, 1990

Para exemplificar este gráfico podem-se observar os diagramas ternários a seguir, Figura 1.22. Observa-se que aumentando a pressão e mantendo uma temperatura

constante organiza-se o sistema e as curvas de ponto de orvalho e ponto de bolha ficam mais definidas, aparecendo assim o ponto crítico na Figura 1.22(b). O ponto crítico fornece a composição da mistura – 35% de propano, 50% de metano e 15% de n-pentano – a uma pressão crítica de 1500psi e temperatura crítica de 160°F.

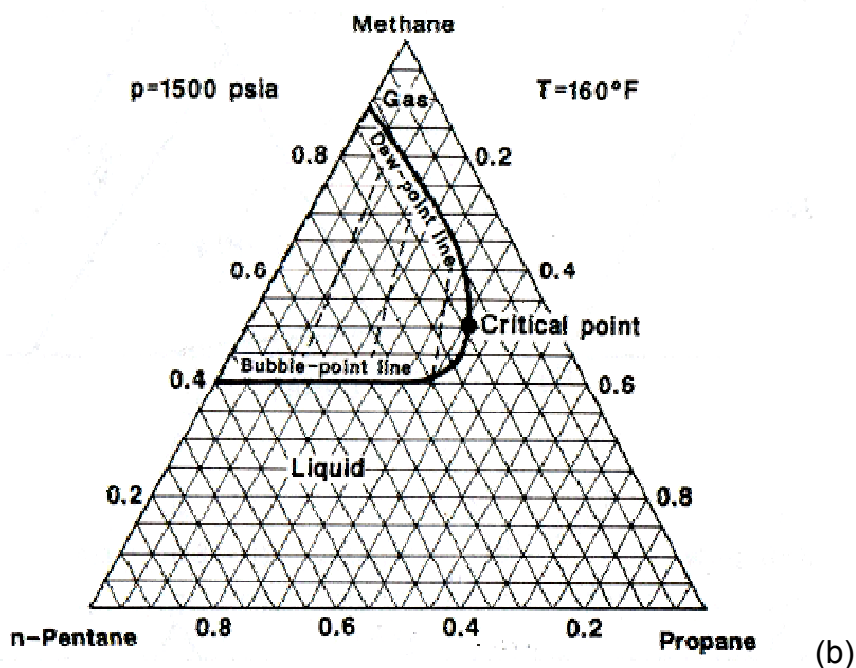
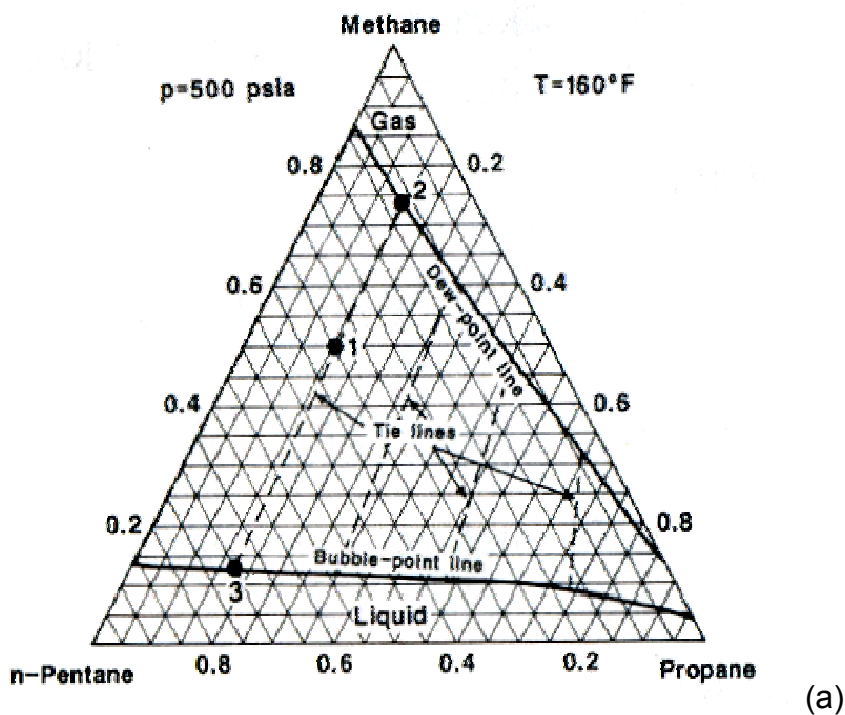


Figura 1.22 - Diagramas ternários para mistura de metano, propano e n-pentano com pressões de (a) 500 psia e (b) 1500 psia

Fonte: MCCAIN, 1990

1.2.3.4 Misturas de Multicomponentes

Com o número e a complexidade das moléculas aumentando em uma da mistura multicomponente, a separação entre as linhas do ponto de bolha e as linhas do ponto de orvalho no diagrama de fase torna-se maiores e por conseqüência a dificuldade de explicá-los. Nas curvas da Figura 1.23 podem ser vistos que várias curvas que não têm continuidade, vários pontos críticos de pressão e temperatura, e as diferentes posições destes pontos.

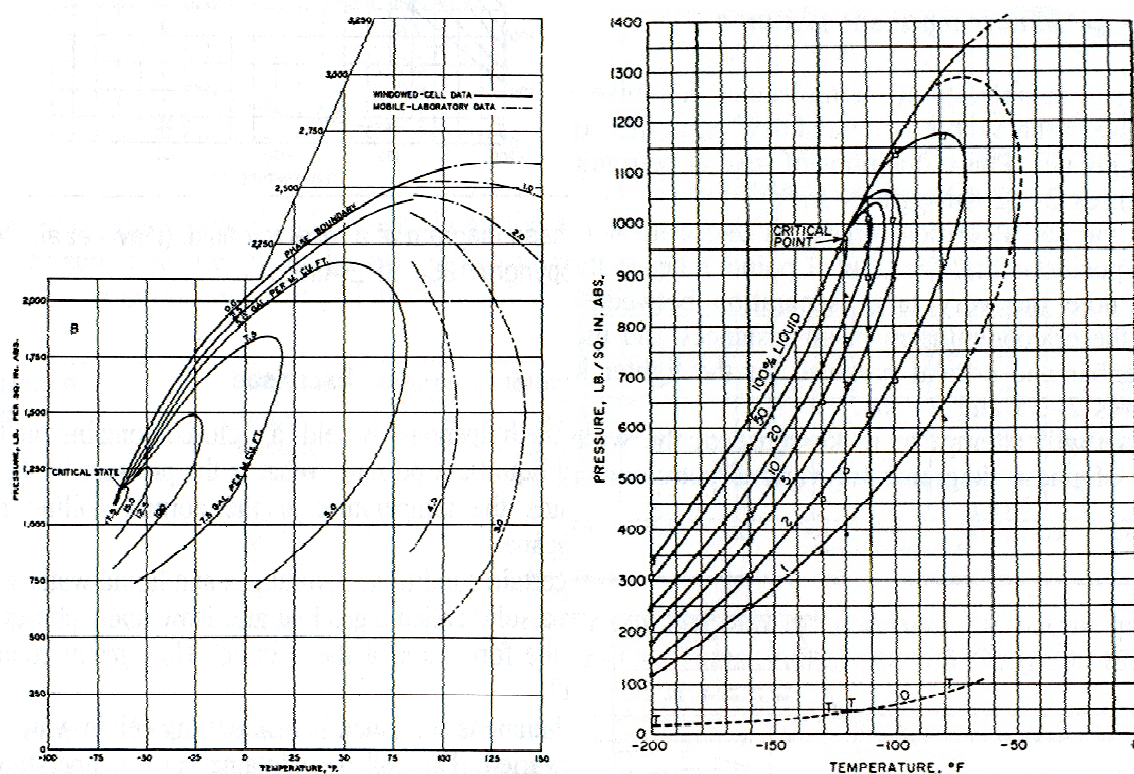


Figura 1.23 - Diagramas de fases para um fluido de reservatório

Fonte: MCCAIN, 1990

1.2.4 Processos de Destilação

A destilação é um método de separação antigo e extremamente estudado desde antes da Idade Média, porém eram rudimentares naquela época. O processo passou por grandes evoluções devido à necessidade e qualidade atualmente exigidas.

No caso da indústria do petróleo isto foi essencialmente exigido, pois os produtos e as propriedades do petróleo que eram desconhecidos, hoje são de extrema necessidade.

Pode-se citar os seguintes tipos de destilação:

- Destilação integral
- Destilação diferencial
- Destilação fracionada
- Destilação extrativa
- Destilação azeotrópica

Nos próximos tópicos serão vistos alguns tipos comuns de destilação.

1.2.4.1 Destilação Integral ou Flash

Acontece em apenas um estágio, um vapor e um líquido, e promove o contato íntimo entre o vapor com o líquido residual, de tal forma a existir um equilíbrio termodinâmico entre as fases. As fases líquida e vapor são constantemente retirados do equipamento, onde uma nova carga é introduzida continuamente (CALDAS, 2007).

Este tipo de destilação é a primeira fase que ocorre durante o fracionamento do petróleo (SILVESTRE, 2005). A Figura 1.24 mostra um exemplo deste tipo de destilação.

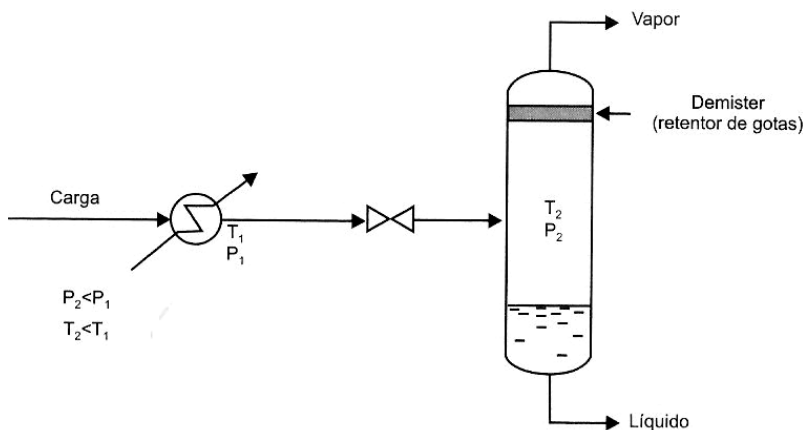


Figura 1.24 - Tambor separador de Flash

1.2.4.2 Destilação Diferencial ou em Batelada

É também conhecida como destilação simples e o vapor formado é removido, na forma de condensado, continuamente do sistema, permanecendo o líquido residual no balão (CALDAS, 2007). Uma carga de um líquido é colocada em um recipiente e aquecida. A carga entra em ebulição e vai aumentando sua temperatura continuamente. Os vapores formados, por serem mais voláteis, chegam ao condensador onde retornam à fase líquida, chamados de condensados, e coletados em um recipiente enquanto os menos voláteis permanecem no balão como resíduo, como mostrado na Figura 1.25.

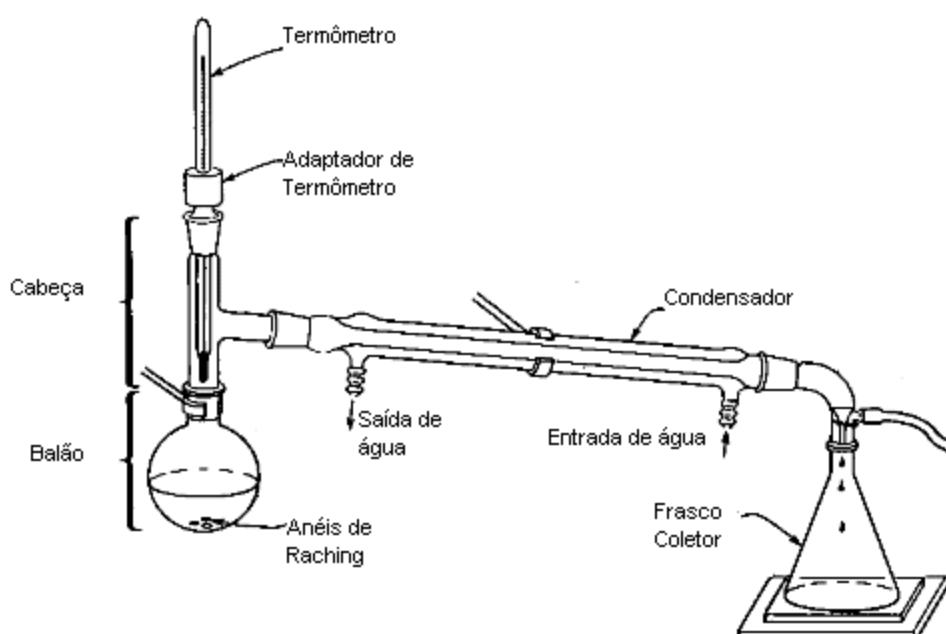


Figura 1.25 - Destilação em Batelada

As composições do destilado e do resíduo do destilado variam com o tempo, não estando em equilíbrio. Outros exemplos deste tipo de destilação são: destilação ASTM, teste de intemperismo do GLP e destilação por vapor d'água (CALDAS, 2007).

1.2.4.3 Destilação Fracionada

Neste processo de destilação, existe a possibilidade de obtenção de produtos mais ricos em determinados componentes, através de uma repetição de estágios, ditos de equilíbrio líquido-vapor. Nestes estágios, uma corrente de vapor encontra com uma corrente de líquido, trocando calor e massa. Em condições ideais, o vapor, à medida que percorre o equipamento, se enriquece em componentes mais voláteis, enquanto que os componentes pesados (menos voláteis) se encaminham para o líquido. Os produtos podem ser obtidos através de retiradas laterais, do topo e do fundo (CALDAS, 2007).

A Figura 1.26 mostra um exemplo da aparelhagem utilizada para esta destilação que é diferenciada em relação a de batelada pela coluna que é adicionada ao sistema. A Figura 1.27 apresenta os dois tipos de internos de colunas que podem ser utilizadas.

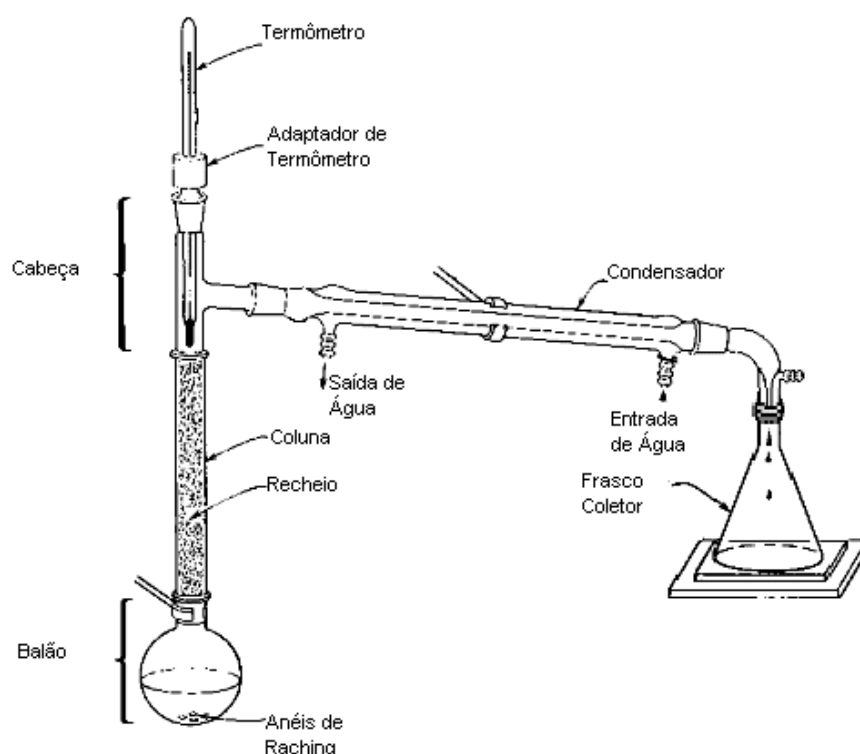


Figura 1.26 - Aparelhagem da destilação fracionada

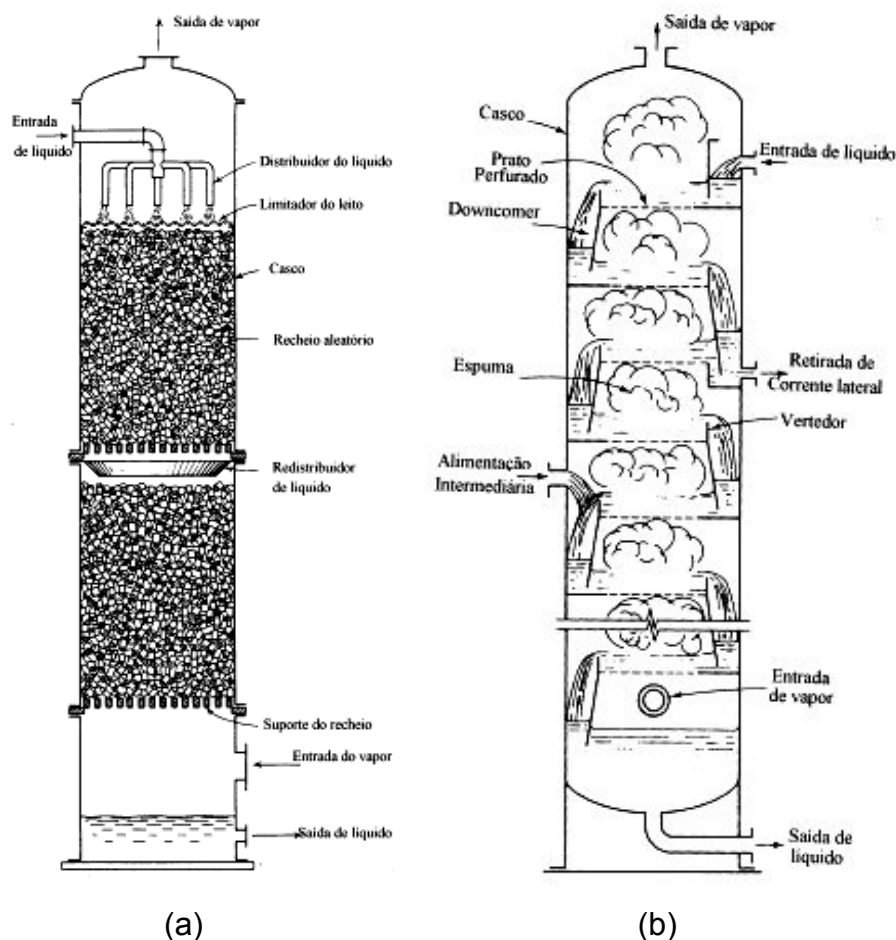


Figura 1.27 - Colunas de (a) recheio e (b) pratos

Essa condensação parcial dos componentes mais pesados e revaporação preferencial dos mais leves ocorrem nos estágios da seqüência, e então, quanto maior a pureza desejada dos produtos, maior o número de estágios será necessário e quanto mais condensado retorna para cada estágio, maior será o grau de separação, já que será maior o grau de enriquecimento do vapor no componente mais volátil (SILVESTRE, 2005). Esse retorno do condensado é conhecido como refluxo. Estas variáveis são consideradas importantes para se obter um maior grau de separação.

Os internos das colunas durante uma destilação influenciam em rendimento e perda ou não de massa. Este assunto será discutido no tópico adiante.

1.2.5 Colunas de Destilação

As colunas possuem dispositivos internos de separação que permitem a condensação parcial do vapor e revaporação e do líquido garantindo seus contatos. Os dois tipos de dispositivos internos mais comuns são os pratos (ou bandejas) e os recheios.

1.2.5.1 Pratos

Pratos ou bandejas são definidos por Silvestre (2005) como “chapas metálicas especiais, de forma circular, com uma área central perfurada para permitir a passagem de vapor”.

A transferência em um prato realiza-se através das gotas ou bolhas formadas pela passagem do vapor dentro da fase líquido. Este contato – borbulhamento – começa quando o líquido chega ao prato através de um “downcomer”, espécie de chapa ou tubo junto ao costado da coluna que leva o líquido de um prato superior para o inferior (CALDAS, 2007), ou seja, um canal de descida.

Ao chegar ao prato, o líquido encontra com o vapor que está passando através dos furos, válvulas ou borbulhadores existentes nas bandejas, formando assim uma espuma. Esta espuma percorre o prato, vertendo ao final deste em um novo “downcomer”. Neste “downcomer”, a espuma será desfeita e somente líquido desaerado será passado ao prato inferior. Acima da bandeja, a espuma coalesce em gotas, e o vapor, praticamente sem líquido, continua para o prato superior (CALDAS, 2007).

De acordo com o tipo de perfuração podem ser classificados como: borbulhadores, perfurados e valvulados. Nesta seção só será tratado de pratos com “downcomer”. Abaixo será explicado o funcionamento dos mais importantes.

1.2.5.1.1 Pratos com borbulhadores

Um prato com borbulhadores está esquematizado na Figura 1.28(a). Esse prato tem orifícios onde se erguem pequenas "chaminés" cobertas, cada uma, com um "capacete". A vista lateral de um borbulhador expandido em suas duas partes está esquematizada na figura 1.28(b), enquanto que no esquema da figura 1.28(c), vê-se a aparência do mesmo coberto. O capacete é montado de tal modo que existe um espaço entre a chaminé e o capacete de modo a permitir a passagem do vapor. O vapor ascende na chaminé e é dirigido para baixo, escapando pelos orifícios verticais do capacete; esse movimento faz com que o vapor entre em contato com o líquido que está represado no prato.

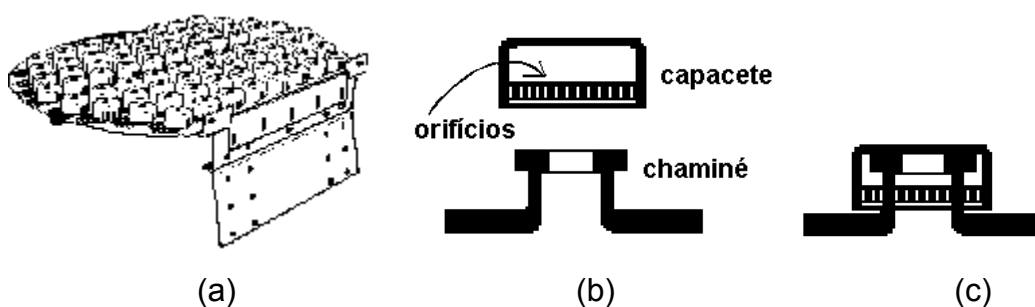


Figura 1.28 - (a) Prato com borbulhadores, (b) borbulhador expandido e (c) borbulhador fechado

Estes pratos vêm sendo substituídos devido ao seu preço e alta queda de pressão específica.

1.2.5.1.2 Pratos perfurados

Pratos perfurados são simplesmente placas metálicas com orifícios (Figura 1.29). O vapor passa por esses orifícios e borbulha no líquido que inunda o prato. O arranjo dos orifícios, seu número e tamanho são parâmetros de projeto.

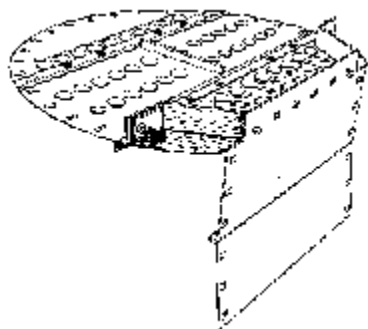


Figura 1.29 - Pratos perfurados

Este tipo de prato é um dos dispositivos mais baratos de contato, bem como apresenta uma baixa perda de carga.

1.2.5.1.3 Pratos valvulados

Nos pratos com válvulas (Figura 1.30(a)), os orifícios são cobertos com válvulas que são capacetes presos aos pratos por uma presilha dando-lhes, assim, mobilidade (Figura 1.30(b)). O fluxo de vapor levanta o capacete fazendo com que exista o contato vapor-líquido.

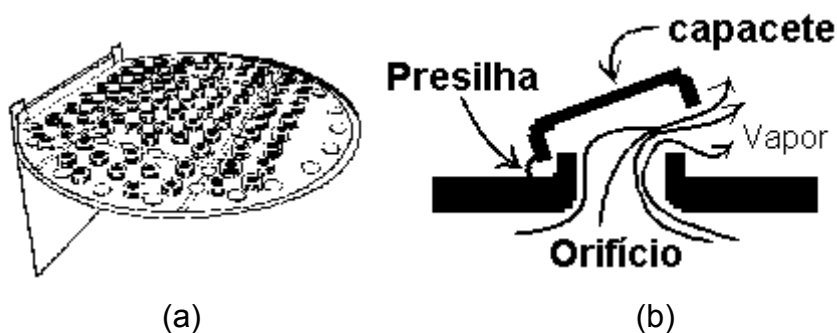


Figura 1.30 - (a) Prato com válvulas e (b) esquema da válvula

Estes pratos vêm ocupar uma faixa de aplicação mais ampla, com maior flexibilidade. Atualmente os pratos valvulados e perfurados são os mais utilizados na indústria de torres de pratos. Outros tipos são menos usados como os pratos sem “downcomer”, pratos com “downcomer” com borbulhadores e pratos perfurados com “downcomer”.

Pode-se concluir então que cada prato funciona como uma pequena coluna, logo, quanto mais pratos, mais eficiente é a separação durante a destilação porque aumenta o contato líquido-vapor.

1.2.5.2 Eficiência de uma coluna de destilação

Pode-se calcular a eficiência de uma coluna de destilação em relação ao número de pratos teóricos que a coluna possui, independente se possui recheios ou pratos, em refluxo total.

A equação para mínimos estágios foi desenvolvida por Fenske e Underwood (FENSKE, 1932) para sistemas nos quais a volatilidade relativa dos dois componentes seja basicamente constante, sob condições de refluxo total. Logo, este ensaio é realizado a pressão atmosférica, pois sob condições de vácuo não há uma mistura de dois solventes satisfatória para esta situação (ASTM D2892, 2003a). A seguir será apresentado de forma resumida o desenvolvimento formal para encontrar a equação de Fenske (Equação 1.28) para um sistema de dois componentes.

Na Figura 1.31 observa-se a secção transversal de uma coluna de pratos onde o estágio 0 será o balão com a mistura e o prato N o último estágio. A equação é desenvolvida a partir da equação (1.5), que pode ser colocada em função do número N de pratos da coluna (equação 1.14).

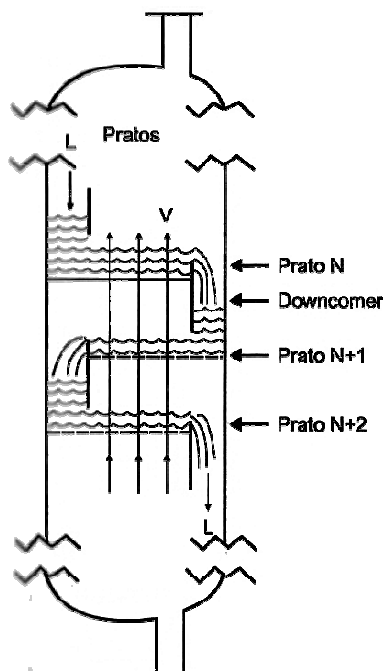


Figura 1.31 - Estrutura da coluna de pratos

Assim para o N-ésimo prato,

$$\left(\frac{y_B}{y_A}\right)_N = \alpha \left(\frac{x_B}{x_A}\right)_N \quad (1.14)$$

onde y_N de um componente é definido como a soma de x_{N+1} , que é o líquido que refluxou, com x_c , que é o líquido retirado como destilado,

$$y_{N_A} = x_{N+1_A} + x_{c_A} \quad (1.15)$$

$$y_{N_B} = x_{N+1_B} + x_{c_B} \quad (1.16)$$

Admitindo um refluxo total, os valores de x_{c_A} e x_{c_B} são iguais a zero e dividindo a equação (1.15) pela (1.16)

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_N = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1} \quad (1.17)$$

Igualando as equações (1.14) com a (1.17) obteremos a equação

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1} = \alpha \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_N \quad (1.18)$$

Logo, com as equações (1.14) e (1.17) pode-se deduzir a fórmula para nenhum estágio, ou seja, o fundo do balão representado pelo estágio 0, N=0.

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_0 = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1 \quad (1.19)$$

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_0 = \alpha \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0 \quad (1.20)$$

Para o primeiro estágio, N=1.

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1 = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_2 \quad (1.21)$$

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1 = \alpha \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_1 \quad (1.22)$$

Substituindo a equação (1.19) e depois a (1.20) na equação (1.22)

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1 = \alpha \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_0$$

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1 = \alpha^2 \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0 \quad (1.23)$$

Para o segundo estágio, N=2.

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_3 \quad (1.24)$$

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \alpha \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_2 \quad (1.25)$$

Substituindo a equação (1.21) e fazendo as considerações da (1.23) na equação (1.25)

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \alpha \left(\frac{y_A}{y_B}\right)_1$$

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_2 = \alpha^3 \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0$$

Continuando este raciocínio até o nível N tem-se a equação geral abaixo

$$\left(\frac{y_A}{y_B}\right)_N = \alpha^{N+1} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0 \quad (1.26)$$

Como considera-se refluxo total, pode-se substituir a equação (1.17) na anterior

$$\left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1} = \alpha^{N+1} \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0 \quad (1.27)$$

Aplicando o logaritmo para determinar o valor de n,

$$\log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1} = \log \alpha^{N+1} + \log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0$$

$$-(N+1) \log \alpha = \log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0 - \log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1}$$

$$(N+1) = \frac{\log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1} - \log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0}{\log \alpha}$$

$$N = \frac{\log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_{N+1} - \log \left(\frac{x_A}{x_B}\right)_0}{\log \alpha} - 1$$

sendo $x_B = 1 - x_A$ então

$$N = \frac{\log\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right)_{N+1} - \log\left(\frac{x_A}{1-x_A}\right)_0}{\log \alpha} - 1 \quad (1.28)$$

Que é a equação dada pela ASTM D 2892 onde N é o número de pratos teóricos da coluna, α é a volatilidade relativa de A por B, $x_{A,N}$ é a fração molar de A no líquido destilado e $x_{A,0}$ é a fração molar de A no líquido do frasco de destilação.

A aplicação desta equação permite a determinação experimental da eficiência da coluna expressa pelo número de pratos teóricos. Para tal utiliza-se uma mistura binária de volatilidade relativa α conhecida e opera-se a coluna com refluxo total. Atingidas as condições estacionárias, retiram-se e analisam-se as amostras do condensado e do líquido do balão de destilação.

Conclui-se então que a eficiência de uma coluna é o poder de separação da mesma (OLIVEIRA, 2006). Um prato teórico é definido pela norma ASTM D 2892 (2003) como sendo “a secção de uma coluna requerida para conseguir o equilíbrio termodinâmico entre o líquido e o vapor”.

A eficiência de uma coluna de recheios depende tanto da altura quanto do recheio e de sua estrutura interna, sendo freqüentemente expressa em termos de altura equivalente por prato teórico (HEPT do inglês height equivalent plate theoretical). No caso de pratos reais, a eficiência é expressa como porcentagem de um prato teórico que é conseguida em um prato real (OLIVEIRA, 2006; ASTM D 2892, 2003).

1.2.5.3 Recheios

No caso de colunas com recheios, a fase líquida é dispersa no topo através da ação de um distribuidor de líquido, escoando na forma de um filme líquido na superfície dos elementos que compõem o recheio. A secção transversal da coluna é completamente ocupada por estes elementos, formando um leito poroso através do qual o líquido e o gás escoam de forma oposta. O contato líquido-gás é feito de maneira contínua (CALDAS, 2007). Os recheios mais utilizados são: recheios

randômicos e estruturados, onde se pode ver claramente sua diferença pela Figura 1.32.

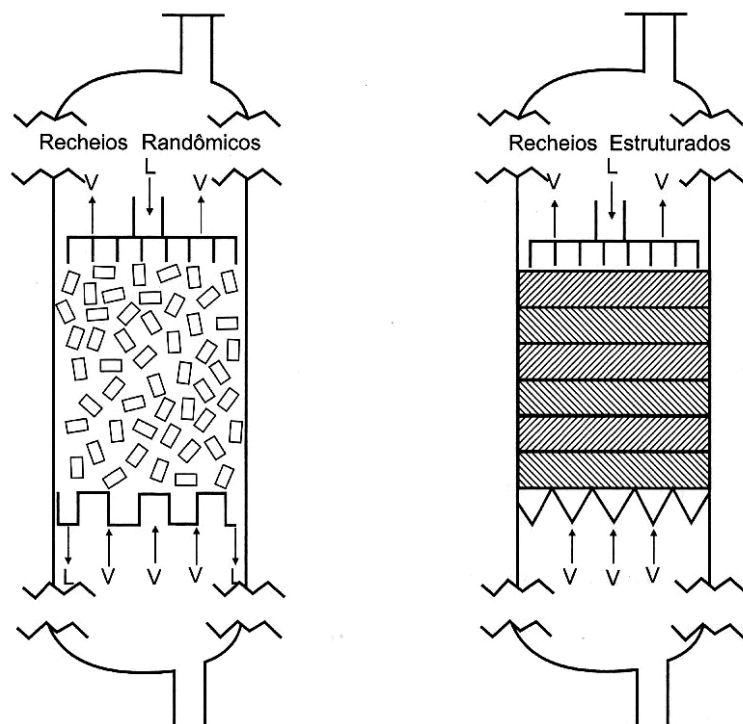


Figura 1.32 - Estrutura da coluna de recheios randômicos e estruturados

1.2.5.3.1 Recheios Estruturados

São todos aqueles que podem ser colocados na coluna de uma forma ordenada ou arrumada, podendo ser divididos em: tradicionais e de alta eficiência cujas diferenças são que os de alta eficiência se caracterizam por baixíssima perda de carga e uma elevada transferência de massa (CALDAS, 2007).

Alguns exemplos dos tradicionais são anéis de “rashing” maiores e grade “glitsch”, arrumados na torre de forma organizada como mostrado na Figura 1.33.

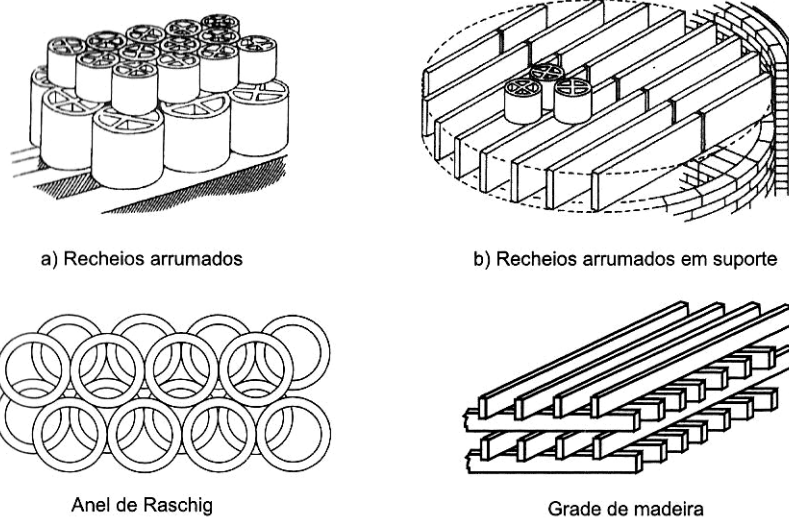


Figura 1.33 - Recheios estruturados tradicionais e anéis particionados arrumados

Alguns exemplos de recheios de alta eficiência são montzpak, flexipac e gempak, neo-ploss, York-twist, hyperfil e, em especial o goodloe que foi o utilizado neste trabalho, mostrado na Figura 1.34.



Figura 1.34 - Recheio GoodLoe

1.2.5.3.2 Recheios Randômicos

São aqueles que são colocados de forma aleatória na coluna sem se preocupar com a organização. Alguns exemplos são: anéis de rashing, selas de berl, selas intalox e super intalox, anel pallHY-PAK (Norton), Anel Ballast e Flexing (Koch-Glisch), IMTP (Norton), Vasvade Mini-Ring (Koch-Glisch). A Figura 1.35 apresenta alguns tipos de recheios randômicos.

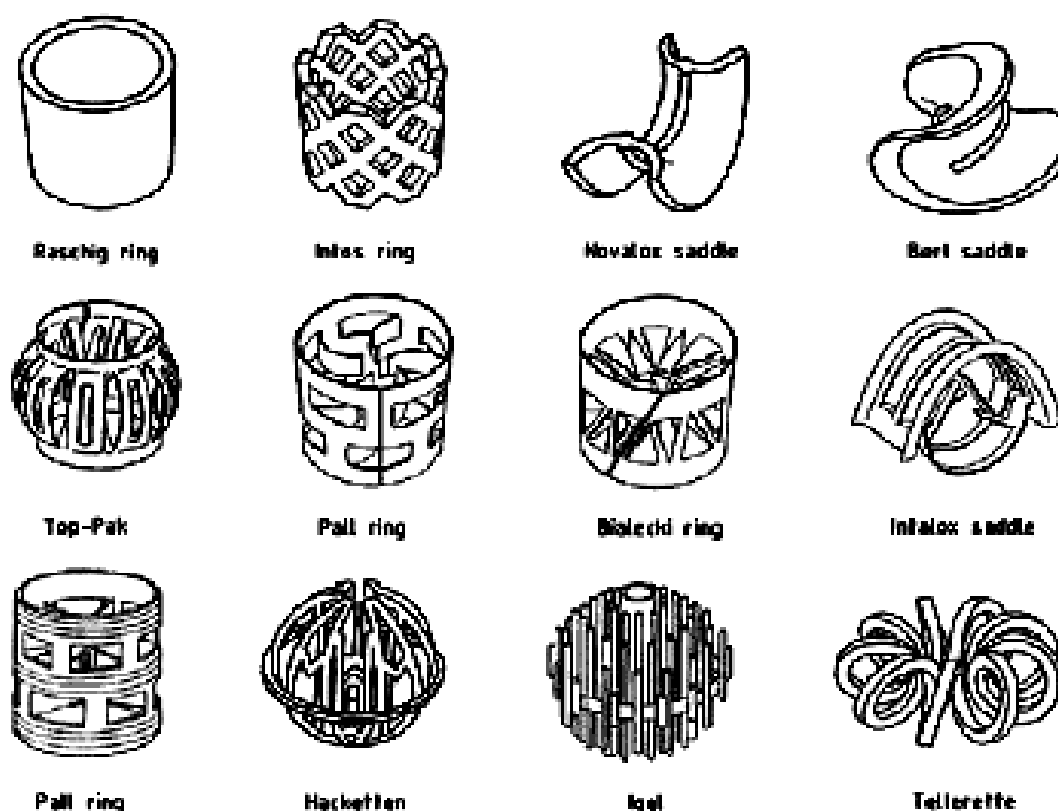


Figura 1.35 - Alguns recheios randômicos cerâmicos, metálicos e plásticos

1.2.5.3 Recheios versus Pratos

O objetivo principal das colunas de fracionamento eficazes é reduzir a proporção das frações intermediárias a um mínimo. Os fatores que influenciam a separação de misturas em frações bem definidas são o isolamento térmico, razão de refluxo, recheio e o tempo de destilação (OLIVEIRA, 2006).

Algumas vantagens entre colunas de recheio frente as de pratos são as seguintes:

- o recheio provê contato líquido-vapor mais eficiente do que os pratos;
- a eficiência da separação é maior para mesma altura de coluna;
- colunas de recheio são mais baixas do que as de pratos.

Em compensação as perdas de carga nas colunas de recheio são, em sua maioria, maiores do que as observadas em colunas de pratos. Isto acontece devido as colunas com recheio serem mais preenchidas internamente que as colunas de pratos tendendo, assim, a perda de mais carga ao longo da mesma. Logo, a escolha do

interno da coluna influencia o rendimento e qualidade do produto, mas depende, principalmente, qual será a utilidade da coluna destilação.

1.3 Curva PEV

1.3.1 Definição

A destilação do petróleo não gera produtos puros e sim misturas de hidrocarbonetos que são chamadas de frações. Certas quantidades das frações são retiradas em determinadas faixas de temperatura, que quando construída uma curva (porcentagem em massa x temperatura ou porcentagem em volume x temperatura), produz a curva PEV que é obtida em uma coluna com determinados pratos teóricos e razão de refluxo.

Ou seja, a curva PEV é o gráfico das temperaturas de destilação pela porcentagem em massa ou em volume do destilado retirado naquela faixa de temperatura. Através desta curva analisa-se o rendimento, a qualidade e qual a aplicação que terá este determinado petróleo.

A curva PEV é definida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) na Portaria Nº 206, de 29 de agosto de 2000, Item II do Artigo 2 (ANP, 2000).

II. Análise de Pontos de Ebulição Verdadeiros - PEV: Técnica laboratorial especificada nas normas ASTM D2892 e ASTM D5236, que fornece as frações evaporadas de um dado tipo de petróleo em função da temperatura.

A norma ASTM D2892 descreve o procedimento para a destilação de petróleo cru até a temperatura final de corte de 400°C AET (Atmospheric Equivalent Temperature - Temperatura Equivalente Atmosférica) utilizando pressões atmosférica e reduzidas. Este método de ensaio emprega uma coluna de fracionamento com uma eficiência de 14 a 18 pratos teóricos, operando com uma razão de refluxo de 5:1. O método detalha os procedimentos para a produção de gás liquefeito, frações destiladas e

resíduo de qualidade padronizada. Destas frações além de poderem ser obtidos dados analíticos, a determinação de seus rendimentos das frações, tanto em massa quanto em volume, permitem a construção da curva PEV (ASTM D2892, 2003).

A norma ASTM D5236 descreve o procedimento de destilação de misturas de hidrocarbonetos pesados, tendo pontos iniciais de ebulição superiores a 150°C, tais como petróleos crus pesados, destilados de petróleo, resíduos e misturas sintéticas. Este método utiliza um aparelho de destilação direta sob condições de vácuo com remoção total dos produtos (ASTM D5236, 2003).

É recomendado que até o ponto de corte de 400°C seja utilizado o método ASTM D2892 e para seu resíduo seja utilizado o ASTM D5236.

1.3.2 Importância da Curva PEV

A curva PEV destaca-se entre as análises de caracterização do petróleo, devido à sua aplicação nas mais diversas áreas desta indústria, entre elas: a exploração e produção, a logística, o refino, o abastecimento e a pesquisa e desenvolvimento.

Na Exploração e Produção, os dados da curva PEV são utilizados principalmente para ajudar a definir o tipo de petróleo e quais os seus similares no mercado para que seja determinado seu preço de referência. Isto pode ser encontrado no Decreto Nº 2.705/98, Capítulo IV, Artigo 7º, Parágrafo 6º (ANP, 1998).

§ 6º. Com uma antecedência mínima de vinte dias da data de início da produção de cada campo e com base nos resultados de análises físico-químicas do petróleo a ser produzido, realizadas segundo normas aceitas internacionalmente e por sua conta e risco, o concessionário indicará até quatro tipos de petróleo cotados no mercado internacional com características físico-químicas similares e competitividade equivalente às daquele a ser produzido, bem como fornecerá à ANP as informações técnicas que sirvam para determinar o tipo e a qualidade do mesmo, inclusive através do preenchimento de formulário específico fornecido pela Agência.

É de extrema importância a definição do tipo de petróleo, pois os valores pagos pelos *royalties*¹ e participações especiais são calculados a partir dos preços de referência, como estipulado pelo Decreto N° 2.705/98, Capítulo VI, Artigo 12° (ANP, 1998).

Art. 12. O valor dos royalties, devidos a cada mês em relação a cada campo, será determinado multiplicando-se o equivalente a dez por cento do volume total da produção de petróleo e gás natural do campo durante esse mês pelos seus respectivos preços de referência, definidos na forma do Capítulo IV deste Decreto.

A periodicidade das curvas de pontos de ebulição verdadeiros nos poços de petróleo é definida no Artigo 4°, Parágrafos 1° e 2°, da Portaria N° 206, de 29 de agosto de 2000 (ANP, 2000).

§ 1°. Até o último dia útil de fevereiro de cada ano os concessionários dos contratos de concessão listados no Anexo III desta Portaria deverão atualizar junto à ANP as informações referentes à composição de cada tipo de corrente de petróleo nacional, ao seu grau API, ao seu teor de enxofre e, caso qualquer corrente tenha apresentado variação de mais ou menos 1 (um) grau API, o concessionário deverá atualizar também a sua curva Pontos de Ebulição Verdadeiros - PEV;

§ 2°. A curva Pontos de Ebulição Verdadeiros – PEV, o grau API, o teor de enxofre e a composição da corrente de petróleo nacional deverão ser revistos sempre que houver cessação de contrato de concessão ou alteração na composição dos membros de um consórcio envolvendo qualquer dos contratos de concessão listados no Anexo III desta Portaria, a critério da ANP.

O tipo de petróleo também é importantíssimo para a Logística, pois as diversas refinarias presentes no País são projetadas com unidades de processamento destinadas a refinar um determinado tipo de petróleo. Logo é necessário conhecer a composição do petróleo a destilar, pois as variações acentuadas de alguns

¹ Constituem as compensações financeiras pagas, mensalmente, pelos concessionários durante exploração e produção de petróleo ou gás natural, com relação a cada campo distribuídas entre os Estados, Municípios, Comando da Marinha e Ministério da Ciência e Tecnologia, nos termos descritos nos Artigos 47 a 49 da Lei N°9.478/97 e do Capítulo VI do Decreto N° 2.705/98 (ANP, 1997; ANP, 1998)

parâmetros físico-químicos das frações poderão acarretar distúrbios no funcionamento destas unidades. A especificação técnica dos tipos de petróleos nacionais e suas principais características estão no Anexo III da Portaria Nº 206, de 29 de agosto de 2000.

Outro ponto a ser ressaltado na Logística é a distribuição dos derivados de petróleo, pois, através da PEV, os laboratórios avaliam o que pode ser obtido de derivados. Então, o petróleo é destinado a uma determinada região de acordo com a necessidade dos derivados.

No Refino, após a definição do tipo de petróleo a ser processado pela refinaria, a curva PEV é utilizada no abastecimento para ajustar as operações das unidades de destilação conforme os cortes fornecidos, bem como na definição de pesquisas e desenvolvimentos de novas unidades de destilação para melhorar a qualidade dos processos.

1.3.3 Princípio do método ASTM D 2892

O ensaio ASTM D 2892 começa pela remoção da parte leve do petróleo, dos hidrocarbonetos mais leves que o butano, chamada de desbutanização mantendo-se a temperatura do condensador a -20°C , retirando-se os leves em um trap resfriado com gelo seco, que são quantificados e analisados por cromatografia gasosa. Depois começa a etapa da destilação operando em razões de refluxo razoavelmente elevadas (5:1), onde se ajusta uma faixa de temperatura e retiram-se os destilados nestas faixas até 200°C no destilado. Para aumentar mais a temperatura, utiliza-se pressões sub-atmosférica para evitar o craqueamento. Todas as frações são quantificadas e analisadas, montando ao final da destilação a curva PEV com os dados obtidos; lembrando que, caso sejam necessárias pressões reduzidas os resultados das temperaturas são corrigidos para equivalentes a pressão atmosférica.

1.3.4 Análise da Curva PEV

Através da curva PEV sabe-se a quantidade de cada destilado do petróleo e a temperatura de ebulição. Como as temperaturas dos destilados do petróleo são conhecidas (Tabela 1.4), prevê-se qual a utilidade do petróleo e junto com outros parâmetros físico-químicos, o seu valor. Por exemplo, tem-se uma grande quantidade do destilado retirado na temperatura entre -1 e 200°C, logo este petróleo será utilizado, em grande parte, para produção de gasolina.

Tabela 1.4 - Destilado e suas faixas de temperatura

<i>Destilado</i>	<i>Hidrocarbonetos contidos</i>	<i>Faixa de Temperatura</i>	
		<i>(°C)</i>	<i>(°F)</i>
Gás	C ₂ -C ₄	-90 a 1	-130 a 30
Gasolina	C ₄ -C ₁₁	-1 a 200	30-390
Nafta	C ₄ -C ₁₁	-1 a 205	30-400
Combustível de Aviação	C ₉ -C ₁₄	150-255	300-490
Querosene	C ₁₁ -C ₁₄	205-255	400-490
Diesel	C ₁₁ -C ₁₆	205-290	400-550
Óleo Combustível Leve	C ₁₄ -C ₁₈	255-315	490-600
Óleo Combustível Pesado	C ₁₈ -C ₂₈	315-425	600-800
Graxa	C ₁₈ -C ₃₆	315-500	600-930
Óleo lubrificante	>C ₂₅	>400	>750
Óleo Combustível de vácuo	C ₂₈ -C ₅₅	425-600	800-1100
Resíduo	>C ₅₅	>600	>1100

Fonte: RIAZI, 2005

Na Figura 1.36 observa-se para um determinado óleo cru a quantidade de cada fração retirada em função da percentagem em volume, a temperatura de cada corte e quantidade de carbonos.

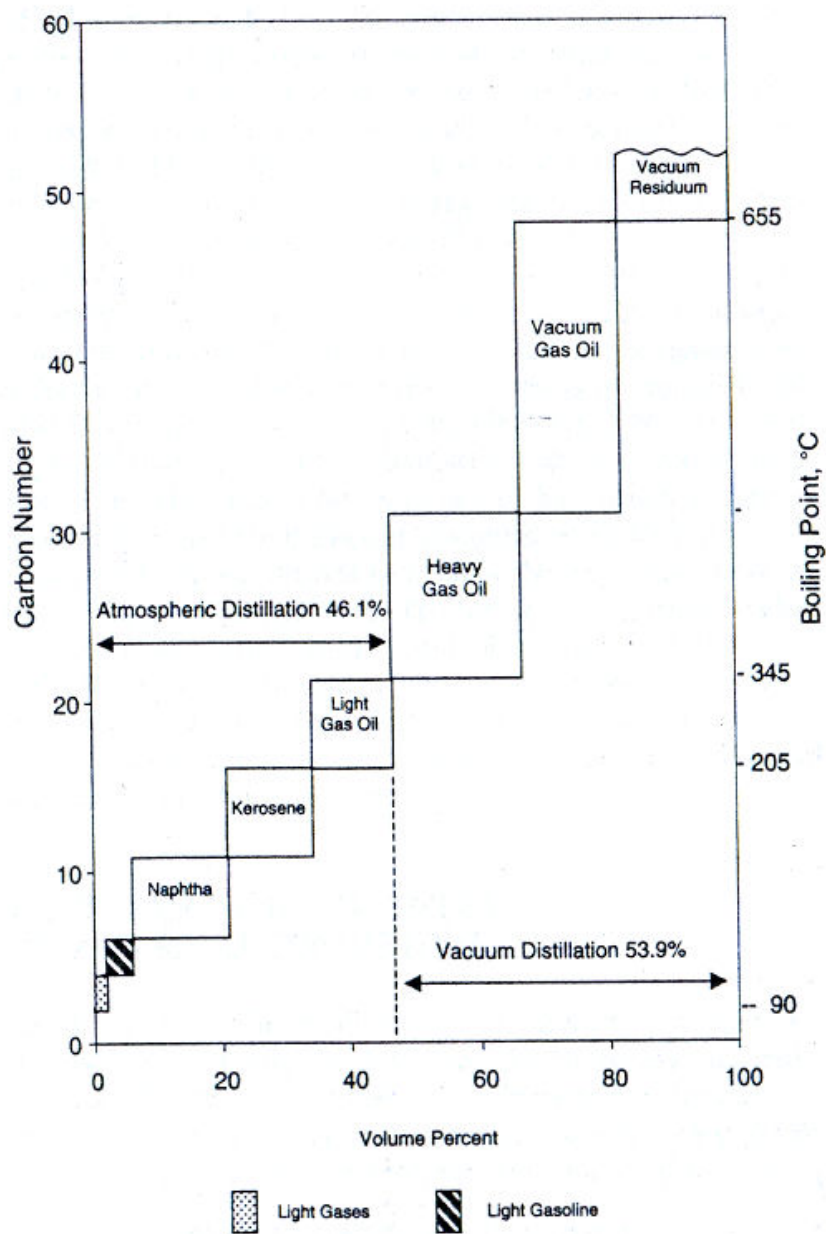


Figura 1.36 - Volume percentual por quantidade de carbonos

Fonte: RAIZI, 2005

A Figura 1.37 mostra a curva PEV para um determinado óleo cru onde utilizou-se os dois métodos de destilação.

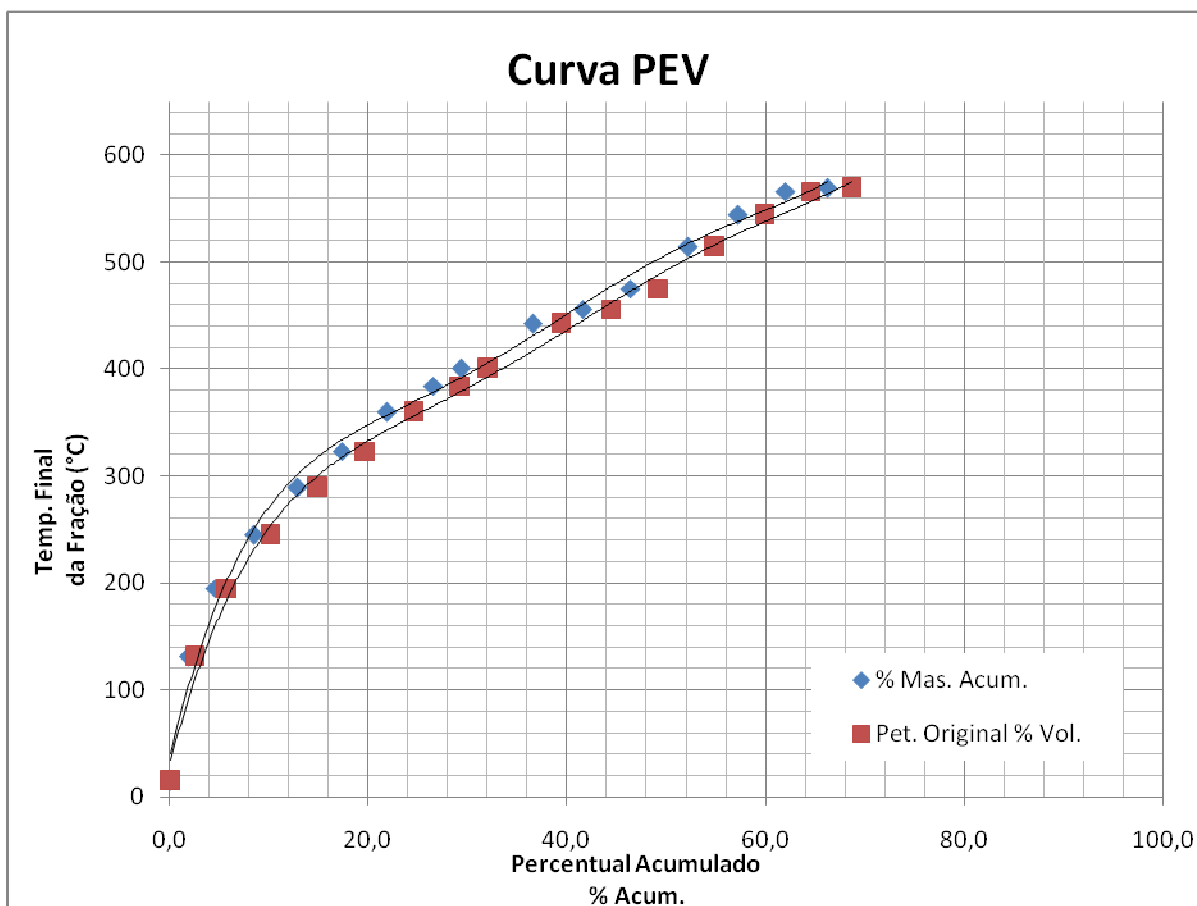


Figura 1.37 - Curva PEV do petróleo A

Na curva PEV é possível também retirar dados de acordo com sua inclinação. Se a curva for mais inclinada horizontalmente ela terá uma quantidade maior de um determinado produto para um intervalo menor de temperatura e se ela for mais inclinada verticalmente ela terá menos produto para aquela faixa de temperatura. Por exemplo, na Figura 1.37 o petróleo A possui uma maior quantidade de produtos na faixa de temperatura entre 300-400°C que na faixa entre 0-300°C, logo possui uma quantidade maior de óleo combustível que nafta, querosene ou diesel. Várias comparações também podem ser feitas entre petróleos diferentes (A e B), Figuras 1.37 e 1.38, que apresentam características diferentes e, então, provavelmente serão utilizados para diferentes fins.

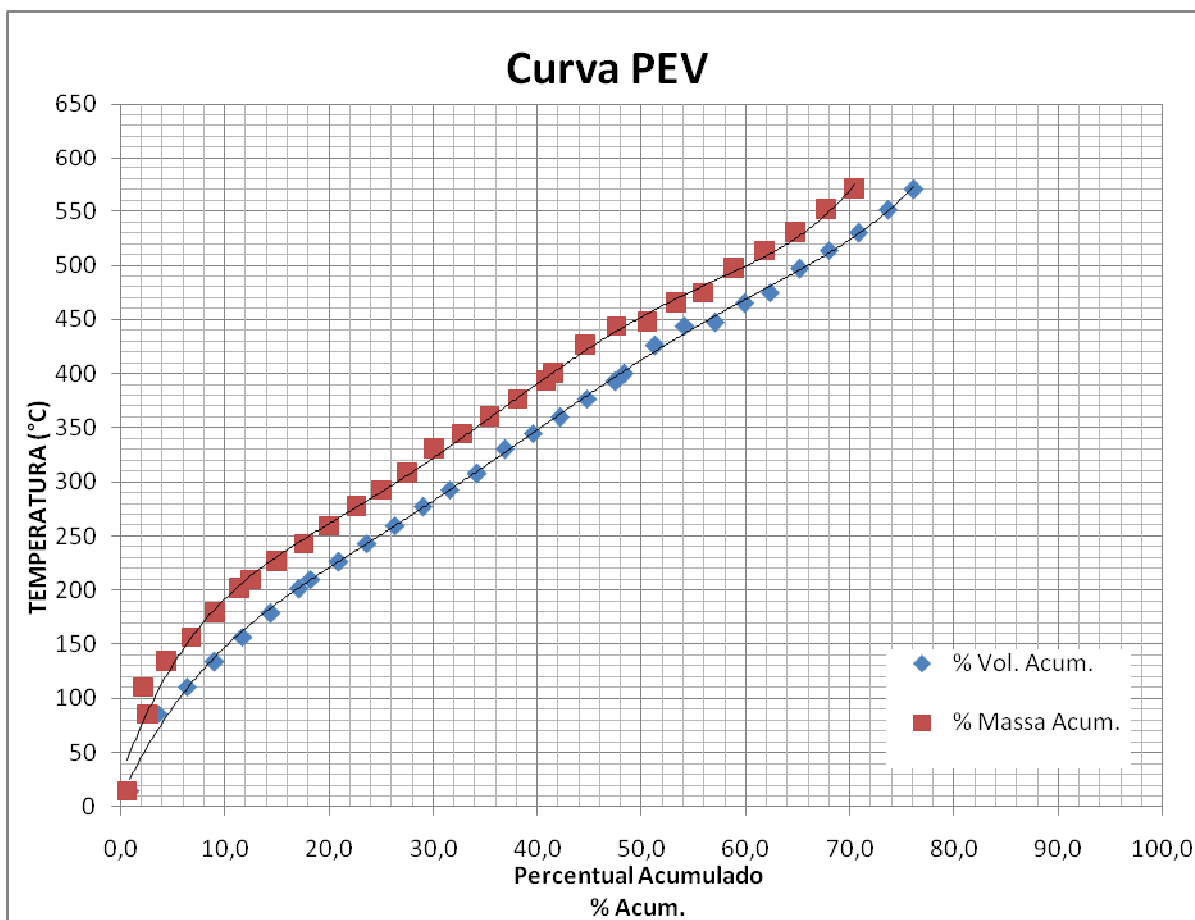


Figura 1.38 - Curva PEV do petróleo B

Na seção 1.3.5 serão listados os principais compostos retirados do petróleo e algumas de suas utilidades, que para o petróleo depende dos componentes que ele possui em maior quantidade.

1.3.5 Detalhes dos Produtos e das frações do petróleo

As informações abaixo são as definições e utilidades fornecidas pela ANP e Petrobras (ANP, 2007; PETROBRAS, 2007).

1.3.5.1 Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

É conhecido popularmente como gás de cozinha e é obtido a partir das frações mais leves do petróleo ou das mais pesadas do gás natural. É inodoro, contudo,

adicionam-se compostos odorantes a base de enxofre (segurança em caso de vazamentos). Sua maior aplicação é na cocção dos alimentos; também é utilizado em empilhadeiras, soldagem, esterilização industrial, teste de fogões, maçaricos e outras aplicações industriais.

1.3.5.2 Gasolina

É um combustível energético para motores de combustão interna com ignição por centelha. Composto de frações líquidas leves, voláteis, inflamáveis, tóxicas, límpida e isenta de material em suspensão e com odor forte característico. Em adição pode conter oxigenados e aditivos que lhe confere determinadas características específicas.

1.3.5.3 Combustíveis de aviação

Empregado nos aviões com motores tipo pistão. Possui elevado índice de octano (80 a 145) e ponto de congelamento igual a -60°C .

1.3.5.4 Nafta

A nafta petroquímica é produzida através da destilação atmosférica do petróleo. É um derivado de petróleo utilizado principalmente como matéria-prima da indústria petroquímica (“nafta petroquímica” ou “nafta não-energética”) na produção de eteno e propeno, além de outras frações líquidas, como benzeno, tolueno e xileno. A nafta energética é utilizada para geração de gás de síntese através de um processo industrial (reformação com vapor d'água). Este gás é utilizado na produção do gás canalizado doméstico.

1.3.5.5 Querosene

O querosene possui diversas características específicas como uma ampla curva de destilação, conferindo a este um excelente poder de solvência e uma taxa de evaporação lenta, além de um ponto de fulgor que oferece relativa segurança ao manuseio.

Ele é um produto intermediário entre a gasolina e o óleo diesel, obtido por destilação fracionada do óleo cru. É utilizado para iluminação em lâmpões e lamparinas; combustível para aquecimento doméstico em regiões frias; veículo para aplicação de inseticidas; solventes para produção de asfaltos diluídos para pavimentação; desengordurante de peles e couros; líquido de limpeza; combustível para turbinas de avião a jato.

1.3.5.6 Diesel

É a fração do petróleo composta principalmente por hidrocarbonetos alifáticos. O óleo diesel é ligeiramente mais denso do que o querosene e é usado como combustível em motores de combustão interna, nos quais a ignição ocorre pelo aumento de temperatura ao invés de faíscação e combustível para motores marítimos.

1.3.5.7 Óleos Combustíveis ou Gasóleo

Pode ser definido como uma mistura de óleos residuais cujo principal componente é o resíduo de destilados a vácuo, e que pode conter óleos destilados que atuam como redutores da viscosidade.

A composição final do combustível é muito complexa possuindo hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos bem como teores de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais superiores a qualquer outro derivado.

Utilização:

- Equipamentos para geração de calor (fornos e caldeiras)
- Trabalho a partir de uma fonte térmica (turbinas e geradores)

1.3.5.8 Graxa

Lubrificante fluido espessado por adição de outros agentes, formando uma consistência de um gel. Tem a mesma função do óleo lubrificante, mas com consistência semi-sólida para reduzir a tendência do lubrificante fluir ou vaziar.

1.3.5.9 Óleo Lubrificante

A principal função do lubrificante é a formação de uma película que impede o contato direto entre duas superfícies que se movem relativamente entre si. Com isso o atrito é reduzido a níveis mínimos quando comparado ao contato direto, exigindo uma menor força e evitando o desgaste dos corpos. As outras funções são a proteção contra corrosão, o auxílio a vedação, a transferência de calor e a retirada de produtos indesejáveis o sistema. Este componente é retirado em frações acima de 400°C.

1.3.5.10 Resíduo

a) Asfalto: mistura de hidrocarbonetos obtidos como resíduo da destilação de óleo bruto, conhecido como betume asfáltico ou asfalto do petróleo; dividido em cimento asfáltico (asfalto para pavimentação) e asfalto diluído em petróleo (asfalto industrial).

b) Coque de Petróleo: produto sólido, negro e brilhante, resultante do processo de craqueamento de resíduos pesados (coqueamento), essencialmente constituído de carbono (90 a 95%) e que queima sem deixar cinzas. Utilizado na fabricação de coque calcinado, pela indústria do alumínio e na fabricação de eletrodos, na produção de coque siderúrgico, em mistura com carvão mineral, na fabricação de carboneto de cálcio e carboneto de silício, em metalúrgica como redutor.

1.3.6 Outras Curvas de Destilação

As curvas ASTM D 86 e D 1160 são obtidas a partir de destilações que são realizadas sem colunas de fracionamento, onde o pouco refluxo existente ocorre por conta das perdas de calor no equipamento; nota-se um grau de fracionamento grosseiro comparado ao obtido pela curva de destilação PEV. Em contrapartida, o método ASTM, como também é chamado os ensaios D 86 e D 1160, é um procedimento simples, que requer pequenas quantidades de amostra e muito menos tempo de execução do que o da PEV (NETO, 2006).

No levantamento da curva de destilação ASTM, registra-se progressivamente o volume de destilado, sob a forma de condensado acumulado, bem como a temperatura correspondente. As curvas de destilação ASTM possuem abscissa correspondente a porcentagem evaporada (em volume para D 86 e D 1160, e em massa para a Destilação Simulada) que é a soma de recuperado, denominação dada a condensados, e incondensáveis, denominação dada ao resíduo ou perda, e a ordenada referente a temperatura para qual ocorreu a vaporização (NETO, 2006).

Estas curvas ASTM são utilizadas para verificar a qualidade dos cortes da curva PEV através de uma comparação.

1.3.6.1 O método ASTM D 86

É um método básico para determinar as temperaturas de ebulição de produtos de petróleo através de uma simples destilação em batelada e é muito utilizada na indústria do petróleo (ASTM D 86, 2005). Este método é um dos mais simples e antigos métodos que mensuram e reportam os pontos de ebulição de frações de petróleo, principalmente em relação à destilação de combustíveis e solventes. Esta análise é conduzida a pressão atmosférica com 100mL de uma amostra e o resultado é o da curva de destilação, reportado com a temperatura de retirada de 5, 10, 20, 30, ..., 80, 90, 95 e 100% em volume vaporizado.

1.3.6.2 O método ASTM D 1160

Este método é usado para a determinação das características da destilação de produtos de petróleo e frações que se decompõe ao serem destiladas a pressão atmosférica (ASTM D 1160, 2006). É um método similar ao ASTM D 86, porém sob pressões sub-atmosféricas, e é o único padronizado para tal ensaio.

1.3.6.3 Destilação Simulada (SIMDIS)

É um método simples e conveniente que utiliza a cromatografia gasosa para construir a curva de destilação e tem alto grau de fracionamento devido à sua grande quantidade de pratos teóricos em sua coluna. É mais rápido e utiliza menos amostra que a destilação PEV, porém, assim como as ASTM D 86 e a ASTM D 1160, não produz frações para ser analisadas e sua metodologia não está amplamente difundida. Para este tipo de destilação existem vários métodos, nos quais cada um com uma utilidade diferente.

1.3.7 Qualidade dos cortes

A destilação, como já dito acima, pode ser avaliada de acordo com a qualidade das frações. Na curva PEV, a qualidade dos cortes estão bons quando dois cortes de destilado não possuem componentes comuns entre eles. Isso pode ser visto quando o ponto final de uma fração coincide com o ponto inicial da fração seguinte (Figura 1.39). Quando o ponto final de uma fração é inferior ao ponto inicial da fração seguinte, a separação não é boa (Figura 1.40).

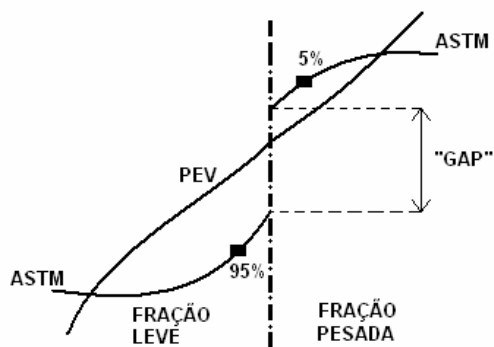


Figura 1.39 - Fracionamento perfeito

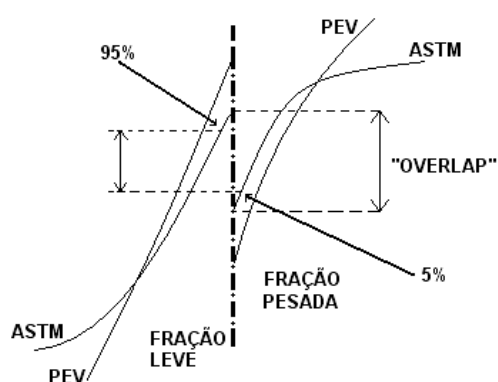


Figura 1.40 - Fracionamento imperfeito

Para a verificação do fracionamento da curva PEV, como já dito acima, utiliza-se duas curvas, a ASTM D 86 e a ASTM D 1160 que indicam que o fracionamento perfeito, o "GAP" (do inglês abertura) observado na curva, Figura 1.39, indica a ótima qualidade dos produtos. Enquanto que o "OVERLAP" (do inglês sobreposição) (Figura 1.40) indica quanto ruim é esta separação. Como os pontos iniciais e finais das curvas ASTM não possuem muita precisão, consideram-se os pontos 5% e 95% para se estimar a seletividade do fracionamento (SILVESTRE, 2005). Definido-se assim para dois cortes seguidos:

- "GAP" = temperatura 5% de produto pesado – temperatura 95% do produto leve > 0.
- "OVERLAP" = temperatura 5% de produto pesado – temperatura 95% do produto leve < 0.

Estes parâmetros são importantes para a otimização da unidade atmosférica. Outra forma de verificar se os cortes estão perfeitos é a comparação da curva PEV com a Destilação Simulada.

1.4 Quimiometria

1.4.1 Definição

Quimiometria é a área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos em projetos de origem química, para, dentre outros:

- Projetar, selecionar e otimizar processos químicos de medidas e experimentos,
- Obter a máxima informação química dos dados obtidos destas medidas e experimentos.

1.4.2 Quimiometria

O grande desenvolvimento industrial, nos últimos anos, tem gerado muito interesse em técnicas matemáticas e estatísticas para extrair informações qualitativas ou quantitativas e auxiliar na interpretação de grandes quantidades de dados produzidos, principalmente, por métodos instrumentais. A partir disso, assim como em outras áreas, o químico redescobriu a importância das técnicas estatísticas multivariadas como ferramenta para a solução de problemas cada vez mais complexos, surgindo assim a Quimiometria (TALHAVINI, 2003).

O potencial para a quimiometria é enorme, variando do físico-químico, tal como estudos cinéticos e do equilíbrio, ao químico orgânico como a otimização de uma reação, ao químico analítico, ao químico teórico, a maioria das áreas de cromatografia e de espectroscopia sobre aplicações tão variadas quanto o monitoramento ambiental, ciência forense, monitoramento de processos industriais, geoquímica, etc. O relacionamento da quimiometria às diferentes áreas é indicado na Figura 1.41 (BRERETON, 2003).

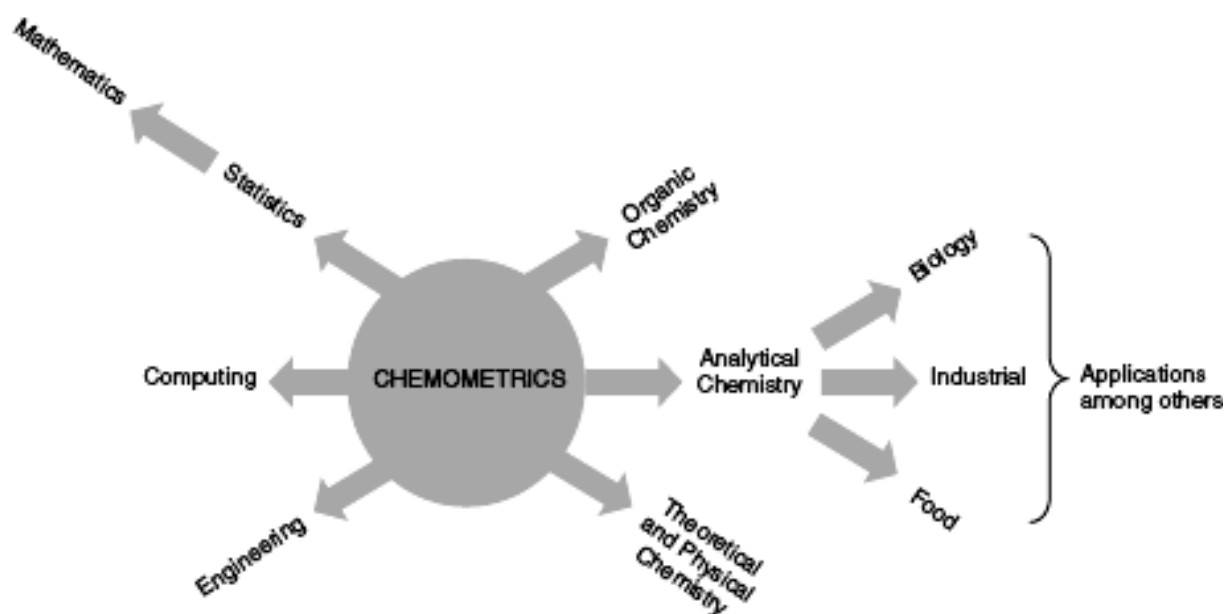


Figura 1.41 - Como a quimiometria se relaciona com as outras áreas

Fonte: BRERETON, 2003

O interesse principal da quimiometria é definido pela necessidade da análise de dados, projetar experimentos e interpretar resultados. Apesar dos químicos analíticos serem os principais usuários da quimiometria, ainda assim, muitos são confrontados com a pouca compreensão do fundo matemático e estatístico das técnicas quimiométricas (BRERETON, 2003). Entretanto, é importante compreender a metodologia utilizada, pois com este conhecimento será fácil a compreensão da parte matemática e estatística destes métodos.

Neste contexto, um destaque especial tem sido dado aos sistemas multivariados, nos quais um grande número de métodos e técnicas são utilizados com todas as variáveis simultaneamente, na interpretação teórica do conjunto de dados obtidos. Essas técnicas são apontadas, atualmente, como a melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema.

A análise multivariada pode seguir algumas etapas como: a preparação inicial dos dados, montagem da matriz, pré-processamento dos dados e seu tratamento.

A *preparação inicial dos dados* é o primeiro ponto crítico a ser observado em uma análise multivariada. O sucesso de um modelo e a sua estatística são extremamente dependentes da apropriada seleção e adequada expressão numérica das variáveis, além de um correto dimensionamento dos dados (DIAS, 2005).

Dados multivariados são convencionalmente organizados em matrizes através de vetores onde as linhas representam as amostras e as colunas às variáveis. Abaixo é representada uma matriz de dados X com n amostras e m observações.

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2m} \\ x_{31} & x_{32} & \cdots & x_{3m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix} \quad (1.29)$$

O *pré-processamento* é uma operação que, como o nome já indica, precede o processamento ou aplicação da ferramenta de análise. Esta etapa tem como objetivo a remoção ou redução das fontes de variações irrelevantes como, por exemplo, os erros sistemáticos e as diferenças de unidades (DIAS, 2005). Este pré-processamento pode ser feito através de um auto-escalamento,

$$Z = \frac{(x - \bar{x})}{s} \quad (1.30)$$

onde uma matriz auto-escaladas Z (isenta das variações irrelevantes) é obtida através da subtração da matriz original x e a matriz de médias \bar{x} (equação 1.31), seguida da divisão pela matriz de desvios-padrão s (raiz da equação 1.32) (DIAS, 2005).

A média é definida sendo

$$\bar{X}_j = \sum \frac{x_{ij}}{n} \quad (1.31)$$

e a variância (s^2) como

$$s_j^2 = \sum \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{(n-1)} \quad (1.32)$$

Outro pré-processamento que pode ser utilizado é o Peso de Fisher (equação 1.32) para a variável i e as classes q e r de i para as classes q e r , que é o desvio padrão elevado ao quadrado e mede o grau de dispersão dos dados numéricos em torno do valor médio. Logo o peso de Fisher seleciona as variáveis que são menos semelhantes entre as classes q e r .

$$\text{Peso de Fisher}_{q,r} = \frac{(\bar{x}_{i(q)} - \bar{x}_{i(r)})^2}{s_{i(q)}^2 - s_{i(r)}^2} \quad (1.31)$$

Outros métodos de pré-processamentos também podem ser utilizados, dependendo da situação.

Dentre várias técnicas de *tratamento de dados* multivariadas existentes, serão utilizados neste trabalho dois métodos de análise exploratória², a Análise das Componentes Principais (PCA) e a Análise de Cluster.

1.4.3 Análise das Componentes Principais (PCA)

1.4.3.1 Definição

A PCA (do inglês *Principal Components Analysis*) pode ser resumida como sendo uma transformação linear ortogonal de um espaço dimensional com m variáveis medidas para um espaço com i novas variáveis, podendo i ser igual ou menor que m . Como resultado desta transformação as novas variáveis obtidas são combinações lineares das variáveis medidas originais, independentes, e estão

² Tem como objetivo inicial fazer uma avaliação inicial dos dados para encontrar que tipo de informação é possível retirar deles, utilizam-se algoritmos que permitem a redução da dimensão dos dados ou organizá-los em uma estrutura que facilite a visualização de todo o conjunto (PEREIRA, 2007).

ordenadas em seqüência que vai daquela com maior explicação de variação dos dados (primeira componente principal) para aquela com menor explicação da variação dos dados (última componente principal). Isto cria a possibilidade de decomposição da matriz de dados em *estrutura* e *ruído*, ou em outras palavras, em variáveis significantes e não significantes, para a explicação da variação dos dados (MASSART, 1997 apud DIAS, 2005).

A análise dos componentes principais tem como objetivo:

- A redução do número de variáveis através da eliminação de variáveis pouco significativas,
- Fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados,
- Identificar as variáveis importantes no espaço das componentes principais.

1.4.3.2 Descrição Matemática da PCA

Para descrever matematicamente a análise das componentes principais vamos supor que n amostras tiveram seus espectros no infravermelho adquiridos em m comprimentos de onda, ou seja, n observações em m variáveis. Essas informações podem ser arranjadas na forma de uma matriz absorvância X de dimensões $n \times m$, que são as projeções das variáveis originais no novo espaço dimensional e E é a matriz dos resíduos ($n \times m$) que é a representação da parte da informação que pode ser descartada por ser ruído ou desnecessária para análise.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^t + \mathbf{E} \quad (1.34)$$

Onde (BRERETON, 2003),

- X é a matriz original de dados,
- T é a matriz dos escores (do inglês *scores*), que são as novas coordenadas das observações no novo espaço dimensional e tem tantas linhas como a matriz original de dados,

- P é a matriz dos pesos (do inglês *loadings*), que são as projeções das variáveis originais no novo espaço dimensional e tem tantas colunas como a matriz original de dados,
- O número de colunas da matriz T se iguala ao número de linhas na matriz P.

A representação a seguir, Figura 1.42, mostra a decomposição da matriz de dados em *estrutura* e *resíduo*.

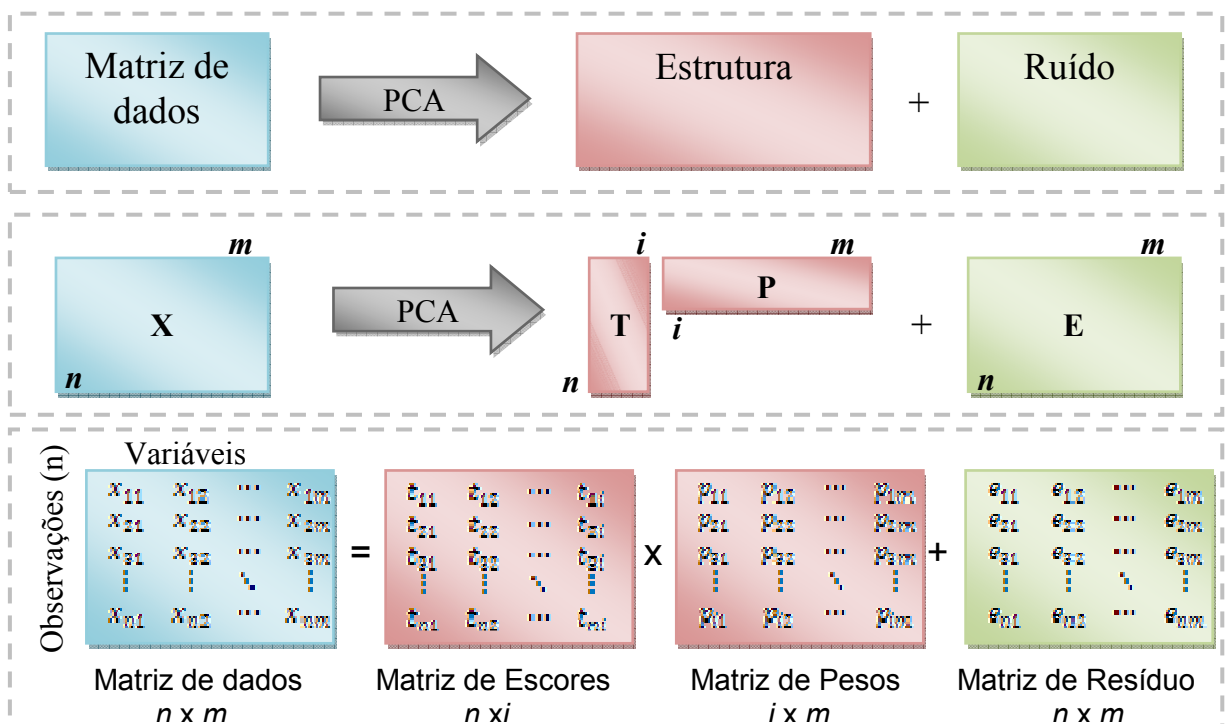


Figura 1.42 - Representação da matriz de dados X decomposta em um produto de matrizes.

Fonte: DIAS, 2005

Para exemplificar T_i e P_i , temos a Figura 1.43 que ilustra no plano bidimensional duas variáveis x_1 e x_2 . A Figura 1.43(a) mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da Figura 1.43(b). Os escores T_i são as projeções das amostras na direção da componente principal e os pesos P_i são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável (LAQQA, 2007).

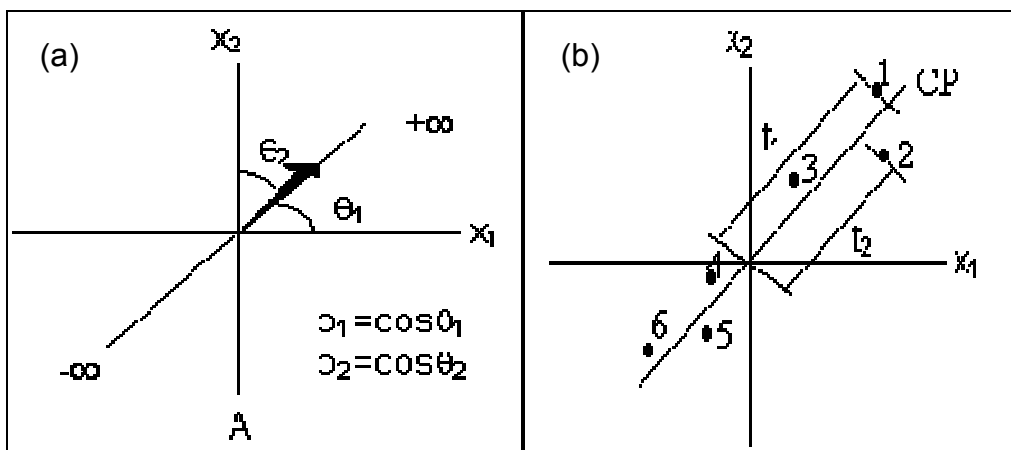


Figura 1.43 - Uma componente principal no caso de duas variáveis: (a) *loadings* são os ângulos do vetor direção; (b) *scores* são as projeções das amostras (1-6) na direção da componente principal. Note que os dados são centrados na média.

A partir dos dados originais, são determinadas as componentes principais que são combinações lineares das variáveis originais. Primeiro se determina a primeira componente principal, a PC1, que é a que encontra o maior sentido da distribuição dos dados, logo em seguida determina-se a segunda componente, a PC2, que encontra o maior sentido da distribuição dos dados em um eixo ortogonal à PC1 e assim por diante sempre a de maior sentido da distribuição dos dados sendo ortogonal as componentes anteriores (DIAS, 2005). O objetivo de componentes principais é explicar a quantidade máxima de variação com pouco número dos componentes. O número de PC's é igual ao número de variáveis originais, pois como as PC's compõem uma base de vetores linearmente independentes, o número máximo destes vetores é igual ao número de variáveis usadas na combinação.

1.4.3.3 A variância Explicada

Na PCA, um ponto importante para a obtenção de bons resultados é a decisão quanto ao último PC a ser utilizado na análise. A melhor e mais confiável forma de separar a informação útil do ruído é através da percentagem da variância explicada (DIAS, 2005). Deve se escolher a quantidade de PCs que seja suficiente para explicar a maior parte da descrição dos dados.

1.4.4 Análise de Cluster

1.4.4.1 Definição

A análise de cluster busca agrupar elementos de dados baseando-se na similaridade entre eles, ou seja, determinar os relacionamentos gerais entre os dados. Os grupos são determinados de forma a obter-se homogeneidade dentro dos grupos e heterogeneidade entre eles. Neste agrupamento, não há classes pré-definidas (DONI, 2004).

Tendo em vista a dificuldade de se examinar todas as combinações de grupos possíveis em um grande volume de dados, desenvolveram-se diversas técnicas capazes de auxiliar na formação dos agrupamentos (DONI, 2004).

1.4.4.2 Similaridade

A primeira etapa é a determinação da similaridade entre um conjunto de objetos (BRERETON, 2003). A Tabela 1.5 possui cinco medidas para seis objetos, que é um exemplo de dados para análise de cluster.

Tabela 1.5- Exemplo de Análise de Cluster

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
1	0,9	0,5	0,2	1,6	1,5
2	0,3	0,2	0,6	0,7	0,1
3	0,7	0,2	0,1	0,9	0,1
4	0,1	0,4	1,1	1,3	0,2
5	1,0	0,7	2,0	2,2	0,4
6	0,3	0,1	0,3	0,3	0,1

Fonte: BRERETON, 2003

A maioria dos métodos de análise de cluster requer uma medida de similaridade entre os elementos a serem agrupados, normalmente expressa como uma função distância ou métrica.

Se x , y e z são objetos, a distância entre esses objetos pode ser descrita como d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} satisfazem (KOWALSKI, 1983):

$$* d_{xy} > 0 \text{ para } x \neq y$$

$$* d_{xy} = 0 \text{ para } x = y$$

$$* d_{xy} = d_{yx}$$

$$* d_{xy} \leq d_{xz} + d_{zy}$$

Algumas formas de se determinar a similaridade entre os objetos serão descritas na seção abaixo.

1.4.4.3 Funções de Similaridade

É a segunda etapa desta técnica onde se define a métrica ou distância estatística que será utilizada para se estabelecer o quão os grupos são similares entre si.

1.4.4.3.1 Coeficiente de Correlação

Ele mede o grau de relacionamento linear entre dois dados sobre uma escala absoluta $[-1,+1]$. Quanto mais elevados os valores de correlação, mais próximos a $+1$, mais as amostras terão características similares. A correlação é calculada através da divisão de valor da covariância pelo produto dos desvios padrões dentre dois dados, equação 1.35.

$$r_{xy} = \frac{C_{xy}}{s_x \cdot s_y} \quad (1.35)$$

Sendo que a correlação de uma mesma variável é igual a $+1$.

$$r_{xx} = \frac{c_{xx}}{s_x \cdot s_x} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(x_i - \bar{x})}{s_x^2} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{s_x^2} = \frac{s_x^2}{s_x^2} = +1 \quad (1.36)$$

A matriz de correlação para o exemplo dado acima estão na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 - Matriz de Correlação

	1	2	3	4	5	6
1	1,000					
2	-0,041	1,000				
3	0,503	0,490	1,000			
4	-0,018	0,925	0,257	1,000		
5	-0,078	0,999	0,452	0,927	1,000	
6	0,264	0,900	0,799	0,724	0,883	1,000

Fonte: BRERETON, 2003

Quanto mais elevado o coeficiente de correlação maior a similaridade entre os objetos, que pode ser observado entre os objetos 2 e 5.

1.4.4.3.2 Distância Euclidiana

A distância euclidiana entre dois amostras $x = [x_1, x_2, \dots, x_p]$ e $y = [y_1, y_2, \dots, y_p]$ é definida por:

$$d_{xy} = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_p - y_p)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2} \quad (1.37)$$

É a medida de distância mais comum, é simplesmente a distância geométrica em um espaço multidimensional.

Considerando-se elementos como pontos no plano (espaço euclidiano), a distância entre os elementos $x = (1,2)$ e $y = (3,4)$ é dada por (DONI, 2004):

$$d_{xy} = \sqrt{(3 - 1)^2 + (4 - 2)^2} = \sqrt{8} = 2,83$$

Pela análise da equação (1.37) podemos ver que quanto mais próximas são as amostras, menor será a distância euclidiana entre elas, por este motivo a distância euclidiana é também chamada de medida de dissimilaridade.

A distância euclidiana é adequada para o tratamento de dados cujos elementos tendem a se agrupar próximos à média ou apresentam comportamento semelhante, quanto à forma da função de distribuição de probabilidades e valores de variância (SANTOS, 2004).

1.4.4.3.3 Distância Euclidiana Quadrática

A distância euclidiana quadrática é definida pela expressão:

$$d_{xy} = (x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_p - y_p)^2 = \sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2 \quad (1.38)$$

Considerando-se os mesmos pontos x e y do exemplo anterior, observa-se a intensificação da distância (DONI, 2004):

$$d_{xy} = (3 - 1)^2 + (4 - 2)^2 = 8$$

É utilizada com a mesma finalidade da anterior, porém, fornece um valor maior aos objetos que estão mais distantes.

1.4.4.3.4 Distância de Manhattan

A distância de Manhattan é definida pela expressão:

$$d_{xy} = |x_1 - y_1| + |x_2 - y_2| + \dots + |x_p - y_p| = \sum_{i=1}^p |x_i - y_i| \quad (1.39)$$

É a diferença média entre dimensões, também é dita como uma distância de blocos (Figura 1.44b) ou uma distância euclidiana simplificada. Esta distância é a soma dos deslocamentos na vertical e horizontal, e impossível percorrer um caminho andando na diagonal.

Em muitos casos, a distância de Manhattan apresenta resultados similares ao da distância Euclidiana apesar de ser ligeiramente diferente, a diferença entre estas distâncias é ilustrada na Figura 1.44. Entretanto, nessa medida, o efeito de uma grande diferença entre uma das dimensões de um elemento é minimizado, já que a mesma não é elevada ao quadrado.

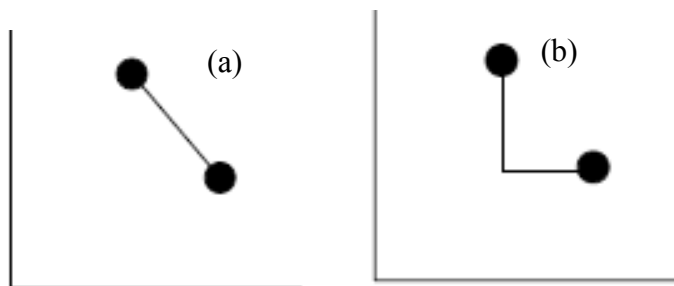


Figura 1.44 - Diferenças entre as distâncias Euclidiana (a) e Manhattan (b).

Empregando-se os pontos do exemplo dado anteriormente, temos (DONI, 2004):

$$d_{xy} = |3 - 1|^2 + |4 - 2|^2 = |2| + |2| = 4$$

Obtendo assim uma distância maior que a euclidiana e menor que a euclidiana quadrática. Então, a escolha da função de similaridade depende dos dados que estão sendo utilizados.

1.4.4.4 O Agrupamento

E finalmente, na etapa seguinte deve-se ligar os objetos. A aproximação mais comum é chamada agrupamento onde os objetos são conectados gradualmente em grupos, sendo que qualquer medida de similaridade pode ser usada na primeira etapa (BRERETON, 2003). Para fazer este agrupamento segue-se as 3 etapas a seguir:

1. Procura-se nos dados originais os dois objetos mais similares (mais próximos). De acordo com a Tabela 1.7 os objetos mais próximos são o 2 e o 5, que tem um coeficiente de correlação de 0,999;
2. Em seguida, forma-se um grupo com estes dois elementos mais similares. Agora tem-se 4 objetos originais e um grupo constituído pelos objetos 2 e 5, contando um total de 5 novos grupos;
3. O próximo passo é recalcular os valores numéricos da similaridade entre o novo grupo e os demais objetos. Há três maneiras principais de se fazer isto: (a) Busca do vizinho mais próximo. A similaridade entre o novo grupo e os objetos restantes é dada pela similaridade mais elevada dos objetos originais com o objeto mencionado, por exemplo, o objeto 6 têm um coeficiente de correlação 0,900 com o objeto 2 e 0,883 com o objeto 5, logo o novo coeficiente de correlação dos objetos combinados 2 e 5 com o objeto 6 é 0,900; (b) Busca do vizinho mais distante. Este é o oposto ao vizinho mais próximo sendo que a similaridade mais baixa é utilizada, 0,883 no caso; (c) Busca pelo valor médio. A similaridade média é utilizada, 0,892 neste caso.

As etapas seguintes consistem em agrupar os dados como descrito acima, até que todos os objetos se juntem em um grande grupo. Um exemplo do que é descrito acima está na Tabela 1.7 (BRERETON, 2003).

Tabela 1.7 - Análise de Cluster (vizinho mais próximo) usando coeficientes de correlação de similaridade dos dados da Tabela 1.5

	1	2	3	4	5	6
1	1,000					
2	-0,041	1,000				
3	0,503	0,490	1,000			
4	-0,018	0,925	0,257	1,000		
5	-0,078	0,999	0,452	0,927	1,000	
6	0,264	0,900	0,799	0,724	0,883	1,000

	1	2&5	3	4	6
1	1,000				
2&5	-0,041	1,000			
3	0,503	0,490	1,000		
4	-0,018	0,927	0,257	1,000	
6	0,264	0,900	0,799	0,724	1,000

	1	2&5&4	3	6
1	1,000			
2&5&4	-0,018	1,000		
3	0,503	0,490	1,000	
6	0,264	0,900	0,799	1,000

	1	2&5&4&6	3
1	1,000		
2&5&4&6	0,264	1,000	
3	0,503	0,799	1,000

	1	2&5&4&6&3
1	1,000	
2&5&4&6&3	0,503	1,000

Fonte: BRERETON, 2003

O cálculo que está ilustrado na tabela 1.7, usando o vizinho mais próximo, foi feito com os objetos mais similares em cada etapa indicada em negrito, e as novas medidas recalculadas indicadas com sombreamento. Neste caso particular, todos os objetos pertenceram no final ao mesmo conjunto, embora o objeto 1 e possivelmente o 3 não tenham muita similaridade com o grupo principal (BRERETON, 2003).

1.4.4.5 Dendograma

Normalmente a Análise de Cluster é representada por um diagrama chamado de dendograma ou diagrama de árvore, este diagrama para o exemplo acima está representado na Figura 1.45.

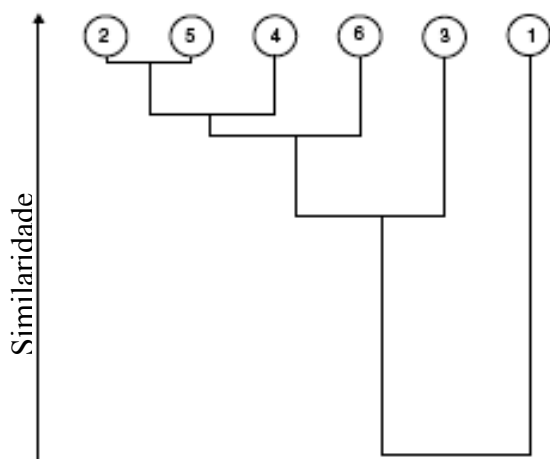


Figura 1.45 - Dendograma para o exemplo de Análise de Cluster

No dendograma os objetos são organizados em uma fileira, concordando com a análise dos objetos mais próximos feita na tabela 1.7. Na figura 1.45 a linha central vertical representa a medida de similaridade em que cada objeto sucessivamente junta a um grupo. Pode-se ver que o objeto 1 é muito diferente do outro grupo. Para uma aproximação boa, deve-se executar diversos métodos diferentes da análise do conjunto e comparar os resultados. Se os conjuntos similares forem obtidos, pode-se confiar nos resultados (BRERETON, 2003).

1.4.5 Programas Utilizados

No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados o MINITAB® Release 14 (2004) para fazer o PCA e a Análise de Cluster e o MS Excel versão 2007 para o cálculo de desvios, variâncias e Peso de Fisher, e outras ferramentas básicas matemáticas e estatísticas.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é implantar e otimizar um sistema de destilação atmosférica de petróleos no LabPetro da UFES, além de caracterizar as frações obtidas.

1.5.2 Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos deste trabalho destacam-se:

- Instalar uma unidade de destilação manual, onde seja possível o desenvolvimento do projeto;
- Otimizar a unidade para destilações atmosféricas;
- Caracterizar as frações obtidas por infravermelho e ensaios físico-químicos;
- Realizar estudos utilizando métodos quimiométricos de frações.

Capítulo 2 - METODOLOGIA

2.1 Montagem da Aparelhagem

Para se realizar a destilação de petróleo pelo método ASTM D 2892 (2003) as aparelhagens utilizadas estão conformes os requisitos especificados abaixo:

2.1.1 A Pressão atmosférica

- *Frasco ou Balão de Destilação* - O frasco de destilação tem capacidade de 5 L e possui um braço lateral que foi usado para posicionar um termopar. Este termopar foi utilizado para medir a temperatura dentro do balão e ficando o sensor a cerca de 5 mm do fundo do frasco para assegurar sua imersão no líquido até o fim da destilação. Foram usados anéis de raschig para garantir a plena ebulição.
- *Sistema de Aquecimento* - O aquecimento do frasco foi feito de modo a manter uma plena ebulição em taxa constante em todos os níveis de pressão. Para isso foi utilizada uma manta de aquecimento elétrica cobrindo a metade inferior do frasco com a quantidade que entra de calor ajustada manualmente no controlador de temperatura (DIGIMEC SHMB). A metade superior do frasco foi coberta com uma manta para evitar perdas desnecessárias de calor da superfície superior, ou mesmo ser aquecida, com controle feito por intermédio de um variador de voltagem.
- *Coluna de Fracionamento* - A coluna de fracionamento contém recheio particulado tipo GoodLoe e possui um diâmetro interno de 33 mm e altura de 500 mm. A coluna de fracionamento compreende-se de uma coluna de vidro integral sendo totalmente encerrada em uma camisa de vácuo altamente refletiva. A coluna foi envolvida com uma fita de tecido de vidro que possui a função de sistema de isolamento de calor e se necessário aquecimento da coluna. Para verificar isto, a camisa de vácuo contém um termopar preso à parede externa da camisa de vidro em um nível logo abaixo do divisor de refluxo.

- *Extrator* - Divisor de refluxo com condensador. Um divisor de refluxo foi localizado acima da coluna e é capaz de dividir o condensado entre a coluna e a linha de extração com uma taxa de refluxo de 5:1.
- *Captorees frios (traps)* - Dois captorees eficientes, de igual capacidade, resfriados por uma mistura de gelo seco e álcool foram conectados em série à linha de ventilação do condensador do extrator para a retirada dos gases condensáveis. Para destilação a baixa pressão, um captor resfriado a gelo seco é utilizado para proteger a bomba e o sensor de vácuo dos vapores. a densidade dos leves foram pré-estabelecidas por cromatografia gasosa.
- *Coletor de Gás (bags)* - Balão plástico vazio de tamanho adequado para coletar o gás não condensado que é conectado à saída do captor frio. Cada amostra de gás obtida é analisada por cromatografia gasosa e as *bag's* pesadas.
- *Coletor de Fração* - Esta parte do aparelho permite coletar o destilado sem interrupção durante a retirada do produto do receptáculo, sob pressão atmosférica ou reduzida.
- *Receptáculos de Produto* - Os receptáculos possuem tamanhos adequados à quantidade do petróleo cru a ser destilado; pode ser um frasco ou um balão, onde a fração será pesada e sua massa determinada.

É possível ainda, ser colocado um condensador entre o extrator e o coletor de fração para que haja menos perda de frações leves.

2.1.2 Destilação sob Pressão Reduzida

Além da aparelhagem listada acima, a destilação sob pressão reduzida inclui:

- *Bomba de Vácuo* - Uma bomba (Bomba BOC EDWARDS RV8) foi empregada para manter a operação a pressão uniforme em todos os níveis de pressão sendo

capaz de diminuir da pressão atmosférica até a pressão de 2mmHg em menos de 30 segundos de modo a evitar perturbação no sistema durante a retirada das frações.

- *Medidor de Pressões* – O medidor de pressões (MKS Type 627B Absolute Pressure Transducer) ao sistema está localizado próximo a cabeça divisora de refluxo, na saída de ventilação do extrator. O medidor é protegido de vapores condensáveis, especialmente vapor d'água, por um captor frio mantido com banho de gelo seco e álcool. O medidor de pressões utilizado, foi calibrado e enquadra-se nas exatidões estabelecidas pela norma ASTM D 2892 conforme disposto na Tabela 2.1. Este medidor é controlado por um controlador de pressão modelo MKS Type 651C Pressure Controller.

Tabela 2.1 - Exatidões estabelecidas pela norma

Pressão de Destilação		Exatidão	
kPa	mmHg	kPa	mmHg
100-13,3	760 a 100	0,13	1,0
13,3-1,33	99 a 10	0,013	0,1
1,33-0,266	9 a 2	0,006	0,06

- *Regulador de Pressão* - O regulador (MKS Type 253B Throttling Valve) mantém a pressão no sistema essencialmente constante em todas as pressões de operação. A regulação automática é conseguida por um dispositivo que purga ar na linha de bombeamento perto da bomba, quando necessário.

2.1.3 Aparelho de Sensor e de Registro

- *Sensor de Temperatura* (Termopar IOPE 86795) - Os sistemas de medição de temperatura, já calibrados, seguiram os seguintes requisitos: a ponta do sensor de temperatura está localizada acima do recheio e muito próxima do divisor de refluxo, mas sem estar em contato com o refluxo líquido; a temperatura de vapor foi medida por um aparelho com precisão de 0,5°C e medida com uma resolução de 0,1°C; a

temperatura líquida é medida por um aparelho com precisão de $1,0^{\circ}\text{C}$ e medida com uma resolução de $0,5^{\circ}\text{C}$.

A aparelhagem descrita acima é mostrada no esquema das Figuras 2.1 e 2.2.

MONTAGEM DO SISTEMA PARA DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA

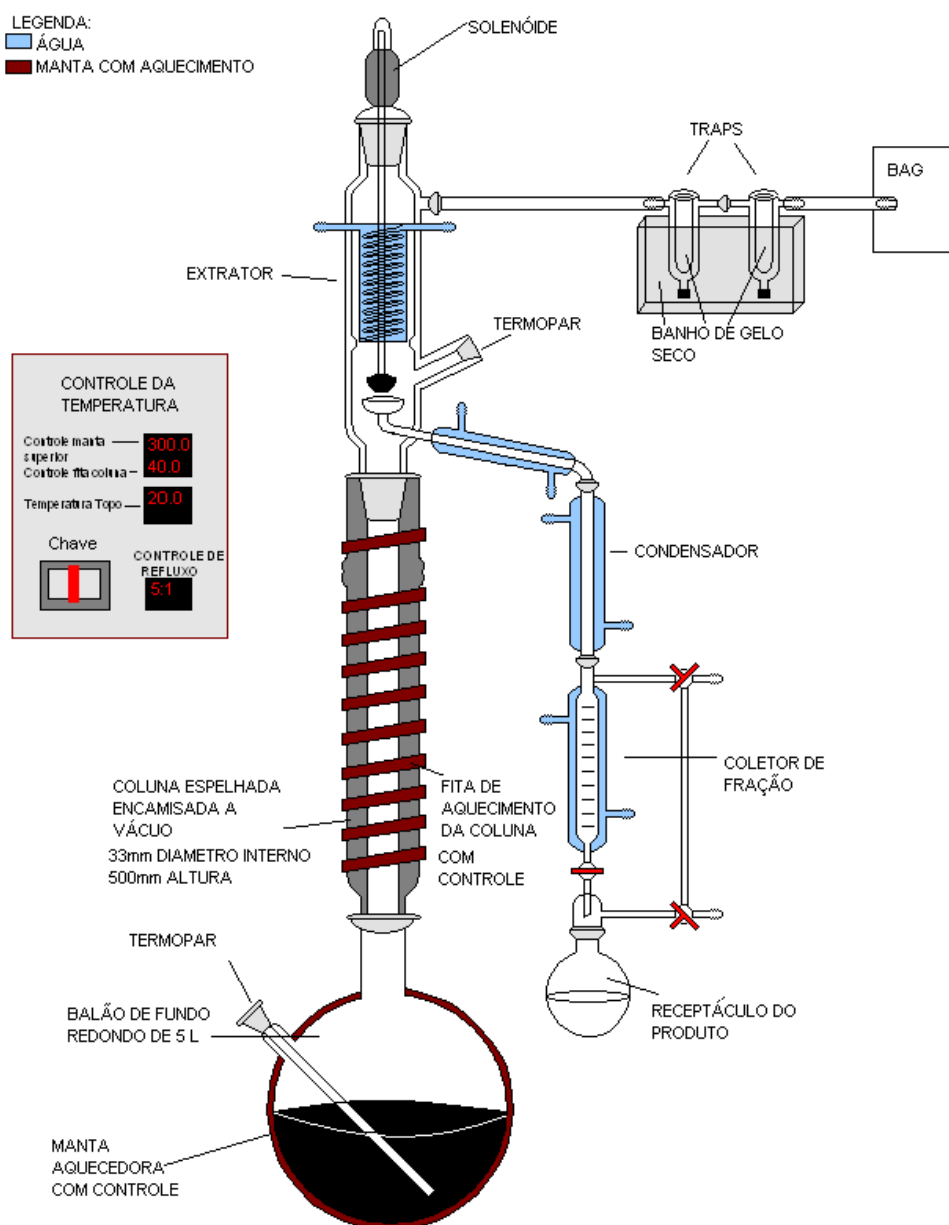


Figura 2.1 - Sistema de destilação atmosférica

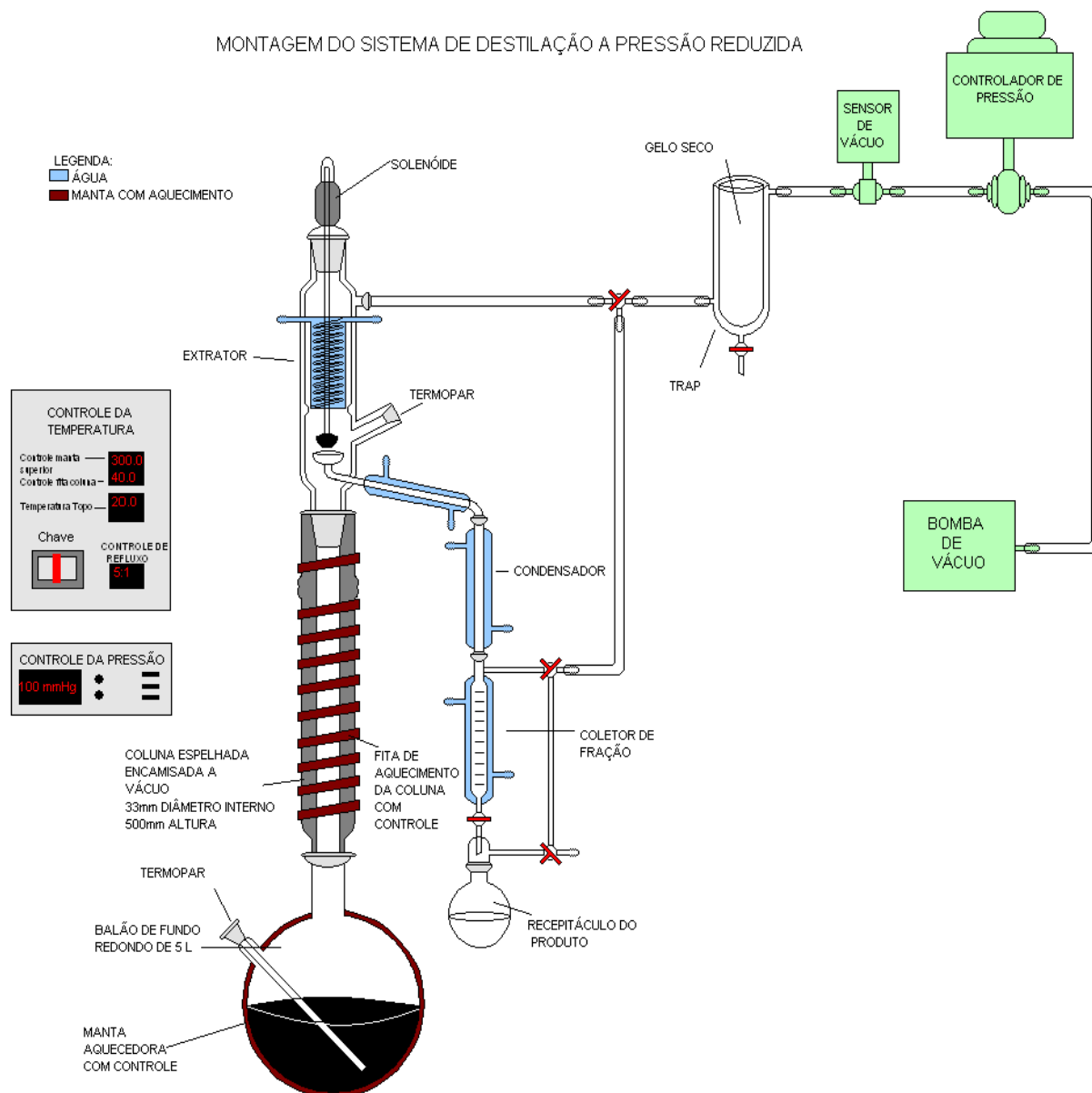


Figura 2.2 - Sistema de destilação para baixas pressões

2.2 Procedimentos de Destilação de Petróleo Cru

O procedimento descrito abaixo foi utilizado para as destilações de petróleo realizadas neste trabalho.

2.2.1 Preparação da Aparelhagem

Toda a aparelhagem utilizada estava limpa e seca antes do início de cada destilação. O sistema estava livre de vazamentos e todos os aquecedores, dispositivos de controle e instrumentos em ordem de operação.

O BSW foi confirmado antes do início de cada destilação e não ocorreu necessidade de desidratação.

Todos os dados foram reportados nas folhas de balanço de massa e nas folhas de fechamento do balanço de massa (Apêndice A), e com estes resultados foram construídas as curvas PEV de cada amostra analisada.

2.2.2 Carregamento

A carga colocada no balão em cada destilação não excedeu $\frac{3}{4}$ do volume total do balão e a mínima não foi inferior a $\frac{1}{2}$ de sua capacidade; para carregamento foi seguido o procedimento abaixo:

- Resfriou-se o frasco que continha a amostra até uma temperatura não inferior a 0°C.
- Homogeneizou-se muito bem a amostra no recipiente, coletou-se uma alíquota e determinou-se a densidade da amostra.
- Com a densidade, foi calculada, com intervalo de $\pm 5\%$, a massa de petróleo cru correspondente ao volume da carga desejado.
- Colocou-se o balão sobre a balança e inseriram-se anéis de raschig.
- Foi posto um funil na boca do balão e a carga foi transferida para o balão pesando até 1% mais próximo da quantidade calculada de amostra.

Foram registrados os seguintes dados:

- massa do balão;
- massa dos anéis de raschig;
- massa da amostra;

- densidade da amostra.

Fixou-se o balão na unidade posicionando-o abaixo da coluna de destilação e travou-o com uma garra. O termopar foi colocado dentro do balão e as mantas aquecedoras ao seu redor.

2.2.3 Desbutanização

Nesta parte da destilação foram colocados os captores a frio resfriados com gelo seco e álcool etílico em linha com a montagem descrita na Figura 2.1. Ao final dos captores foi colocado um coletor de gás.

Ligou-se a circulação do refrigerante do condensador do extrator numa temperatura de -20°C e, nos outros condensadores e no coletor de fração a 10°C .

Aplicou-se calor ao balão numa taxa tal que os vapores alcançassem o topo da coluna entre 20 e 50 minutos após a partida.

Acompanhou-se o aquecimento inicial que visa determinar o IBP (initial boiling point - ponto inicial de ebulição). A partir do IBP iniciou-se o equilíbrio, que é o tempo que a coluna operou com refluxo total, porém não excedeu mais que 15 minutos após aparecer a primeira gota de condensado no divisor de refluxo. Registrou-se a temperatura como temperatura inicial do vapor, IBP.

A circulação do refrigerante foi cessada e observada a temperatura de vapor que abaixou a um valor menor que 15°C . Quando a temperatura de vapor alcançou 15°C , a circulação do refrigerante foi novamente ligada. Se a temperatura do vapor caísse abaixo de 15°C novamente, continuava-se com o refluxo por pelo menos 15 minutos.

O procedimento do parágrafo anterior foi repetido até que a temperatura do vapor permanecesse em 15°C ou aumentasse. Assim, a destilação atmosférica foi continuada sendo que os próximos três passos não foram seguidos enquanto o

primeiro corte de nafta tivesse sido retirado, para assegurar que todos os gases leves tenham sido removidos.

Os captores de gelo seco foram removidos e seu conteúdo foi transferido para uma proveta graduada onde foi medido seu volume. Sua densidade é pré-definida por cromatografia gasosa onde foram realizadas várias medidas obtendo em torno do mesmo valor $0,600\text{g/cm}^3$. Esta densidade foi encontrada através das porcentagens em massa obtidas do cromatograma e das densidades conhecidas de cada componente, então, pode-se calcular a densidade da composição.

A amostra do captor e do balão de gás foi submetida à análise pelo Método de Ensaio ASTM D 2427 (Determinação de C_2 a C_5 de hidrocarbonetos em gasolina por Cromatografia Gasosa) no CENPES/PETROBRAS (Centro de Pesquisas da Petrobras).

2.2.4 Destilação a Pressão Atmosférica

A temperatura nas linhas dos resfriadores e coletor do destilado foram mantidas a -20°C , assim como no condensador. O controlador de calor da manta da coluna foi ligado e mantido de 0 a 5°C abaixo da temperatura do vapor ao longo da operação. Regulou-se a quantidade de calor necessário para estabelecer e manter uma taxa de ebulição constante.

A retirada do destilado foi iniciada numa razão de refluxo de 5:1 e um tempo total do ciclo de 30 segundos. Os destilados foram retirados em frações consecutivas e separados por faixas de temperatura (de 25°C em 25°C). As frações com ponto de ebulição abaixo de 65°C foram coletadas em receptáculos resfriados a 0°C ou abaixo. Quando a temperatura do vapor alcançou 65°C aumentou-se a temperatura do refrigerante nos condensadores e resfriadores para temperatura ambiente.

No fim de coleta de cada fração e a cada ponto de corte, registraram-se os seguintes dados:

- Tempo em horas e minutos,

- Volume aproximado em mililitros,
- Temperatura de vapor em °C;
- Temperatura do líquido em ebulição em °C até o 1°C mais próximo.

Quando foram observados sinais de inundação, reduziu-se a taxa de aquecimento enquanto continuava-se com a retirada até que condições constantes fossem restauradas. Quando foi encontrado um ponto de corte durante este período, a destilação foi interrompida, a carga resfriada e os cortes foram recombinaados fora das condições de operação. Reiniciou-se a destilação com um período de refluxo total, sem exceder 15 minutos, para restaurar as condições de operação antes de dar continuidade a retirada.

Continuou-se a retirada dos cortes até que a máxima temperatura de vapor foi alcançada ou até que a carga mostrou sinais de craqueamento. O craqueamento pronunciado pode ser evidenciado por uma névoa aparecendo no frasco e, depois, no divisor de refluxo. Para evitá-lo não foi permitida que a temperatura do vapor excedesse 210°C e nem que a temperatura do líquido em ebulição excedesse 310°C.

Ao final da destilação fechou-se a válvula de refluxo e desligou-se o sistema de aquecimento. O conteúdo foi deixado resfriar até uma temperatura tal que a destilação pudesse ser reiniciada a 100 mmHg sem inundar. Tal temperatura foi de aproximadamente 120°C.

As frações foram todas pesadas e suas densidades medidas.

2.2.5 Destilação a 13,3 kPa (100 mmHg)

Para se obter outros cortes em temperaturas mais elevadas, a destilação foi reiniciada em pressões reduzidas. Para isto, foi conectado o sistema de controle e de bombeamento de vácuo à aparelhagem atmosférica como mostrado na Figura 2.2.

Ligou-se a bomba de vácuo e ajustou-se a pressão gradualmente no regulador de pressão para o valor de 100mmHg. A temperatura do líquido no frasco estava abaixo daquela na qual ele entraria em ebulição a esta pressão.

Aplicou-se calor ao balão de destilação para manter à taxa de ebulição nesta pressão. O refluxo foi mantido por cerca de 15 minutos após o início da condensação no extrator e as frações começaram a ser retiradas com a mesma razão de refluxo da destilação atmosférica (5:1). Manteve-se a temperatura de isolamento da coluna de 0 a 5°C abaixo da temperatura de vapor ao longo da operação.

Removeram-se separadamente os cortes por faixa de temperatura, como descrito e definido anteriormente.

No fim de cada fração de destilado e em cada ponto de corte, registrou-se as seguintes informações:

- Tempo em horas e minutos,
- Volume em mililitros observado na temperatura ambiente,
- Temperatura de vapor em °C com correção se houver,
- Temperatura do líquido em ebulição em °C até o 1°C mais próximo,
- Pressão de operação medida no topo da coluna em mmHg,
- Temperatura Atmosférica Equivalente (AET), usando a equação dada no Apêndice B.

Os cortes continuaram sendo retirados até que o ponto máximo desejado foi alcançado, sendo que não foi permitida que a temperatura no líquido em ebulição excedesse 310°C.

Ao final da destilação fechou-se a válvula de refluxo e desligou-se o sistema de aquecimento, com a pressão reduzida ainda aplicada. O conteúdo foi deixado resfriar até uma temperatura tal que a destilação pudesse começar numa pressão mais baixa sem entrar em ebulição.

Quando a temperatura do resíduo no balão caiu abaixo de 230°C, a bomba de vácuo pode ser desligada.

As frações foram todas pesadas e suas densidades determinadas.

2.2.6 Destilação em Pressões Mais Baixas

A destilação foi continuada numa pressão mais baixa sujeita às mesmas limitações como anteriormente. Somente um nível de pressão entre 100 mmHg e 2 mmHg, foi utilizado, o de 10 mmHg, e quando o máximo ponto de corte era 400°C AET, a pressão mínima foi utilizada.

Ajustou-se a pressão para 10 mmHg, e reiniciou-se uma nova seqüência de destilação como descrito no item 6.2.5; lembrando que a temperatura do líquido no frasco ficou abaixo daquela na qual ele entraria em ebulição a esta pressão.

Após a destilação a 10 mmHg, ajustou-se a pressão para 2 mmHg e reiniciou-se uma nova seqüência de destilação como descrito no item 2.2.5. Durante a operação de 2 mmHg modificou-se a razão de refluxo de 2:1. Verificou-se periodicamente se o condensado gotejava normalmente no condensador e se o destilado fluía suavemente na linha de retirada, pois quando foi observada cristalização utilizou-se o líquido aquecido no condensador.

2.2.7 Retirada do Resíduo

Verificou-se se a temperatura do resíduo estava adequada e ainda escoando. Quando esta temperatura foi alcançada desacoplou-se o balão com o resíduo da coluna e determinou-se a massa do resíduo. Retirou-se uma alíquota do resíduo e determinou-se sua densidade. Estes valores foram colocados no balanço de massa.

O resíduo foi transferido para um frasco âmbar e este foi armazenado. O balanço de massa foi completado e construída a curva PEV.

2.2.8 Lavagem e Evacuação

Selecionou-se um balão de destilação, usou-se preferencialmente um balão que estava sujo para aproveitar o procedimento de lavagem da unidade para uma pré-lavagem do balão.

Verteu-se o solvente (querosene) de limpeza para o balão com o auxílio de um funil, obedecendo ao limite máximo da capacidade do balão de $\frac{3}{4}$ ou o limite mínimo de $\frac{1}{2}$ da capacidade do balão a ser usado.

O termopar foi conectado ao balão e foram ligados os dois banhos a 10°C. Foi aplicado calor ao balão e acompanhou-se a destilação. O solvente foi destilado até que o líquido recolhido no coletor estivesse limpo. Destilou-se um pouco mais deste solvente sendo que não foi permitido que o solvente do balão secasse, para que o líquido destilado fosse reaproveitado para outras limpezas.

Quando a destilação terminou, aguardou-se o abaixamento da temperatura no fundo do balão até a temperatura ambiente para que o balão pudesse ser retirado. Algumas vezes efetuou-se mais de uma lavagem com solventes diferentes (Acetona ou Álcool), sendo que após cada lavagem evacuou-se a unidade para que não houvesse nenhuma contaminação.

Para a evacuação da unidade a bomba de vácuo foi ligada e selecionado no controle de vácuo uma pressão de 1 mmHg e quando este valor foi atingido, ele foi mantido por 30 a 60 minutos. Este procedimento foi utilizado para secagem do equipamento sendo que antes da bomba foi colocado um captor frio para condensar o solvente restante e proteger a bomba.

2.3 BSW

Primeiramente assegurou-se que os reagentes e as vidrarias estavam isentos de interferentes, caso contrário estes foram eliminados antes de iniciar o teste.

2.3.1 Homogeneização da amostra

As amostras de petróleo foram homogeneizadas manualmente agitando a bombona que continha a amostra durante 10 minutos aproximadamente.

2.3.2 Determinação de BSW (Método ASTM 4007)

Foram utilizados dois tubos calibrados de 100 mL que tinham massas próximas e a variação máxima de até $\pm 0,4\text{g}$.

Para cada tubo de BSW:

- Transferiu-se uma alíquota de 50,00 mL da amostra.
- Foi acrescentado $50,00 \pm 0,05$ mL de solvente – tolueno saturado com água ou querosene – utilizando um dispensete.
- Adicionou-se 0,2 mL de desemulsificante. A seguir o tubo foi vedado com uma rolha de borracha e homogeneizada a amostra (a agitação foi lenta, vertendo-se o tubo trinta vezes aproximadamente);
- A rolha foi retirada e o tubo fechado com uma fita de teflon.
- A amostra foi colocada no banho-maria pré-aquecido a $60 \pm 3^\circ\text{C}$ por 15 minutos.
- Centrifugou-se (Centrífuga Fanem modelo 280-H) a amostra por 10 minutos na rotação de 1600 rpm a $60 \pm 3^\circ\text{C}$.

A leitura dos dois tubos foi realizada; quando ocorreu divergência entre os valores, as amostras foram aquecidas por mais 10 minutos e centrifugadas novamente até apresentar repetibilidade dos resultados.

O resultado foi expresso em porcentagem (% v/v), somando o valor encontrado nos 2 tubos de BSW e reportado-os como sendo a % do teor de água e sedimentos em 100,00 mL das amostras de petróleo, ou seja,

$$\%BSW = R_1 + R_2 \tag{2.1}$$

Onde: R é o teor de água e sedimentos no tubo, em mL.

2.4 Densidade e Viscosidade

Utilizou-se para este método um Analisador Viscosímetro Digital Stabinger modelo SVM 3000/G2 para medir a viscosidade cinemática e a densidade.

Antes de começar as análises certificou-se que a câmara interna do equipamento estava limpa e seca.

2.4.1 Determinação da Densidade e Viscosidade

Programou-se a temperatura interna do aparelho para 20°C. Encheu-se uma seringa de 5 mL com a amostra, injetou-se 3 mL observando a passagem completa da amostra pela célula e se não ocorreu a presença de bolhas. Os valores da viscosidade e densidade foram impressos.

Foi injetado mais 1 mL sem retirar a seringa e repetiu-se a medida. Os novos valores foram comparados com os anteriores verificando sua repetibilidade. Se o desvio das medidas estavam fora da repetibilidade, então, fez-se mais duas medições adicionando-se 1 mL para cada e comparando-se novamente os valores até que estes se enquadrem.

2.5 Teor de Enxofre

O Equipamento utilizado para a análise do teor de enxofre foi o Antek série 9000 modelo 735 que foi utilizado para as frações retiradas da destilação.

2.5.1 Calibração do Equipamento

A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se soluções padrões de concentração de enxofre conhecidas. Tais soluções foram obtidas em

concentrações variadas para a construção das curvas de calibração desejadas. O padrão utilizado para preparo das soluções foi o dibenzotiofeno.

2.5.2 Determinação do teor de enxofre

A análise da maioria das frações de petróleo foi efetuada sem diluição, já que sua concentração proporcionava injeção direta da amostra no equipamento. As amostras que necessitaram de diluição em tolueno para que a nova concentração se adequasse a uma das curvas construídas.

Foi injetado 5 μL da amostra no equipamento nele foi queimada e a energia emitida no processo foi captada por um tubo fotomultiplicador, que fez a contagem de fótons total. A concentração em % de enxofre (m/m) foi reportada com a utilização do software ANTEK versão 3.8.8 que calculou a concentração em ppm e dividiu pela densidade, inserida anteriormente no software. Em caso de amostras diluídas o resultado foi multiplicado pelo fator de diluição direto pelo software, pois foi adicionado este fator a programação.

2.6 Infravermelho

O espectrômetro de infravermelho utilizado foi o ABB Bomen modelo MB 102 equipado com um detector de sulfato de triglicerina deuterado (DGTS). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} com uma varredura de 16 scans e uma resolução de 4 cm^{-1} em um cristal de seleneto de zinco com ângulo de incidência de 45°C. Estes ensaios foram realizado no LEC – Laboratório de Ensaio de Combustíveis da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais).

2.7 Destilação ASTM D 86

Foi utilizado o equipamento de destilação automática AD86-5G da ISL com o uso do software Alan Suite para a visualização gráfica, e em tempo real, obter a resposta do

equipamento durante a destilação. As amostras empregadas foram às frações da destilação pelo método ASTM D 2892 atmosférico, descrito anteriormente, porém, as amostras não tinham o volume necessário, então, foram feitas composições para serem utilizadas nesta técnica seguindo o procedimento geral descrito abaixo. Estes procedimentos foram realizados no CENPES/PETROBRAS com a orientação de um técnico.

2.7.1 Procedimento

Determinou-se o grupo característico a amostra correspondente de acordo com a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Características dos grupos utilizados

<i>Características</i>	<i>Grupo 1 (nafta e gasolina)</i>	<i>Grupo 4 (diesel e querosene)</i>
Pressão de Vapor à 37,8°C (kPa)	≥65,5	<65,5
PIE (°C) – Ponto Inicial de Ebulição	-	>100
PFE (°C) – Ponto Final de Ebulição	≤250	>250

Após determinado o grupo da amostra, determinou-se as condições da amostragem, apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Amostragem

	<i>Grupo 1 (nafta e gasolina)</i>	<i>Grupo 4 (diesel e querosene)</i>
Balão (mL)	125	125
Φ placa de cerâmica (mm)	38	50
Temperatura da amostra (°C)	13 a 18	ambiente
Temperatura do condensador (°C)	0 a 1	0 a 60
Temperatura da câmara da proveta (°C)	13 a 18	ambiente

O balão utilizado para os dois grupos foi de 125 mL e a placa de cerâmica colocada no aparelho foi adequada a cada amostra, pois seu diâmetro influencia no maior ou menor aquecimento devido a sua abertura.

As temperaturas descritas para a amostra, o condensador e a câmara da proveta foram respeitadas, ou seja, para o grupo 1 foram resfriados a amostra, a proveta e o balão e para o grupo 4 foram mantidos a temperatura ambiente.

O tubo de condensação foi limpo e seco com um pano absorvente para remover todos os resíduos das destilações anteriores e o termopar (PT-100) com um lenço de papel.

Colocou-se então a amostra na proveta graduada e anotou-se a temperatura quando esta alcançou a faixa desejada. Depois o volume foi ajustado em 100 mL na proveta e este foi transferido para o balão e adicionado pedras de destilação.

Conectou-se, então, o termopar ao balão, conforme a Figura 2.3, e o balão foi colocado sobre o prato de cerâmica de modo que não ficasse inclinado e que seu fundo cobrisse toda a cavidade da placa. A proveta também foi colocada na câmara da proveta e o gotejador foi preso a ela.

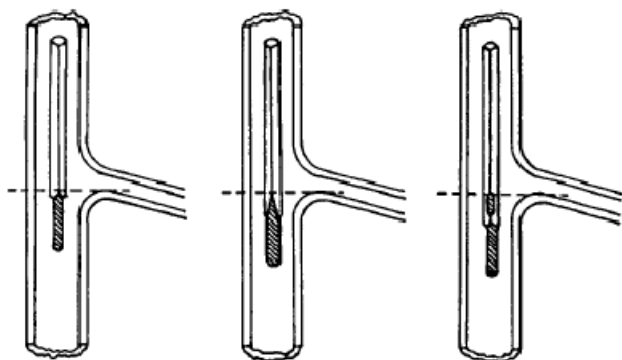


Figura 2.3 - Posição do termopar no frasco

Para programação da destilação, como já citado, foi utilizado o programa ALAN SUITE e de acordo com a amostra foram programados os parâmetros necessários para a destilação, como, a taxa de destilação que para os dois grupos é de 4 a 5 mL/minuto e a programação de aquecimento do aparelho.

A destilação foi iniciada e acompanhada até sua finalização. Quando isto ocorre, o resíduo do balão foi medido e o valor inserido na tela do equipamento. Os dados deste método foram impressos para serem analisados e os resultados foram verificados através de sua comparação com os itens especificados pelo método, (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Dados especificados pela norma para uma destilação otimizada

	<i>Grupo 1 (nafta e gasolina)</i>	<i>Grupo 4 (diesel e querosene)</i>
Tempo entre o início do aquecimento e o PIE (s)	5 a 10	5 a 15
Tempo entre o PIE e os 5% recuperados (s)	60 a 100	-
Vazão da destilação (mL/min)	4 a 5	4 a 5
Tempo entre os 5 mL residual e o PFE (min)	5 máx	5 máx

Além destes parâmetros também foram analisados os gráficos da taxa de aquecimento e de vazão que não podem possuir grandes picos de quedas ou subidas.

Os dados obtidos desta destilação foram utilizados para verificação dos pontos de corte do método D 2892.

Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Implantação do Sistema de Destilação

As montagens das vidrarias e os equipamentos foram feitos baseando-se em alguns requisitos da norma ASTM D 2892 e outras melhorias observadas durante o andamento do trabalho foram realizadas. O resultado final desta montagem está nas fotografias abaixo e descrito no item 2.1 do procedimento. As melhorias serão citadas ao longo deste capítulo.



Figura 3.1 - Fotografia 1 da PEV-Ufes



Figura 3.2 – Fotografia 2 da PEV-Ufes

3.2 Destilações

Os petróleos utilizados foram todos classificados como leves de acordo com o °API e dispostos em dois grupos nos quais foram retirados em uma mesma data e hora muito próximas. Estes tipos de petróleo foram escolhidos por serem mais fáceis de manipular o que ajudou na montagem e verificação do funcionamento do equipamento.

A montagem da curva PEV necessita dos dados da destilação do petróleo. Esta destilação, normalmente, é classificada como uma destilação em batelada, mas ela engloba algumas particularidades de cada tipo de destilação, já descritas anteriormente. No início da destilação do óleo, na fase de desbutanização, são removidos os hidrocarbonetos leves até n-butano e retenção dos hidrocarbonetos mais pesados, esta parte pode ser também considerada uma destilação flash e pode até ser realizada separadamente. A destilação atmosférica e a baixas pressões é considerada uma destilação não somente em batelada, que é feita com uma carga de forma contínua, como também, uma destilação fracionada, pois a coluna utilizada apresenta recheios particulados em seu interior.

O recheio empregado foi do tipo estruturado GoodLoe que foi utilizado para se obter um contato maior entre o líquido e o vapor, por consequência disto, a obtenção de uma maior separação e pureza das frações, e por fim, usar uma coluna de tamanho menor.

Foram realizadas ao todo sete destilações atmosféricas e dois testes com destilação a baixas pressões (100mmHg, 10mmHg e 2 mmHg) onde esta é um início e sugestão para um novo trabalho, devido ao foco deste trabalho ser a destilação atmosférica. A temperatura máxima alcançada pela destilação atmosférica é de 200°C e a baixas pressões chega a 400°C.

Desta separação foram retiradas sete frações na atmosférica e mais oito em baixas pressões, retirando uma a uma com uma diferença de 25°C, exceto a última

destilação que foram retirados cortes com volumes pré-definidos de 70 mL para comparação com as anteriores.

Além disto, a taxa de destilação foi acompanhada e foram feitas alterações no sistema para mantê-la uniforme durante a maioria do processo dentro da faixa calculada abaixo. O cálculo foi baseado nos dados da norma ASTM D 2892 para o recheio Wiro Mesh que é o mais semelhante ao GoodLoe, que foi utilizado. Porém, o diâmetro da coluna utilizada foi de 33 mm e a norma traz os valores para os diâmetros de 25 e 50 mm, logo, a taxa acompanhada esteve entre os valores calculados abaixo para estes dois diâmetros.

Para uma coluna de diâmetro de 25 mm a taxa de destilação pela área transversal da coluna tem que ser de 810 mL/h x cm² (ASTM D2892, 2003):

A área transversal da coluna é dada como: $\pi r^2 = \pi \cdot (1,65)^2 = 8,55 \text{ cm}^2$

A taxa de destilação por hora: $\frac{810 \frac{\text{mL}}{\text{h}}}{8,55 \text{ cm}^2} = 94,75 \frac{\text{mL}}{\text{h}}$

Então a taxa por minuto: $\frac{94,75 \frac{\text{mL}}{\text{h}}}{60} = 1,58 \text{ mL/min}$

Para uma coluna de diâmetro de 50 mm a taxa de destilação pela área transversal da coluna tem que ser de 1050 mL/h x cm² (ASTM D2892, 2003):

A área transversal da coluna é dada como: $\pi r^2 = \pi \cdot (1,65)^2 = 8,55 \text{ cm}^2$

A taxa de destilação por hora: $\frac{1050 \frac{\text{mL}}{\text{h}}}{8,55 \text{ cm}^2} = 122,83 \frac{\text{mL}}{\text{h}}$

Então a taxa por minuto: $\frac{122,83 \frac{\text{mL}}{\text{h}}}{60} = 2,05 \text{ mL/min}$

Logo, tentou-se manter esta taxa durante as destilações entre 1,58 e 2,05 mL/min para obter uma ótima separação e uma ebulição constante.

As destilações foram realizadas com algumas mudanças entre elas, então, serão citados os resultados de cada destilação, uma comparação entre eles, a montagem da curva PEV e as mudanças promovidas em função dos resultados e andamento

do processo. Os dados do balanço de destilação e as curvas PEV estão dispostos a seguir e por motivo de sigilo estão codificados.

3.2.1 Destilação Amostra 503 A

A destilação da amostra 503 A foi a primeira destilação realizada com uma amostragem significativa e os dados da destilação e o balanço de massa que explicam a destilação estão dispostos nas Tabelas 3.1 e 3.2, e a montagem destas tabelas está explicada no Apêndice 1. Como pode ser visto foram destilados apenas 15,3% em massa e 17,7% em volume do petróleo.

Tabela 3.1 - Balanço de massa da amostra 503 A

UNIDADE 1	Massa (g)	% Massa	Volume (mL)	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	°API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	2503,46	100,0	2923,9	100,0	0,8562	33,0	33,0	0,0
Leves	1,0	0,04	1,68	0,06	0,6000	100,0	0,0	
Destilado	383,1	15,3	515,6	17,6	0,7430	57,8	8,8	
Resíduo	2050,8	81,9	2314,9	79,2	0,8859	27,5	22,5	
Perdas	68,6	2,7	91,7	3,1		57,8	1,6	D
Resíduo Total		84,7		82,3				
	200	100,0						

Por ser a primeira destilação iniciou-se um processo de observar as deficiências e erros do sistema e melhorá-los. Como já era esperado que o processo não estivesse ótimo, ocorreram 2,7% de perdas em massa e 3,1% de perdas em volume durante esta destilação sendo que este valor é quase o dobro do valor aceitável.

A primeira perda, no destilado, foi pelo fato da destilação ser realizada sem a preocupação com a retirada dos leves que foram todos perdidos. A segunda perda, no resíduo, aconteceu porque o resíduo do balão ao final da destilação foi transferido para um outro recipiente e neste pesado, logo ocorreu uma grande perda de massa que permaneceu no balão depois da transferência que não foi somada a massa do resíduo. Então apesar de o balanço de massa só ter mostrado a perda no destilado também ocorreu perda no resíduo.

Tabela 3.2 - Dados da destilação da amostra 503A

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Media (°C)	Ponto Médio %		Dens. Rel. 20/4 (g/cm ³)	°API	Taxa de Destilação (mL/min)
									Massa	Vol.			
0	20	1,01	1,7	0,0	0,1	0,0	0,1				0,6000	100,0	
1	50	24,11	37,7	1,0	1,3	1,0	1,3	35,0	0,5	0,7	0,6395	88,1	1,89
2	75	52,66	76,2	2,1	2,6	3,1	4,0	62,5	2,1	2,6	0,6913	71,8	1,39
3	100	44,02	60,4	1,8	2,1	4,9	6,0	87,5	4,0	5,0	0,7285	61,6	2,01
4	125	46,73	63,2	1,9	2,2	6,7	8,2	112,5	5,8	7,1	0,7389	58,9	1,98
5	150	75,58	99,6	3,0	3,4	9,8	11,6	137,5	8,2	9,9	0,7590	53,9	1,75
6	175	68,89	88,5	2,8	3,0	12,5	14,6	162,5	11,1	13,1	0,7782	49,4	0,74
7	200	71,11	89,9	2,8	3,1	15,3	17,7	187,5	13,9	16,2	0,7906	46,6	1,38

Os dados desta destilação, Tabela 3.2, e demais destilações foram acompanhados durante o processo, tendo sido observados principalmente, o aumento na densidade ou diminuição do °API com o aumento das faixas de temperatura dos cortes retirados. Este crescimento significa um aumento do peso molecular com um aumento da temperatura e se isto não acontece a destilação pode estar com algum problema ou o próprio petróleo possui cortes de densidades muito próximas, devendo-se, por precaução interromper a destilação e verificar se não está ocorrendo uma boa separação dos componentes.

Outro ponto importante a ser observado é a taxa de destilação que é utilizada. Se for observada uma taxa menor que a esperada, o aquecimento deve ser aumentado e vice versa.

A curva PEV obtida para esta amostra, Figura 3.3, foi montada a partir dos dados da porcentagem em de massa e porcentagem em volume pela faixa de temperatura (Tabela 3.2) de cada corte retirado.

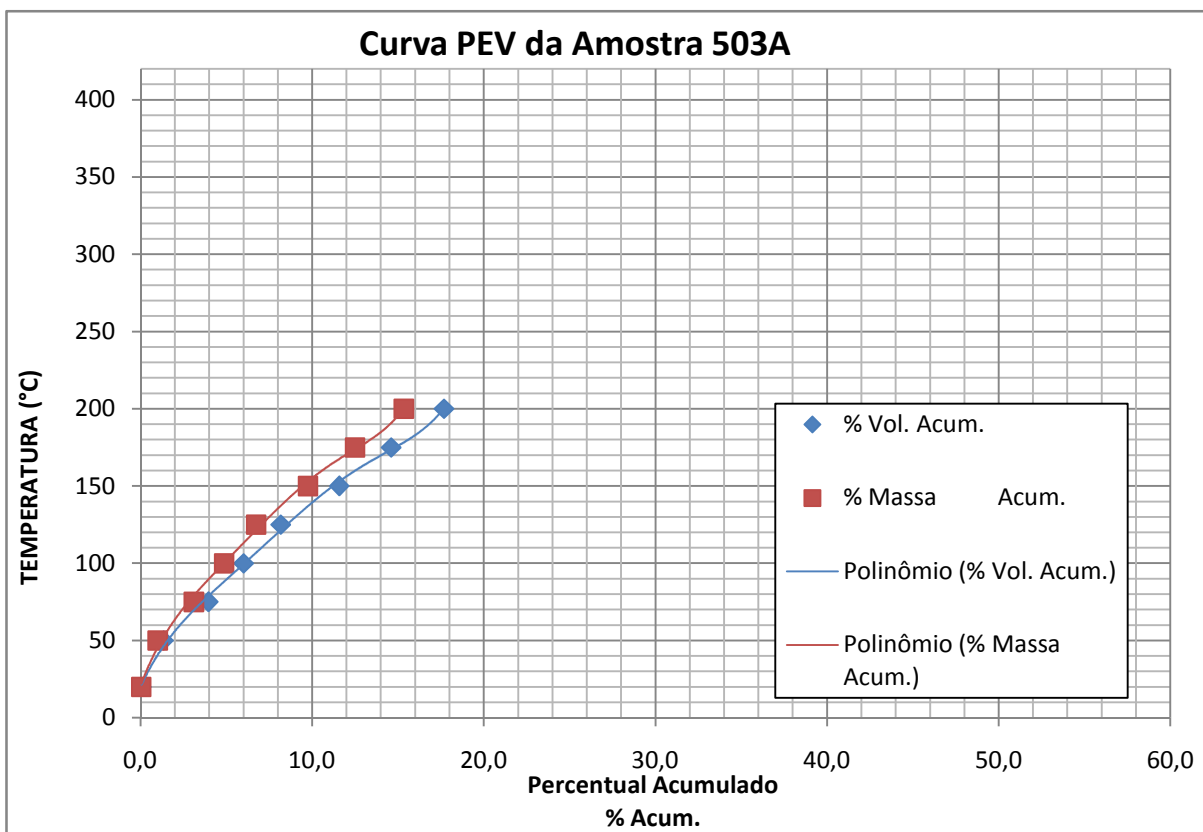


Figura 3.3 - Curva PEV da Amostra 503A

As frações obtidas foram compostas de modo a obter um volume de aproximadamente 120 mL necessário para realização dos ensaios ASTM D 86, ASTM D 1160 e Destilação Simulada (SIMDIS). Estas análises foram feitas no CENPES/PETROBRAS. As frações foram misturadas de maneira que obtivessem, no final, a mesma porcentagem em massa que possuíam no petróleo destilado.

Estas outras análises são também destilações que são utilizadas para se verificar a qualidade da separação dos cortes retirados da D 2892. Com os dados destas análises foram montados os gráficos da D 86, D 1160 e SIMDIS que foram comparados com a D 2892 (Figuras 3.4 e 3.5), sendo que com a D 86 e D 1160 só se comparam as porcentagens em volume, pois estas técnicas são baseadas na retirada de volume pela temperatura. Na comparação com a SIMDIS, a massa é utilizada, por esta ser baseada neste parâmetro.

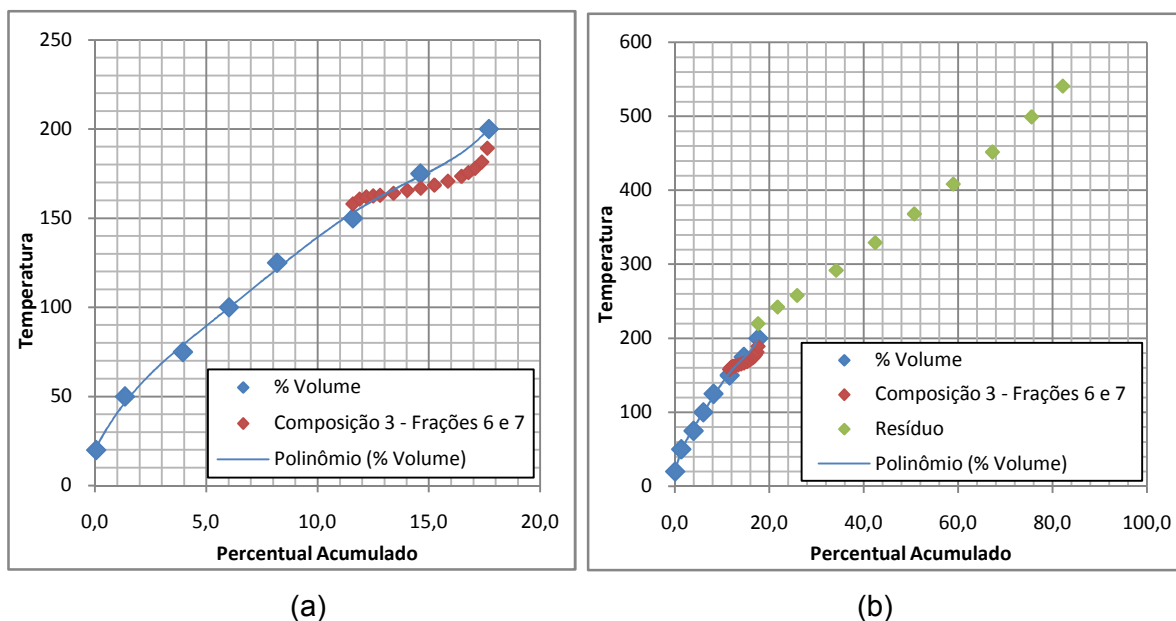


Figura 3.4 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 A

Para a curva D 86 e no caso do resíduo para a D 1160, a qualidade dos cortes está boa quando dois cortes de destilado não possuem componentes comuns entre eles, ou seja, as curvas não se sobrepõem (há um *gap* entre elas). Logo, conforme pode ser visto na Figura 3.4, os pontos de corte da D 86 e D 1160 estão bem separados e condiz com o intervalo de temperatura e percentual acumulado que foi retirado da PEV. Com os dados da D 86 e D 1160 foi calculados o GAP entre a curva da composição 3 e a curva do resíduo obtendo para este o valor de 60,7°C para 5% e 95% ASTM. Se fosse comparado o ponto inicial do resíduo e final da composição seria obtido um GAP de 30,4°C. As outras composições não forneceram resultados confiáveis.

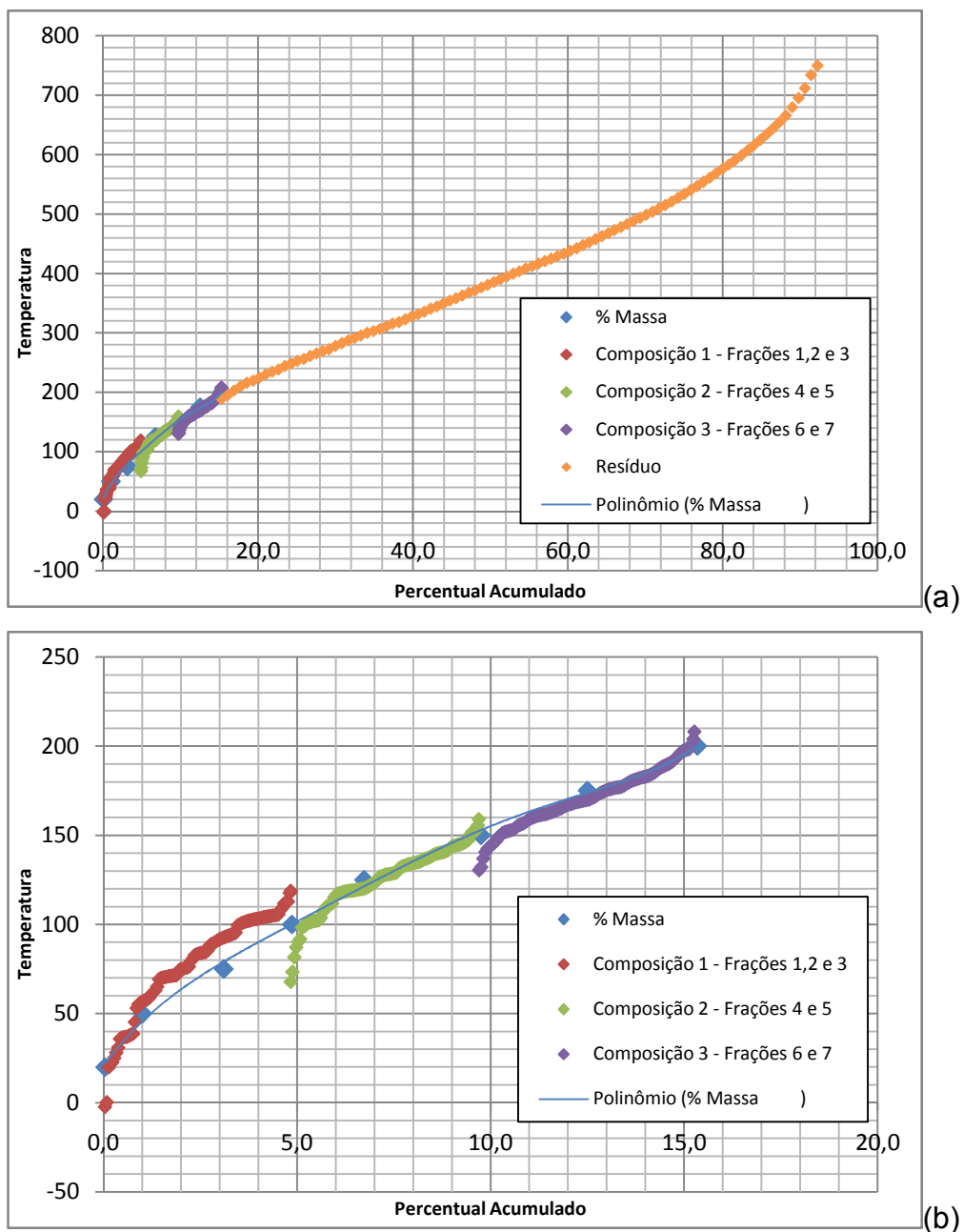


Figura 3.5 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 A (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo

A Figura 3.5 (a e b) apresenta a curva PEV comparada com a SIMDIS, a Figura 3.5(a) mostra as composições com a extrapolação para o resíduo até 750°C e a Figura 3.5(b) sem a curva para o resíduo. Tanto o SIMDIS quanto a D86 e D1160 condiz com os pontos de corte da D 2892, sendo que ocorreu uma pequena diferença nas amostras que continham componentes leves devido a uma perda nos recipientes de armazenagem das amostras.

3.2.2 Destilação Amostra 503B

Esta destilação foi realizada de forma diferente da primeira em relação aos leves que foram retirados, mas não foi executada toda a etapa da desbutanização, porém, também houve perda no resíduo devido ao mesmo motivo descrito no item anterior. Os dados da destilação e o balanço de massa que explicam a destilação estão dispostos na Tabela 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3 - Balanço de massa da amostra 503B

UNIDADE 1	Massa (g)	% Massa	Volume (mL)	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	°API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	2508,8	100,0	2928,5	100,0	0,8567	32,9	32,9	0,0
Leves	7,0	0,3	11,7	0,4	0,6000	100,0	0,3	
Destilado	381,9	15,2	509,4	17,4	0,7497	56,2	8,6	
Resíduo	2042,7	81,4	2303,2	78,6	0,8869	27,4	22,3	
Perdas	77,2	3,1	104,1	3,6		56,2	1,7	D
Resíduo Total		84,5		82,2				
200		100,0						

Apesar de terem sido retirados 0,3 % dos leves perdidos na destilação anterior a porcentagem em massa e em volume retirados foi de 15,5% e 17,8% de petróleo, respectivamente, ou seja, não se mostrou muito diferente da anterior, e também houve uma perda de cerca de 3%. Estas perdas são devido aos mesmos motivos descritos anteriormente.

Tabela 3.4 - Dados da destilação da amostra 503B

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Média (°C)	Ponto Médio % Massa	Ponto Médio % Vol.	Dens. Rel. 20/4 (g/cm ³)	°API	Taxa de Destilação (mL/min)
0	20	7,0	11,7	0,3	0,4	0,3	0,4				0,6000	100,0	
1	50	25,0	37,7	1,0	1,3	1,3	1,7	35,0	0,8	1,2	0,663	80,9	0,59
2	75	43,4	61,7	1,7	2,1	3,0	3,8	62,5	2,1	3,0	0,7033	68,6	1,76
3	100	46,6	63,7	1,9	2,2	4,9	6,0	87,5	3,9	5,4	0,7313	60,9	1,99
4	125	33,8	45,8	1,3	1,6	6,2	7,5	112,5	5,5	7,5	0,7386	59,0	1,58
5	150	93,5	123,3	3,7	4,2	9,9	11,7	137,5	8,1	10,7	0,7585	54,1	1,93
6	175	88,9	113,5	3,5	3,9	13,5	15,6	162,5	11,7	15,2	0,7831	48,3	1,22
7	200	50,7	63,7	2,0	2,0	15,5	17,8	187,5	14,5	18,5	0,7958	45,4	1,25

Como pode ser visto na Tabela 3.4, a taxa de destilação esteve em três pontos menor que a faixa estimada, durante a retirada das frações 1, 6 e 7. Entretanto, uma taxa menor não é um problema tão grande quanto se esta fosse acima porque, apesar de estar fora da faixa, significa um tempo maior para ser tirada a fração e conseqüentemente com um grau de separação maior, porém, se a retirada for muito lenta, pode ocorrer uma parada na destilação e um decaimento na temperatura no topo, que prejudicará a destilação e as separações de seus componentes. A Curva PEV desta amostra foi construída através dos dados da destilação (Figura 3.6).

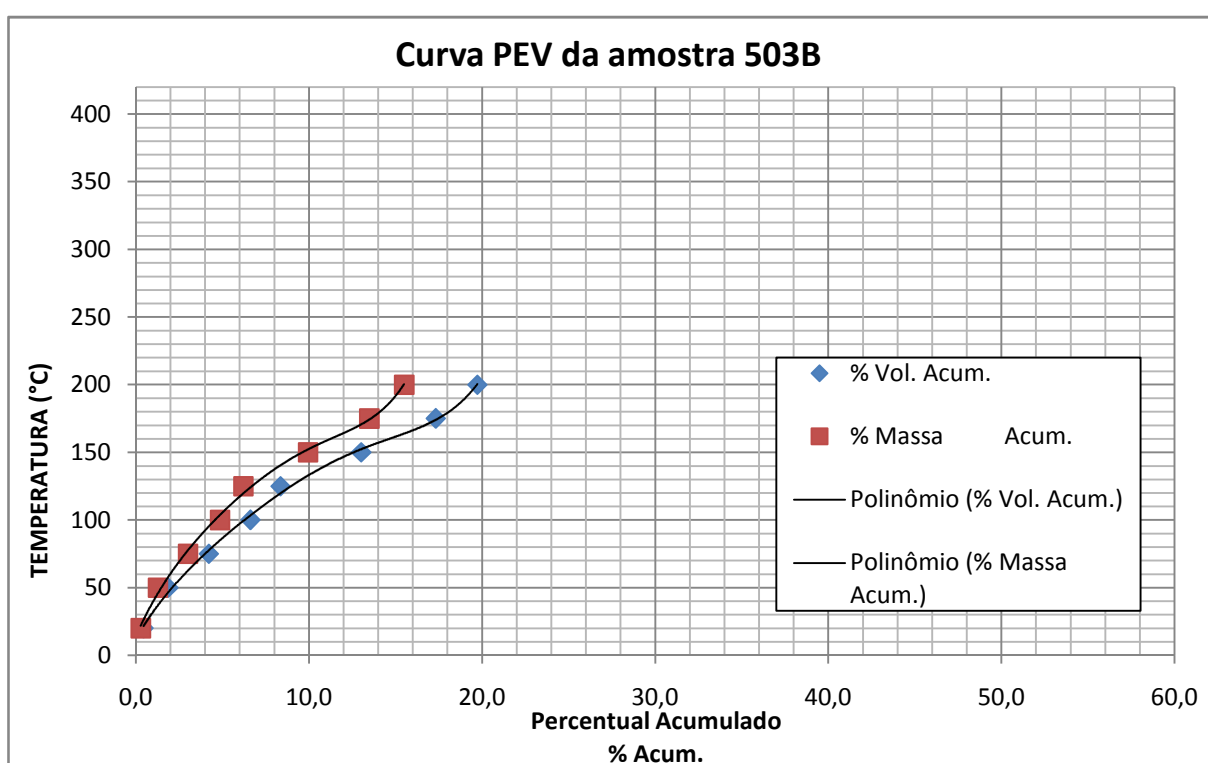


Figura 3.6 - Curva PEV da Amostra 503B

A curva ASTM D 86 e D 1160 da composição 3 (Fração 6 e 7) e do resíduo foi construída e comparadas com a % de volume e temperatura.

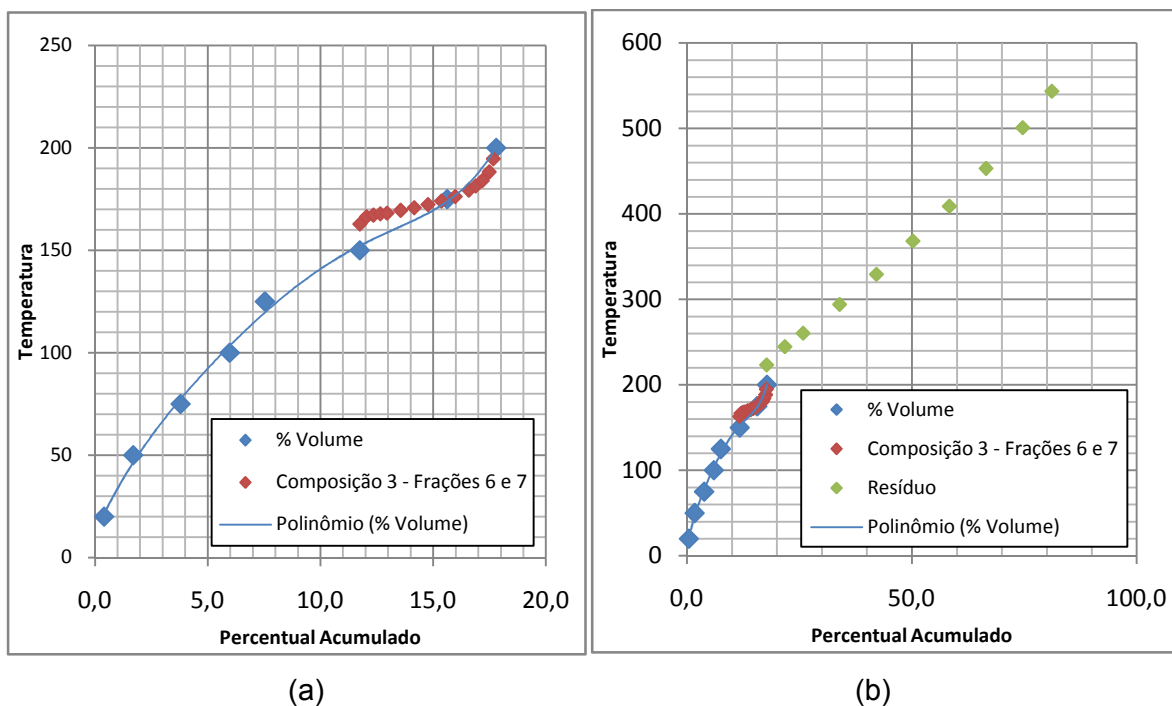


Figura 3.7 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 B

O GAP obtido entre a composição 3 e o resíduo foi de 28,4°C. Entre 5% e 95% ASTM o GAP foi de 49,7°C; mostrando uma ótima separação dos cortes e que não apareceu nenhum dos cortes anteriores no resíduo.

Na Figura 3.8 são apresentados os gráficos da comparação da curva PEV obtida neste trabalho com a curva do SIMDIS (a) com extrapolação para o resíduo (b). Os dados dos leves também não foram satisfatório devido a perda no transporte para a análise.

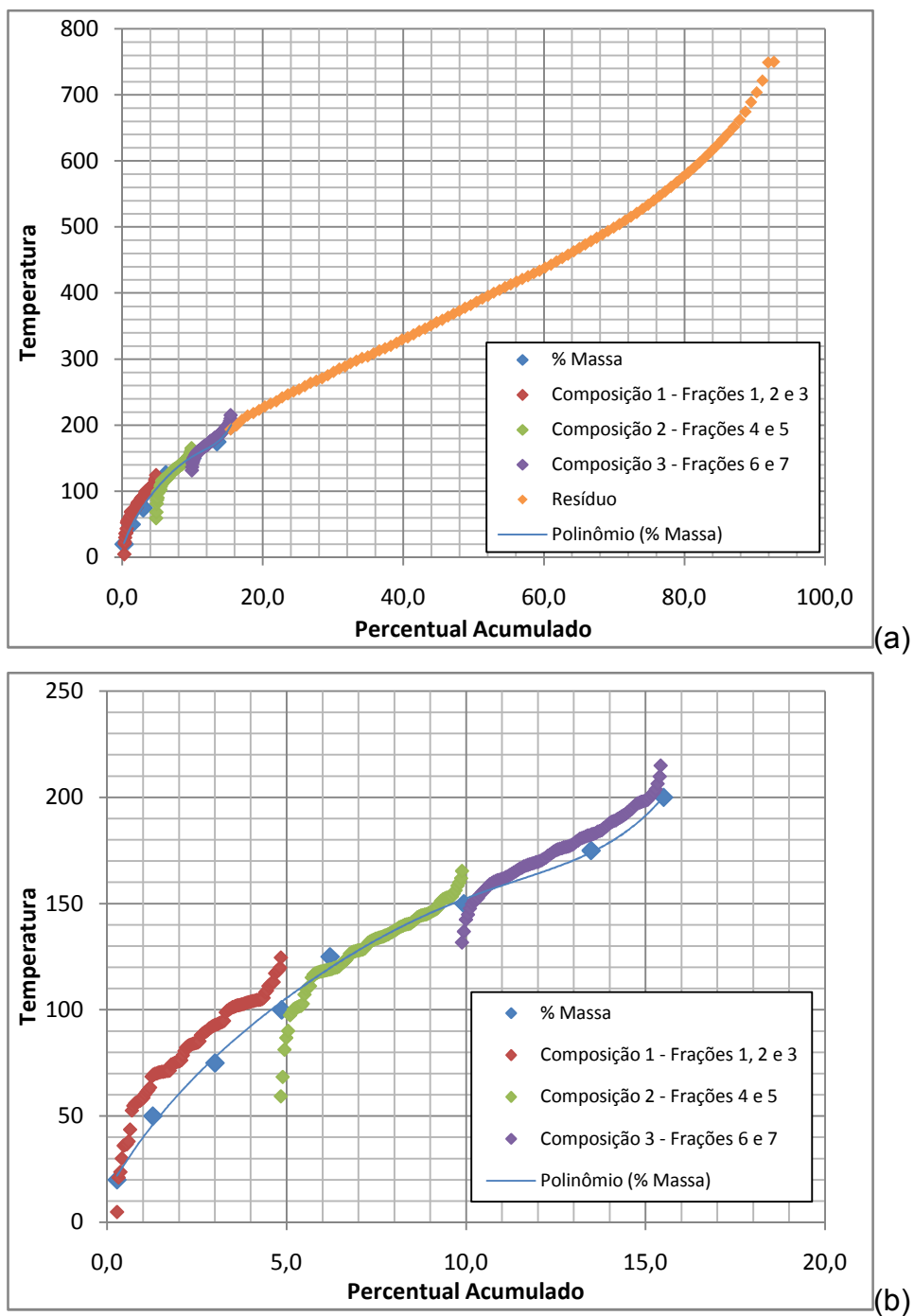


Figura 3.8 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 B (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo

3.2.3 Destilação da Amostra 503C

Esta destilação se diferencia das anteriores devido a uma maior preocupação com o resíduo, pesando-o diretamente no frasco onde ocorreu a destilação. Como pode ser visto na Tabela 3.5, esta pesagem proporcionou uma perda menor que 1% tanto na massa quanto em volume.

Portanto, como explicado pelo Delta API a perda está no destilado, pois não foi realizada a etapa de desbutanização, que só foi realizada na última destilação deste trabalho.

Tabela 3.5- Balanço de massa da amostra 503C

UNIDADE 1	Massa (g)	% Massa	Volume (mL)	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	2457,0	100,0	2862,7	100,0	0,8583	32,6	32,5	0,1
Leves	5,9	0,2	9,8	0,3	0,6000	100,0	0,2	
Destilado	386,4	15,7	519,7	18,2	0,7435	57,8	9,1	
Resíduo	2045,3	83,2	2306,1	80,6	0,8869	27,3	22,7	
Perdas	19,4	0,8	27,0	0,9		57,8	0,5	D
Resíduo Total		84,0		81,5				
	200	100,0						

Nesta destilação foi obtida uma porcentagem maior no destilado, uma menor perda, como já mencionado e uma menor porcentagem de leves. Parte dos leves foram perdidos durante a transferência deles para um recipiente durante sua pesagem, como em todas as outras destilações, uma parte deles evapora durante esta transferência.

Tabela 3.6 - Dados da destilação da amostra 503C

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Média (°C)	Ponto Médio		Dens. Rel. 20/4 (g/cm ³)	°API	Taxa de Destilação (mL/min)
									% Massa	% Vol.			
0	20	5,9	9,8	0,2	0,3	0,2	0,3				0,6000	100,0	
1	50	29,4	44,4	1,2	1,5	1,4	1,9	35,0	0,8	1,1	0,663	80,7	1,14
2	75	52,6	76,3	2,1	2,7	3,6	4,6	62,5	2,5	3,2	0,6894	72,6	1,77
3	100	44,9	61,5	1,8	2,1	5,4	6,7	87,5	4,5	5,6	0,7298	61,3	2,05
4	125	40,7	55,1	1,7	1,9	7,1	8,6	112,5	6,2	7,7	0,7386	59,0	2,04
5	150	79,2	104,4	3,2	3,6	10,3	12,3	137,5	8,7	10,5	0,7584	54,1	1,32
6	175	76,2	97,8	3,1	3,4	13,4	15,7	162,5	11,8	14,0	0,7792	49,2	1,58
7	200	63,4	80,2	2,6	2,8	16,0	18,5	187,5	14,7	17,1	0,7906	46,6	1,46

Na Tabela 3.6, a taxa de destilação que ficou mais longe do aceitável foi da retirada da primeira fração, mas foi retirada uma quantidade maior desta fração.

Com os dados da porcentagem de massa, porcentagem de volume e temperatura de cada corte foi plotada a curva PEV.

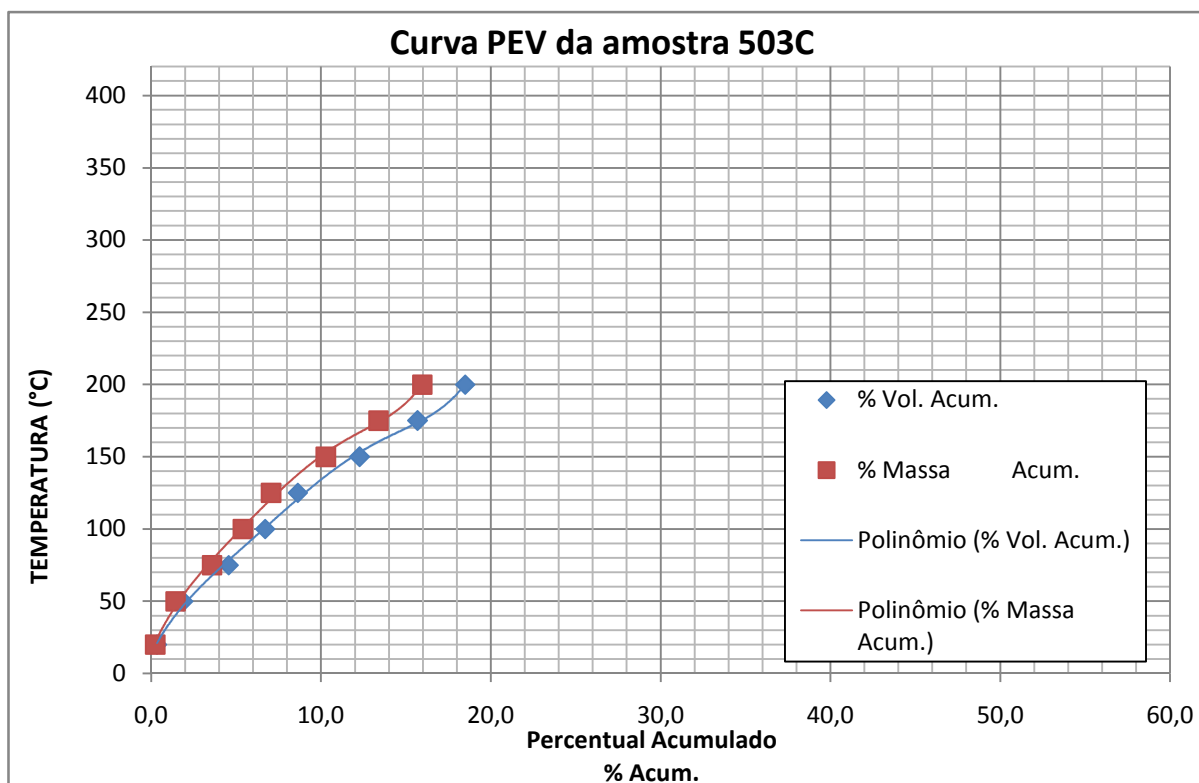


Figura 3.9 - Curva PEV da Amostra 503C

As curvas D 86 e D 1160 se encontram na Figura 3.10 e mostra uma satisfatória separação, onde o GAP obtido foi de 57,2°C e 25,4°C; em relação a 5%-95% e a IBP-FBP (initial boiling point – final boiling point).

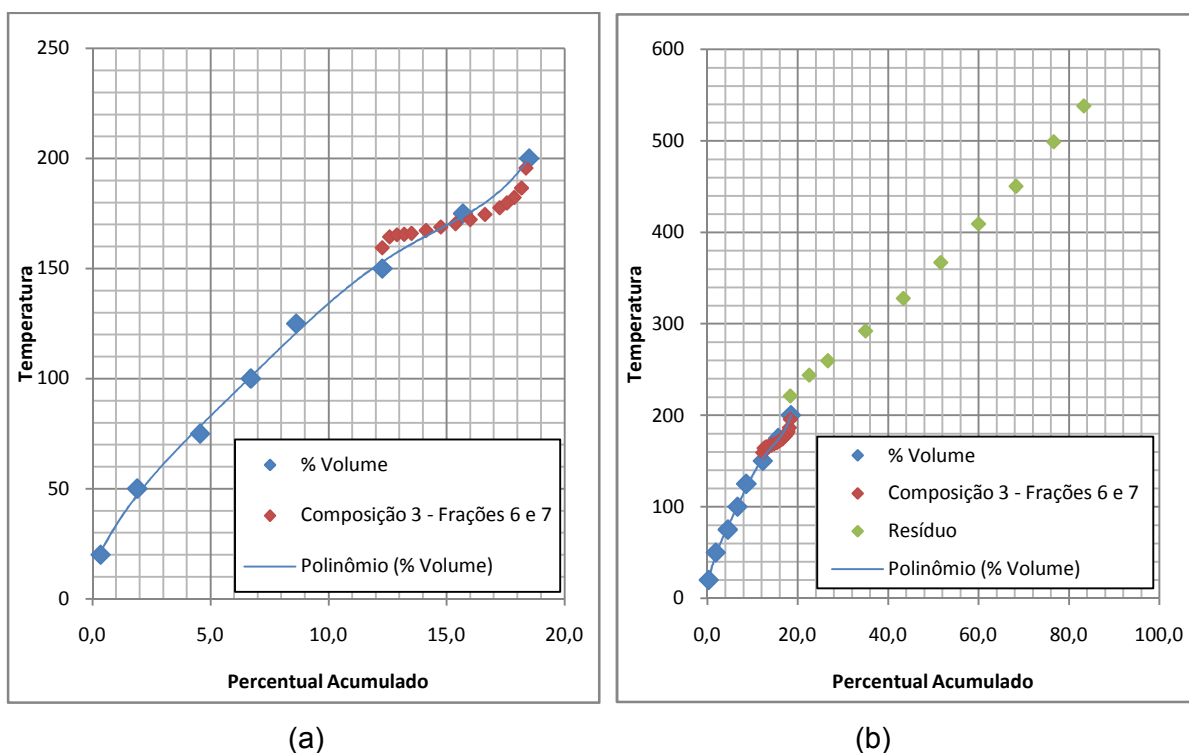


Figura 3.10 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 C

As curvas com os dados cromatográficos das frações da amostra 503C em comparação com a curva PEV de % em massa são mostrados na Figura 3.11. Na Figura 3.10(a) observa-se a diferença, principalmente na primeira composição, dos compostos leves, o que também afeta as demais, devido ao mesmo motivo já citado anteriormente.

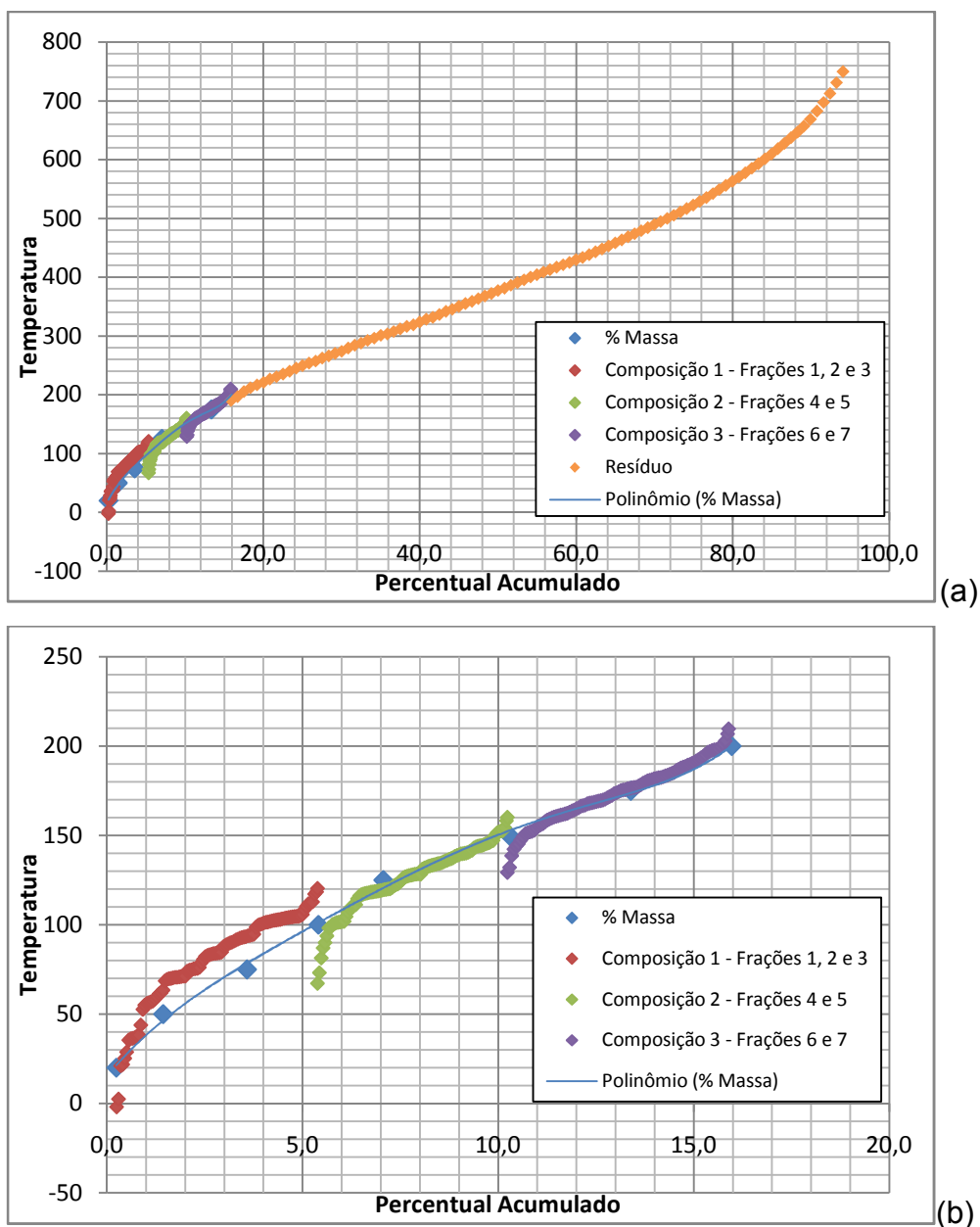


Figura 3.11 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 C (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo

3.2.4 Destilação Amostra 503D

Esta foi a última destilação das amostras 503 e a perda foi direcionada ao resíduo, como pode ser observado na Tabela 3.7. A perda está dentro do aceitável como dito anteriormente e pode ter acontecido devido a perda na retirada do termopar do balão ou resíduo que permaneceu dentro do sistema que não retornou para o balão.

Tabela 3.7 - Balanço de massa da amostra 503D

UNIDADE 1	Massa (g)	% Massa	Volume (mL)	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	2658,9	100,0	3097,9	100,0	0,8583	32,6	32,4	0,2
Leves	7,8	0,3	13	0,4	0,6000	100,0	0,3	
Destilado	414,3	15,6	559,1	18,0	0,7410	58,4	9,1	
Resíduo	2201,2	82,8	2482,4	80,1	0,8867	27,4	22,7	
Perdas	35,6	1,3	43,3	1,4		27,4	0,4	R
Resíduo Total		84,1		81,5				
200		100,0						

Para se evitar, novamente, uma perda dos leves utilizou-se outro tipo de “trap” com uma torneira com banho de gelo seco e álcool e este foi colocado dentro de outro banho de gelo seco e álcool. Entretanto, os resultados não foram satisfatórios, pois a torneira sob tal temperatura não abriu e quando deixava-se chegar a uma temperatura na qual pudesse ser aberta retirando o banho, os leves evaporavam, ocorrendo também perdas.

Tabela 3.8 - Dados da destilação da amostra 503D

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Média (°C)	Ponto Médio % Massa	Ponto Médio % Vol.	Dens. Rel. 20/4 (g/cm ³)	°API	Taxa de Destilação (mL/min)
0	20	7,8	13,0	0,3	0,4	0,3	0,4				0,6000	100,0	
1	50	41,7	64,3	1,6	2,1	1,9	2,5	35,0	1,1	1,5	0,6480	85,7	1,19
2	75	42,0	61,0	1,6	2,0	3,4	4,5	62,5	2,7	3,5	0,6888	72,6	1,09
3	100	60,0	82,4	2,3	2,7	5,7	7,1	87,5	4,6	5,8	0,7278	61,8	1,56
4	125	36,9	50,1	1,4	1,6	7,1	8,7	112,5	6,4	7,9	0,7368	59,4	2,38
5	150	82,1	108,2	3,1	3,5	10,2	12,2	137,5	8,6	10,5	0,7591	53,9	1,64
6	175	97,8	125,3	3,7	4,0	13,9	16,3	162,5	12,0	14,3	0,7805	48,9	1,06
7	200	53,8	67,8	2,0	2,2	15,9	18,5	187,5	14,9	17,4	0,7935	45,9	1,33

Nesta amostra foram obtidos 15,9% em massa e 18,5% em volume de destilado e suas taxas de destilação permaneceram quase constantes, com exceção da retirada da fração 4, porém só duas ficaram dentro da faixa fixada. A curva PEV está montada na Figura 3.12.

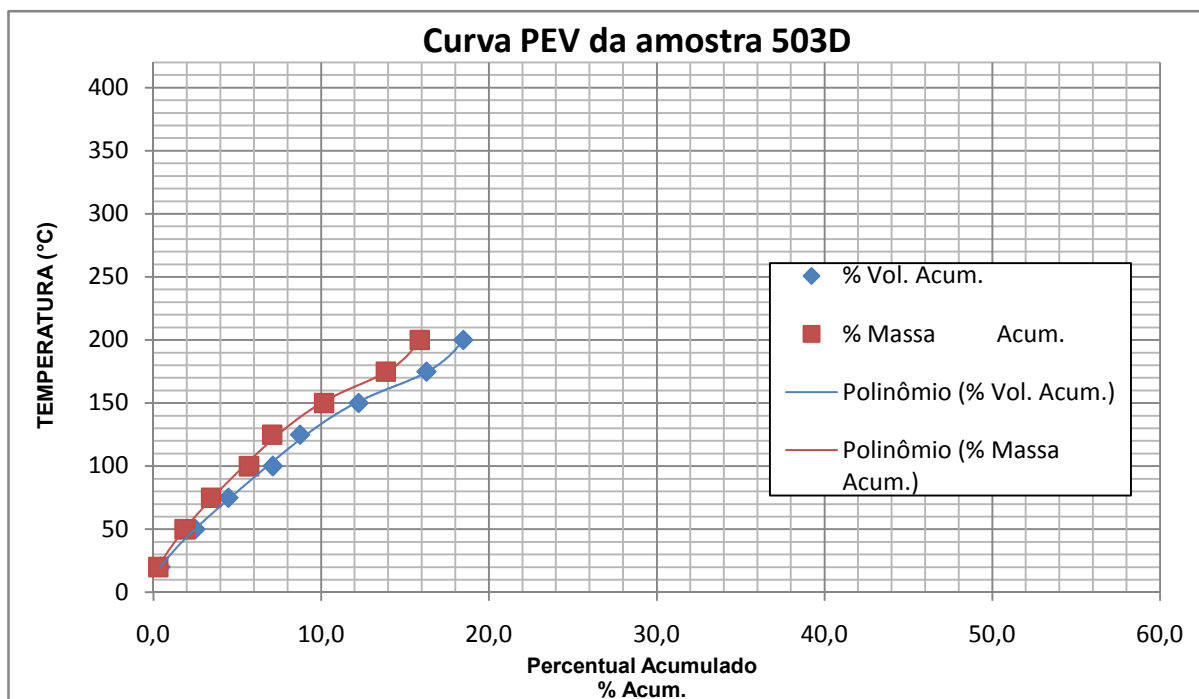


Figura 3.12 - Curva PEV da Amostra 503D

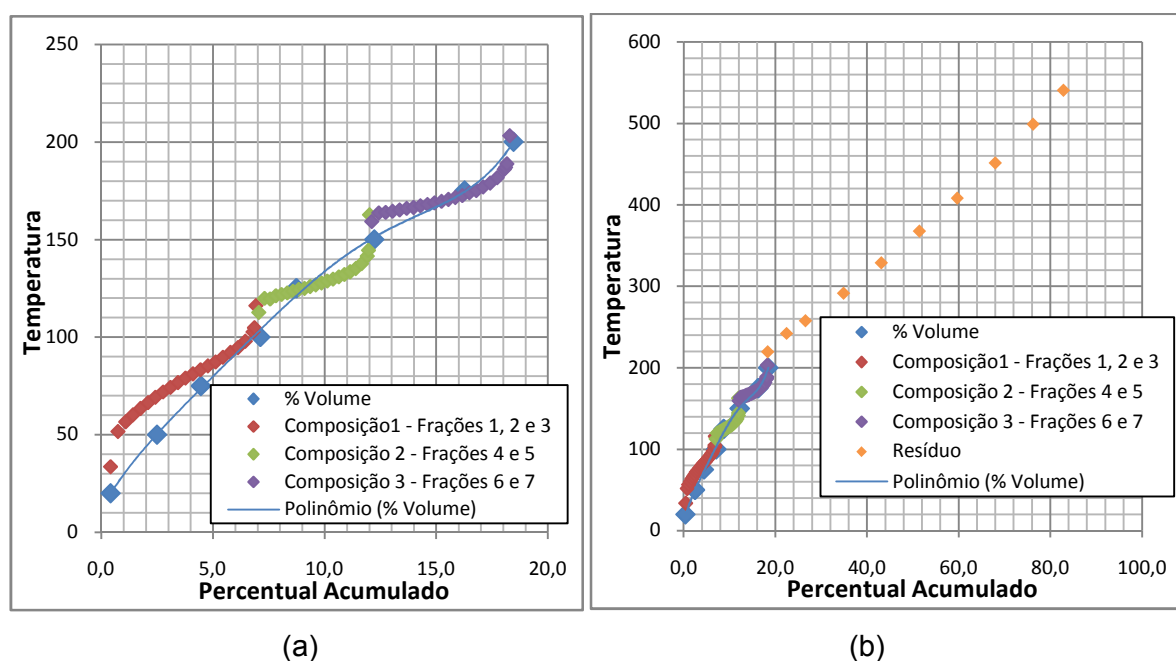


Figura 3.13 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 503 D

O valor do GAP para a D 86 da primeira composição-segunda composição, segunda composição-terceira composição, terceira composição-resíduo para 5%-95% e IBP-FBP são, respectivamente, (17,2; 3,5); (22,3; 3,5) e (56,1; 16,3). Este gráfico mostra que a D 86 condiz com os pontos de corte da D 2892, sendo que, como nas anteriores ocorreu uma pequena diferença nas amostras leves.

O mesmo pode ser notado na Figura 3.14 onde os leves também não possuem mais seus componentes iniciais quando foi retirado do petróleo pela destilação.

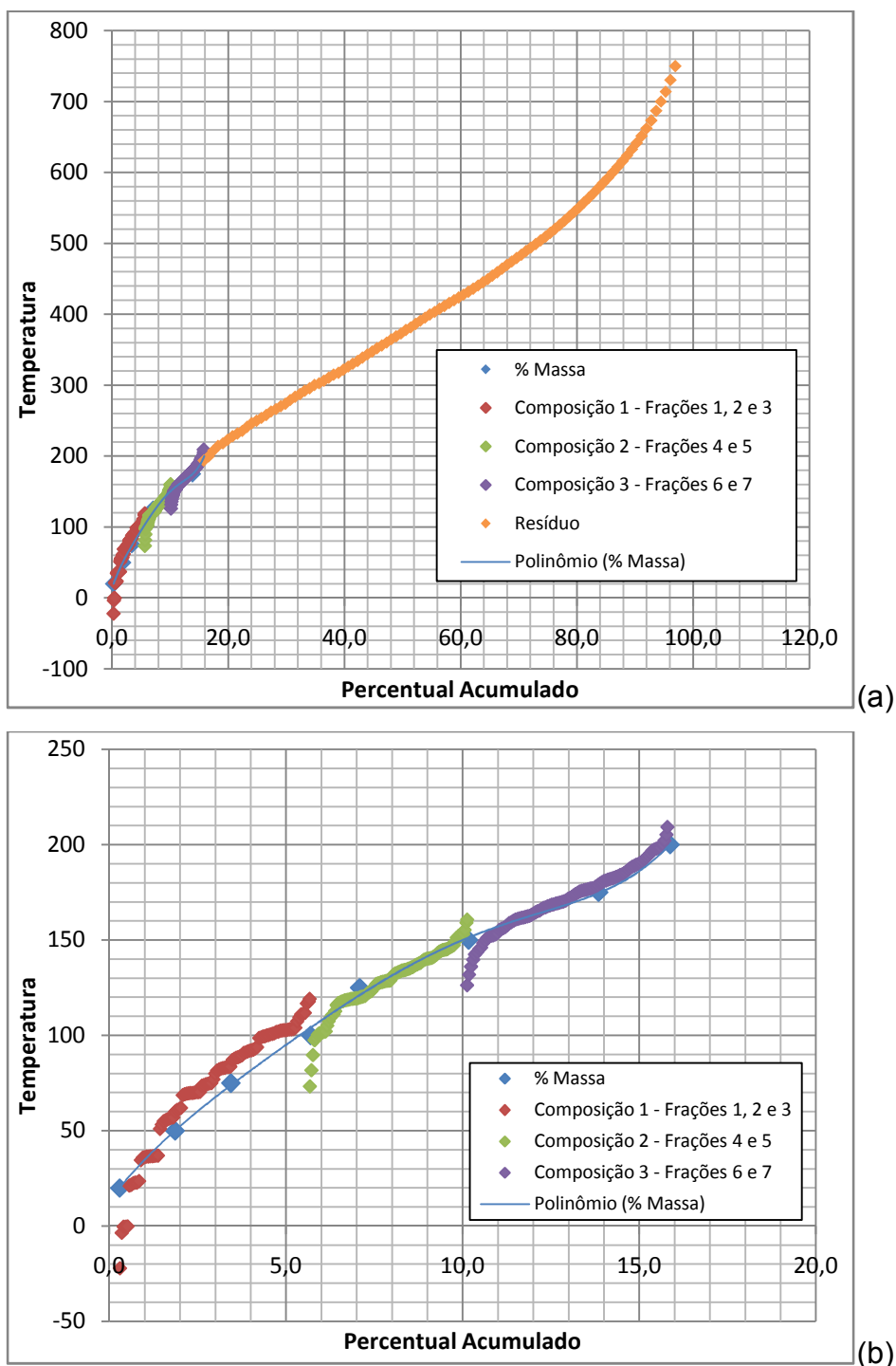


Figura 3.14 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 503 D (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo

3.2.5. Comparação dos dados das Amostras 503

A comparação entre os dados e as Curvas PEV da Amostra 503 estão na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Dados da porcentagem em massa e em volume das destilações das amostras 503

Fr	Temp (°C)	% Massa				% Volume			
		A	B	C	D	A	B	C	D
0	20	0,0	0,3	0,2	0,3	0,1	0,4	0,3	0,4
1	50	1,0	1,0	1,2	1,6	1,3	1,3	1,5	2,1
2	75	2,1	1,7	2,1	1,6	2,6	2,1	2,7	2,0
3	100	1,8	1,9	1,8	2,3	2,1	2,2	2,1	2,7
4	125	1,9	1,3	1,7	1,4	2,2	1,6	1,9	1,6
5	150	3,0	3,7	3,2	3,1	3,4	4,2	3,6	3,5
6	175	2,8	3,5	3,1	3,7	3,0	3,9	3,4	4,0
7	200	2,8	2,0	2,6	2,0	3,1	2,0	2,8	2,2

A análise dos dados acima pelo teste T e pela Anova no Excel não mostrou nenhuma diferença estatisticamente significativa entre os dados, além dos dados estarem dentro do intervalo de reprodutibilidade, de 1,2% em massa e em volume para destilações atmosféricas e 1,4% em massa e 1,5% em volume para baixas pressões. A reprodutibilidade é utilizada neste caso pelo motivo das destilações não serem realizadas em um pequeno intervalo de tempo e com os mesmos parâmetros para cada.

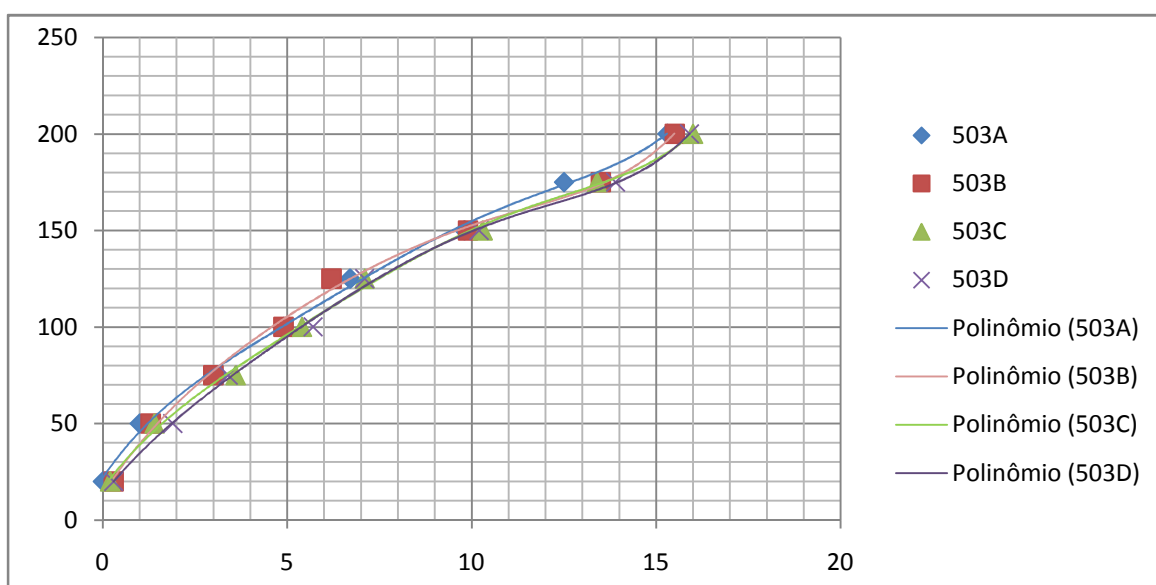


Figura 3.15 - Curva PEV das Amostras 503

Podemos ver através dos dados e da Figura 3.15 que não existe uma diferença expressiva entre os resultados e entre as curvas. Obtendo, então, curvas PEV semelhantes para estas amostras.

3.2.6 Destilação Amostra 630B

Para este novo grupo, das amostras 630, será discutido primeiramente, os dados de sua segunda destilação pelo motivo da primeira e terceira destilação deste grupo ter sido completa, ou seja, foi feita a parte de baixas pressões.

Nesta destilação como nas anteriores não foi realizada a desbutanização completa, observando então uma perda de 0,8 % em massa e em volume na parte dos leves. Obteve-se quase a mesma porcentagem de retirada (Tabela 3.10), que é explicada pela origem do petróleo ser a mesma com uma diferença apenas da data de coleta.

Tabela 3.10- Balanço de massa da amostra 630B

UNIDADE 1	Massa (g)	% Massa	Volume (mL)	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	2699,4	100,0	3142,2	100,0	0,8591	32,4	32,3	0,2
Leves	5,9	0,2	9,83	0,3	0,6000	100,0	0,2	
Destilado	426,3	15,8	574,5	18,3	0,7420	58,2	9,2	
Resíduo	2246,8	83,2	2532,7	80,6	0,8871	27,3	22,7	
Perdas	20,5	0,8	25,1	0,8		58,2	0,2	D
Resíduo Total		84,0		81,4				

200

100,0

Tabela 3.11 - Dados da destilação da amostra 630B

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Média (°C)	Ponto Médio % % Massa Vol.		Dens. Rel. 20/4	°API
0	20	5,9	9,8	0,2	0,3	0,2	0,3				0,6000	100,0
1	50	36,3	57,0	1,3	1,8	1,6	2,1	35,0	0,9	1,2	0,637	88,9
2	75	43,9	63,7	1,6	2,0	3,2	4,2	62,5	2,4	3,1	0,6889	72,5
3	100	33,3	46,3	1,2	1,5	4,4	5,6	87,5	3,8	4,9	0,7191	64,1
4	125	74,0	100,5	2,7	3,2	7,2	8,8	112,5	5,8	7,2	0,7363	59,5
5	150	69,6	91,6	2,6	2,9	9,7	11,7	137,5	8,5	10,3	0,7596	53,8
6	175	73,1	94,1	2,7	3,0	12,5	14,7	162,5	11,1	13,2	0,7769	49,7
7	200	96,1	121,3	3,6	3,9	16,0	18,6	187,5	14,2	16,7	0,7922	46,2

A curva PEV desta amostra foi montada de acordo com os dados da Tabela 3.11, Figura 3.16.

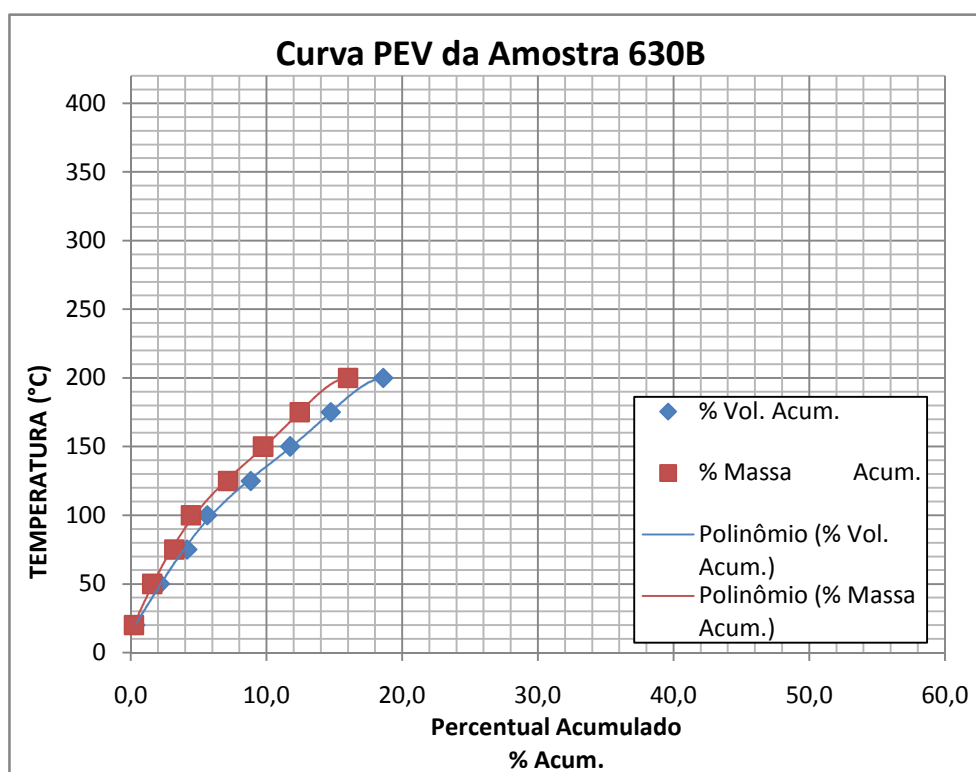


Figura 3.16 - Curva PEV da Amostra 630B

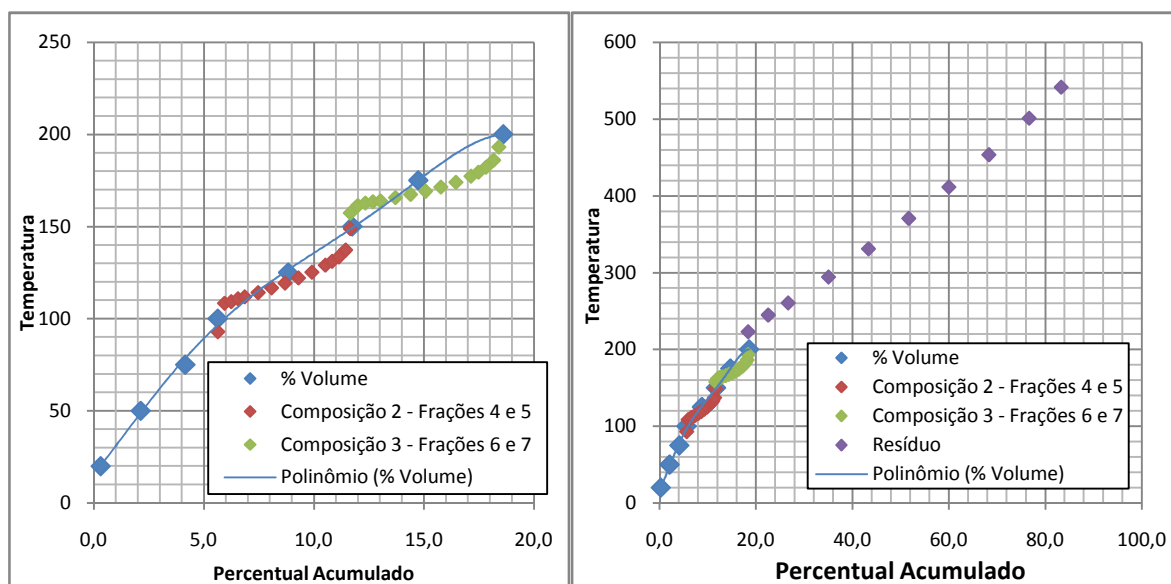


Figura 3.17 - Curva PEV (% em volume) comparada com a D 86 (a) e D 1160 (b) (para o resíduo) para a amostra 630 B

Pode ser percebido nos gráficos da Figura 3.17 que não há pontos de ebulição em comum entre as composições 2 e 3, e a composição 3 e o resíduo. O GAP foi

calculado obtendo para 5%-95% e IBP-FBP, respectivamente, 12,6; 8,5 para primeira comparação e 58,9; 29,5 para segunda comparação.

A Figura 3.18 apresenta as curvas do SIMDIS comparada com a PEV deste trabalho, onde observa-se o mesmo que já foi discutido anteriormente.

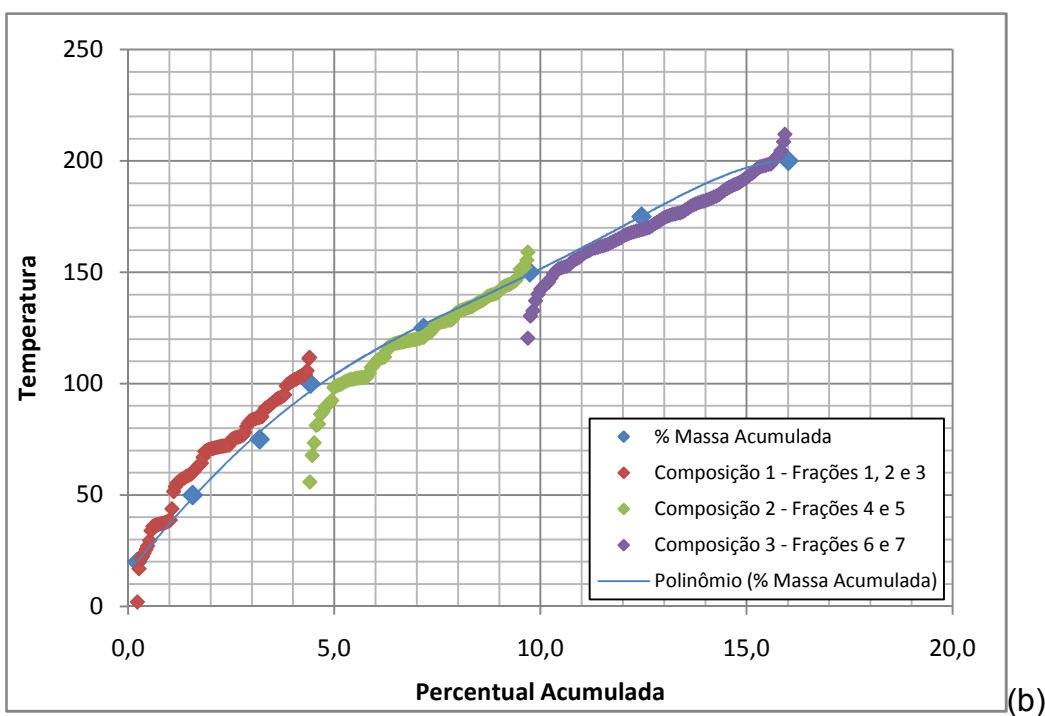
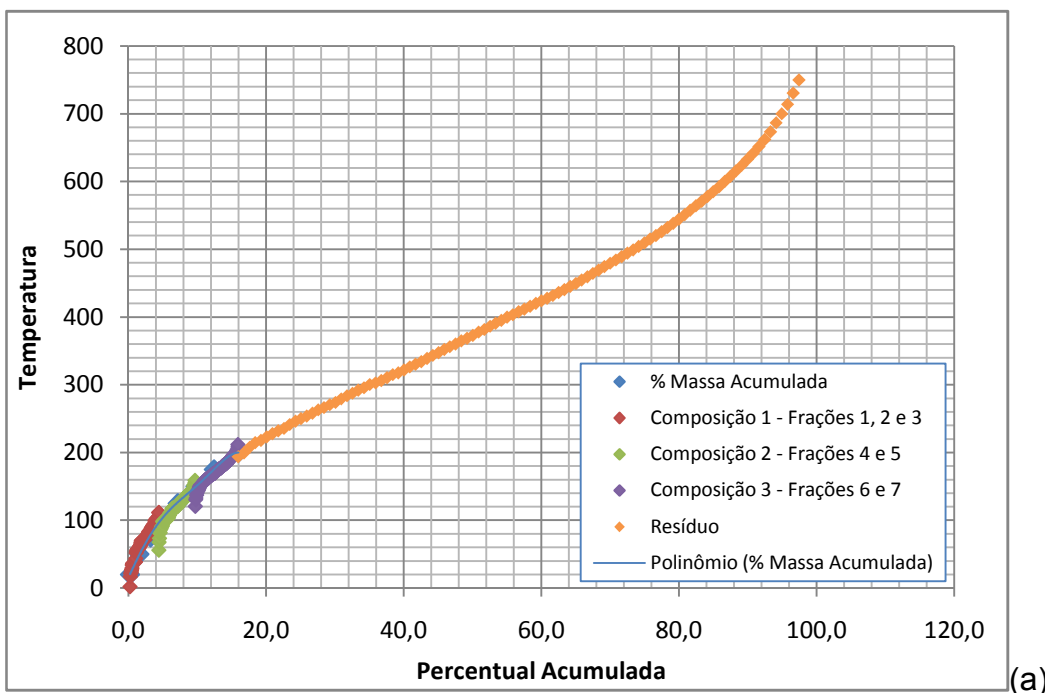


Figura 3.18 - Curva PEV (% em massa acumulada) comparada com a Destilação Simulada para as composições da amostra 630 B (a) com a curva do resíduo e (b) sem a curva do resíduo

3.2.7 Destilação Amostra 630A

Nesta destilação foi feito o primeiro teste do equipamento de destilações a pressões sub-atmosféricas e, então, completada a curva PEV da destilação. A Tabela 3.12 mostra tanto o balanço de massa para a destilação atmosférica quanto para baixas pressões. Nele vemos que as perdas em volume foram um pouco maiores que aceitável, porém as perdas em massas foram menores.

A perda da destilação atmosférica pode ser colocada tanto no resíduo como no destilado em favor do Delta API. Porém, durante a retirada dos leves observou-se uma redução da pressão do sistema ocorrem perda de grande parte dos leves.

Enquanto que a baixas pressões a perda é colocada no resíduo, pois as frações ficaram cada vez mais viscosas e por conseqüência algumas permaneceram na parede do sistema. Esta perda no sistema pode ter ocorrido durante a retirada das frações, pois estava ocorrendo inundações.

Além disso, alguma perda na composição e em algumas frações ocorreu pelo fato desta amostra ter sido destilada a pressão atmosférica e o resíduo ter sido removido para um outro recipiente. Na pesagem foi observada uma diferença de massa de 283,8 g.

Tabela 3.12 - Balanço de Massa da Amostra 630 A

(continua)

Atmosférica UNIDADE 1	Massa	% Massa	Volume	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	°API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	2470,2	100,0	2875,7	100,0	0,8590	32,5	32,3	0,2
Leves	4,6	0,2	7,7	0,3	0,6000	100,0	0,2	
Destilado	359,4	14,5	481,8	16,8	0,7459	57,2	8,3	
Resíduo	2072,1	83,9	2337,1	81,3	0,8866	27,9	23,4	
Perdas	34,1	1,4	49,1	1,7		27,9	0,4	D ou/e R
Resíduo Total		85,3		83,0				
	200		100,0					

(conclusão)

B. Pressão UNIDADE 1	Massa	% Massa	Volume	%		Densidade	API		Delta
				Volume	Densidade		20/04	API	
Carga	1788,3	72,4	2017,1	70,1	0,8866	27,9	19,3	-8,6	
Destilado	757,9	30,7	891,6	31,0	0,8500	34,2	10,5		
Resíduo	1009,3	40,9	1092,8	38,0	0,9236	21,1	8,6		
Perdas	21,2	0,9	32,7	1,1		21,1	0,2	R	
Resíduo		41,7		39,1					
	394	72,4							

Uma observação interessante é que após terem sido retirados 14,5% em massa e 16,8% em volume da destilação atmosférica, foram retirados mais 30,7 % em massa e 31,0% em volume, logo, um total de 45,4% em massa e 48,0% em volume foram removidos na forma de frações desta destilação.

Então, a maior parte dos derivados deste petróleo está na região entre 200-400°C, ligada a produção de querosene de aviação e diesel. Isto por ser visto na Tabela 3.13 onde os maiores volumes retirados das frações foram nesta região.

Tabela 3.13 - Dados da destilação da amostra 630A

Fr	Temp.	Massa	Vol.	% Mas. Unida	% Vol. Unida	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Media	Ponto Médio		Dens. Rel. 20/4	API
									% Massa	% Vol.		
0	20	4,6	7,7	0,2	0,3	0,2	0,3				0,6000	100,0
1	50	19,7	30,0	0,8	1,0	1,0	1,3	35,0	0,6	0,8	0,6557	82,7
2	75	33,5	49,1	1,4	1,7	2,3	3,0	62,5	1,7	2,2	0,6821	74,6
3	100	38,6	53,8	1,6	1,9	3,9	4,9	87,5	3,1	4,0	0,7181	64,2
4	125	62,1	84,3	2,5	2,9	6,4	7,8	112,5	5,2	6,4	0,7368	59,4
5	150	67,3	88,5	2,7	3,1	9,1	10,9	137,5	7,8	9,4	0,7605	53,5
6	175	73,5	94,4	3,0	3,3	12,1	14,2	162,5	10,6	12,5	0,7783	49,4
7	200	64,7	81,7	2,6	2,8	14,7	17,0	187,5	13,4	15,6	0,7918	46,3
8	224	59,2	73,1	2,4	2,5	17,1	19,6	212,2	15,9	18,3	0,8094	42,5
9	250	58,8	71,6	2,4	2,5	19,5	22,1	237,2	18,3	20,8	0,8208	40,1
10	276	94,2	113,1	3,8	3,9	23,3	26,0	262,8	21,4	24,0	0,8328	37,6
11	300	83,2	98,4	3,4	3,4	26,7	29,4	287,8	25,0	27,7	0,8456	35,1
12	325	104,3	123,4	4,2	4,3	30,9	33,7	312,7	28,8	31,6	0,8453	35,1
13	351	124,8	144,5	5,1	5,0	36,0	38,7	338,0	33,4	36,2	0,8635	31,7
14	377	110,0	126,6	4,5	4,4	40,4	43,1	363,8	38,2	40,9	0,8695	31,6
15	394	123,5	141,0	5,0	4,9	45,4	48,0	385,5	42,9	45,6	0,8757	29,4

Abaixo encontra-se a curva PEV completa para esta amostra, onde o que foi dito acima é explicado por sua maior inclinação nesta região (Figura 3.19).

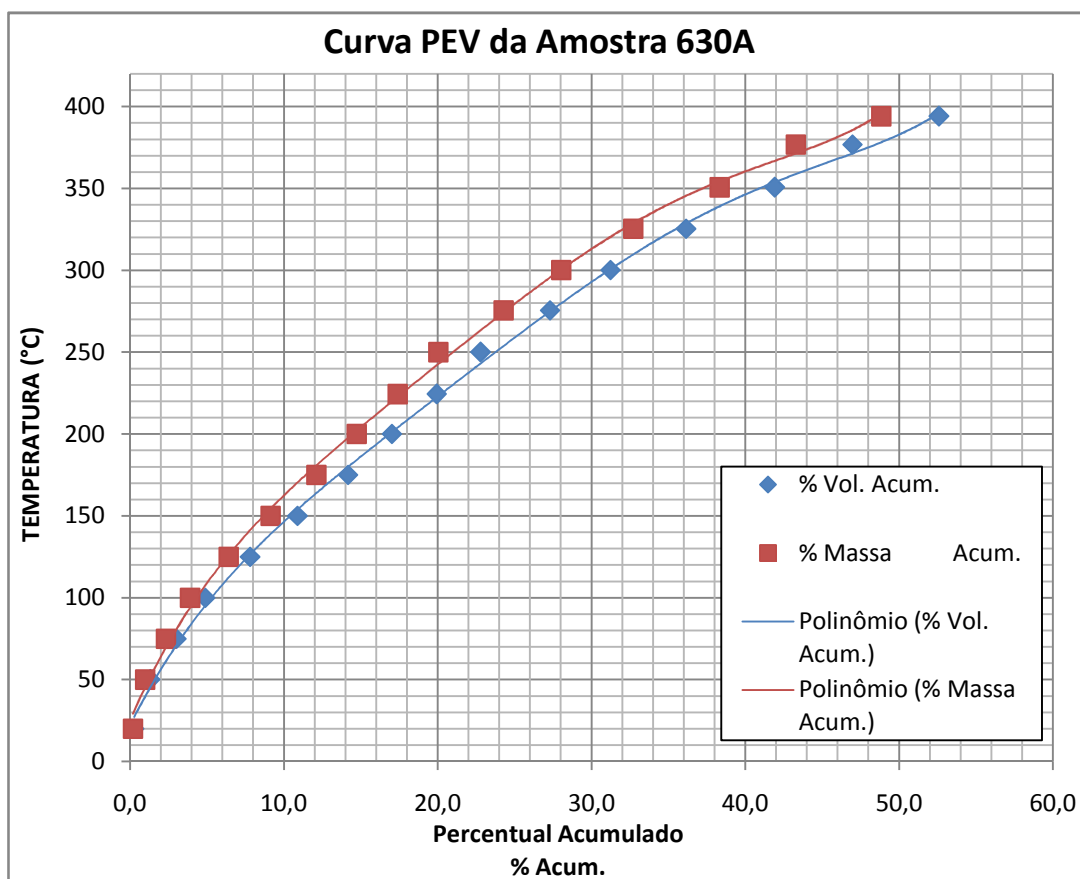


Figura 3.19 - Curva PEV da Amostra 630A

3.2.8 Destilação Amostra 630C

Esta etapa foi mais importante e a última destilação realizada, pois foram feitas as duas partes da destilação sem a remoção do resíduo da atmosférica, ou seja, foi feita de forma direta. Foi realizada a etapa da desbutanização que surpreendeu devido ao valor dos leves obtidos e que eram perdidos e os cortes terem sido retirados por volume, ou seja, de 70 em 70 mL. Porém, o C₁ e o C₂ que são gases mais leves foram desprezados em função de sua pouca influência no balanço de massa e a norma ASTM D 2892 não enfatizar sua retirada.

Tabela 3.14 - Balanço de Massa da Amostra 630C

UNIDADE 1	Massa (g)	% Massa	Volume (mL)	% Volume	Densidade 20/04 (g/cm ³)	°API	Contribuição do °API	Delta API
Carga	2833,3	100,0	3298,0	100,0	0,8591	32,4	32,6	0,2
Leves	19,5	0,7	32,5	1,0	0,6000	100,0	0,7	
Destilado	1031,6	36,4	1303,0	39,5	0,7917	46,3	16,9	
Resíduo	1755,6	62,0	1936,0	58,7	0,9068	23,9	14,8	
Perdas	26,6	0,9	26,5	0,8		23,9	0,2	R
Resíduo Total		62,9		59,5				
	317	100,0						

Através do balanço de massa pode-se ver que a porcentagem acumulada foi menor que a destilação anterior, porém desligou-se o sistema em 317°C enquanto que a anterior em 394°C. Para se obter os valores de porcentagem em massa e em volume para a temperatura de 394°C fez-se a média das regressões quadrática e cúbica para cada uma das porcentagens, que forneceram valores acumulados de 56,5% e 58,4%, respectivamente. Logo desta destilação foi obtido um maior rendimento que na anterior. A perda foi direcionada ao resíduo, podendo ter acontecido o mesmo que ocorreu anteriormente com perda no sistema.

Tabela 3.15 - Dados da destilação da Amostra 630C

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Massa Acum.	% Vol. Acum.	Temp. Média (°C)	Ponto Médio % Massa (g)	Ponto Médio % Vol. (mL)	Dens. Rel. 20/4 (g/cm ³)	°API
0	16	19,5	32,5	0,7	1,0	0,7	1,0				0,6000	100,0
1	53	47,7	74,2	1,7	2,3	2,4	3,2	34,5	1,5	2,1	0,6427	87,0
2	94	48,8	69,2	1,7	2,1	4,1	5,3	73,5	3,2	4,3	0,7046	68,0
3	112	52,2	71,4	1,8	2,2	5,9	7,5	103,0	5,0	6,4	0,7308	61,0
4	131	52,2	70,4	1,8	2,1	7,8	9,6	121,5	6,9	8,6	0,7423	58,0
5	149	52,5	69,1	1,9	2,1	9,6	11,7	140,0	8,7	10,7	0,7599	53,7
6	167	59,7	77,3	2,1	2,3	11,7	14,1	158,0	10,7	12,9	0,7727	50,7
7	181	55,8	71,2	2,0	2,2	13,7	16,2	174,0	12,7	15,2	0,7838	48,1
8	202	56,0	70,6	2,0	2,1	15,7	18,4	191,5	14,7	17,3	0,7936	45,9
9	217	64,6	79,8	2,3	2,4	18,0	20,8	209,3	16,8	19,6	0,8096	42,4
10	226	58,4	71,8	2,1	2,2	20,0	23,0	221,1	19,0	21,9	0,8134	41,6
11	240	58,5	71,5	2,1	2,2	22,1	25,1	232,8	21,1	24,1	0,8189	40,5
12	246	56,9	68,8	2,0	2,1	24,1	27,2	242,8	23,1	26,2	0,8273	38,7
13	266	58,2	70,0	2,1	2,1	26,2	29,3	255,6	25,1	28,3	0,8312	37,9
14	274	59,5	71,3	2,1	2,2	28,3	31,5	270,0	27,2	30,4	0,8349	37,2
15	277	61,5	72,5	2,2	2,2	30,4	33,7	275,7	29,3	32,6	0,8486	34,5
16	295	60,3	71,3	2,1	2,2	32,6	35,9	286,0	31,5	34,8	0,8458	35,0
17	305	62,0	73,8	2,2	2,2	34,7	38,1	300,0	33,7	37,0	0,8410	36,0
18	317	66,7	78,9	2,4	2,4	37,1	40,5	311,0	35,9	39,3	0,8449	35,2

Outra mudança realizada durante esta destilação foi que os leves não foram pesados e sim transferidos para uma proveta graduada e verificado seu volume o que se mostrou mais fácil e com menor perda.

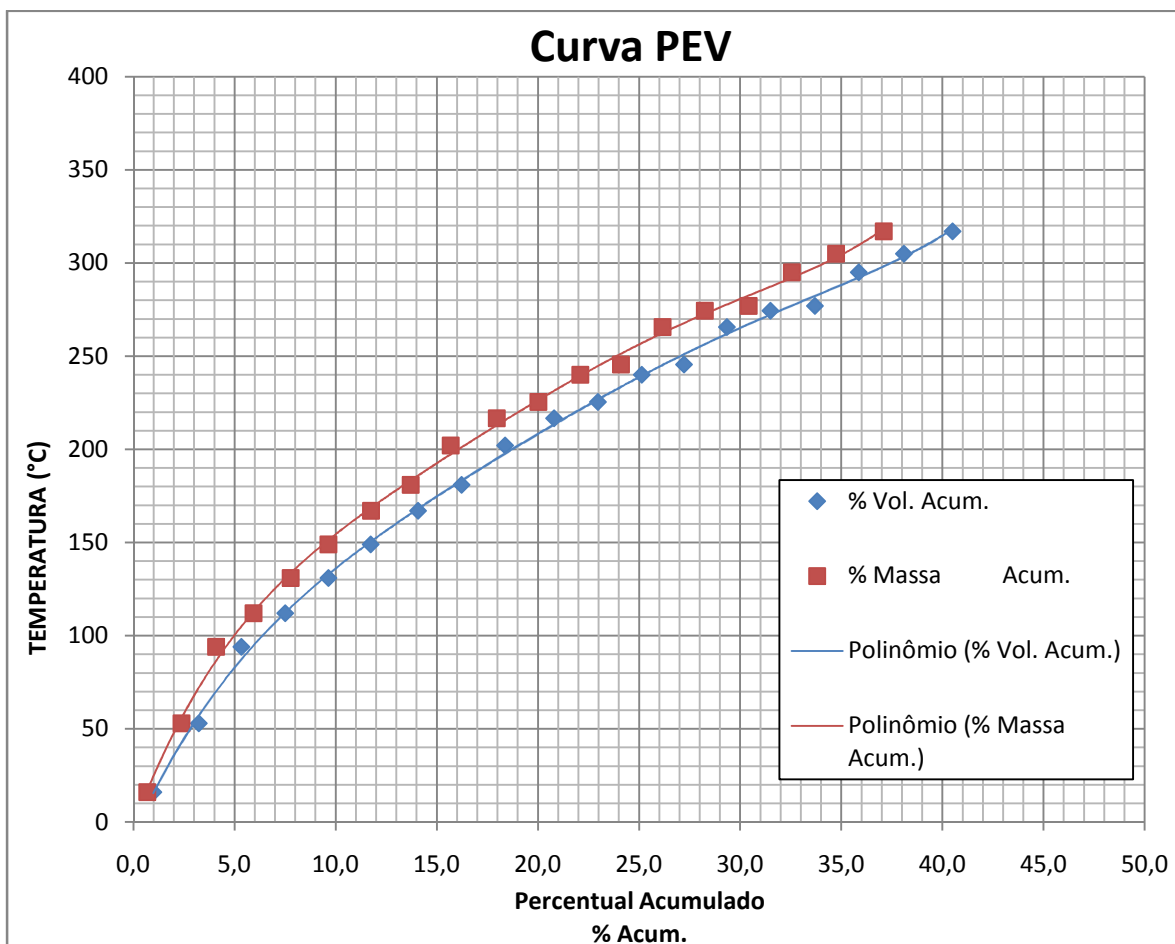


Figura 3.20 - Curva PEV da Amostra 630C

3.2.9 Comparação dos dados das Amostras 630

Os gráfico das Figuras 3.21 e 3.22 mostram uma comparação das curvas PEV para as amostras 630A, 630B e 630C, expressas em termos de % em massa e em volume.

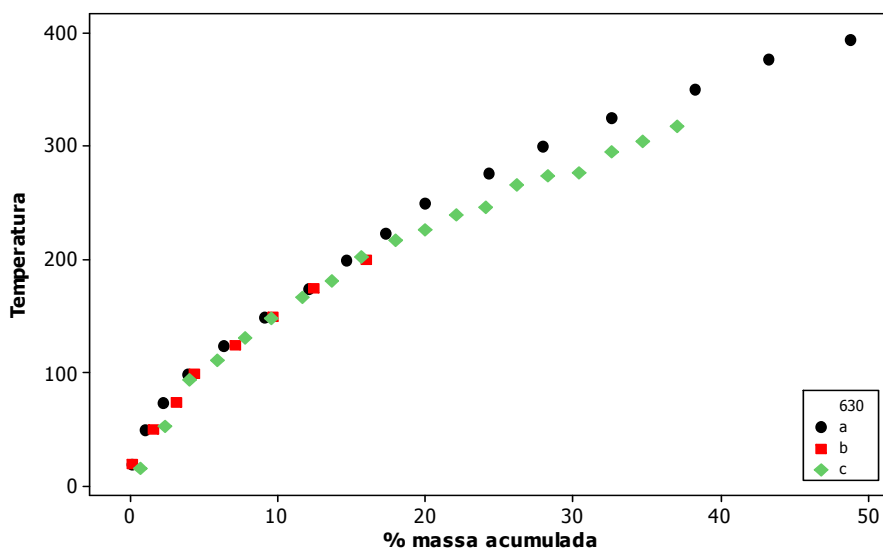


Figura 3.21 - Curvas PEV (% massa acumulada X Temperatura) das amostras 630

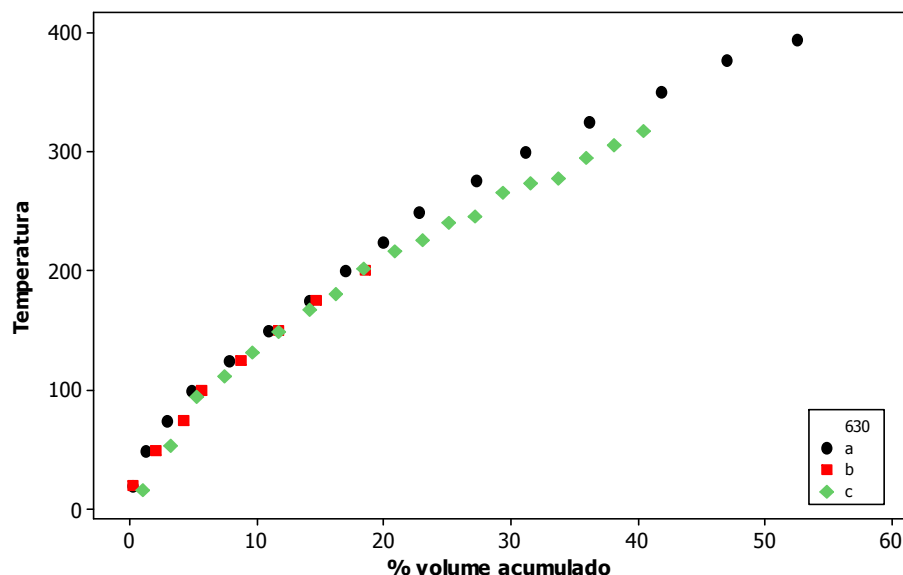


Figura 3.22 - Curvas PEV (% volume acumulada X Temperatura) das amostras 630

Durante as destilações atmosféricas não ocorram mudanças entre os gráficos, a não ser com relação a uma quantidade maior de leves retirado da amostra 630C devido a etapa de desbutanização. Contudo, a baixas pressões houve uma diferença significativa entre a amostra A e C que é explicada, como já dito anteriormente, pelo fato de parte da amostra ter sido perdida. Ou explicada cientificamente pelo fato de que a composição da amostra 630 A diminuiu, aumentando assim sua pressão pelo fato da pressão no sistema permanecer constante durante aquele processo, e por conseqüência, a temperatura também aumenta. Logo, pode-se observar na Figura 3.22 duas curvas paralelas.

3.3 Análises de frações utilizando métodos quimiométricos

Além das destilações nas quais os resultados já foram discutidos também foi realizado um reconhecimento e aprendizagem de alguns parâmetros realizados em frações de petróleo. As frações utilizadas foram obtidas pela destilação realizada no CENPES/Petrobras e devido a política interna da empresa e o contrato entre as partes envolvidas no projeto, os dados fornecidos – tanto das frações como do petróleo – são sigilosos, sendo assim, serão referenciados por códigos.

As frações de dois petróleos A e B de °API's diferentes. Do petróleo A (16,9 °API) foram analisadas 25 frações e do Petróleo B (25,6 °API) foram analisadas 36 frações sendo que neste total de cada Petróleo a maioria das frações estavam duplicadas, logo nesta primeira análise, como os resultados foram muito próximos ou idênticos, foi utilizado a média dos valores. As análises realizadas com estas frações foram de densidade a 20°C, viscosidade a 40°C, teor de enxofre, infravermelho e o °API foi calculado para cada uma. Os resultados, exceto os espectros de infravermelho (Anexo 1), estão dispostos nas tabelas abaixo.

Tabela 3.16 - Resultados das análises para o petróleo A

<i>Fração</i>	<i>Densidade 20°C (g/cm³)</i>	<i>°API</i>	<i>Viscosidade 40°C (cm³/s)</i>	<i>Teor de Enxofre 10⁻⁴ (%m/m)</i>
1	0,7752	50	0,68204	149,742
2	0,8184	40,6	1,1665	386,064
3	0,8408	36,1	1,7633	599,822
4	0,8542	33,4	2,3504	953,723
5	0,8752	29,5	3,7767	1788,893
6	0,8835	28,0	5,0016	2312,923
7	0,8920	26,5	6,7371	2840,499
8	0,9037	24,5	9,8558	3548,669
9	0,9141	22,7	15,198	3189,050
10	0,9221	21,4	23,541	3501,829
11	0,9264	20,6	37,428	4110,959
12	0,9341	19,4	56,065	4341,016

Tabela 3.17 - Resultados das análises para o petróleo B

<i>Fração</i>	<i>Densidade a 20°C (g/cm³)</i>	<i>°API</i>	<i>Viscosidade a 40°C (cm³/s)</i>	<i>Teor de Enxofre 10⁻⁴ (%m/m)</i>
1	0,6711	77,9	X	39,619
2	0,7252	62,4	0,44899	17,827
3	0,7472	56,8	0,57975	45,418
4	0,7665	52,1	0,71574	198,435
5	0,7851	47,8	0,8794	481,958
6	0,8032	43,8	1,1184	595,344
7	0,8127	41,8	1,3071	942,407
8	0,8265	38,9	1,5527	1129,977
9	0,8334	37,5	1,9162	1476,903
10	0,8415	35,9	2,3219	1913,021
11	0,8496	34,3	2,8514	2696,482
12	0,8541	33,4	3,5816	3251,367
13	0,8556	33,1	4,5069	3569,823
14	0,8745	29,6	5,9573	4023,134
15	0,8849	27,7	8,0975	4402,448
16	0,8951	25,9	11,069	4876,340
17	0,9010	24,9	15,518	5107,706
18	0,9061	24,0	22,287	5208,078
19	0,9091	23,5	27,418	5210,98

Da Curva PEV foram retirados os dados de temperatura pela percentagem em massa e/ou volume acumulados que foram relacionados nas tabelas abaixo.

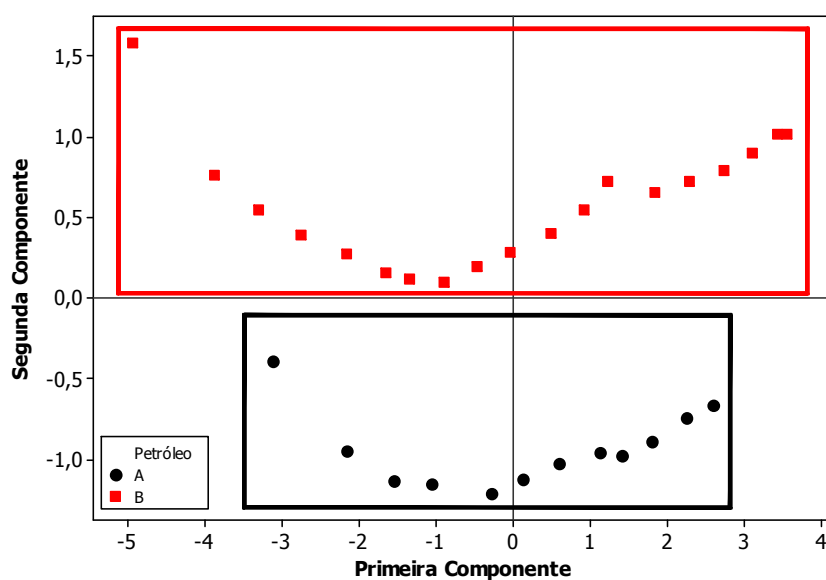
Tabela 3.18 - Dados da PEV para o petróleo A

<i>Fração</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% massa acumulada</i>	<i>% de volume acumulado</i>
1	164	2,1	2,5
2	207	4,1	4,9
3	236	6,3	7,4
4	257	8,6	10,0
5	288	11,4	13,0
6	300	13,6	15,4
7	315	16,1	18,0
8	333	18,5	20,6
9	351	21,1	23,2
10	365	23,6	25,8
11	388	26,1	28,4
12	400	28,5	30,9

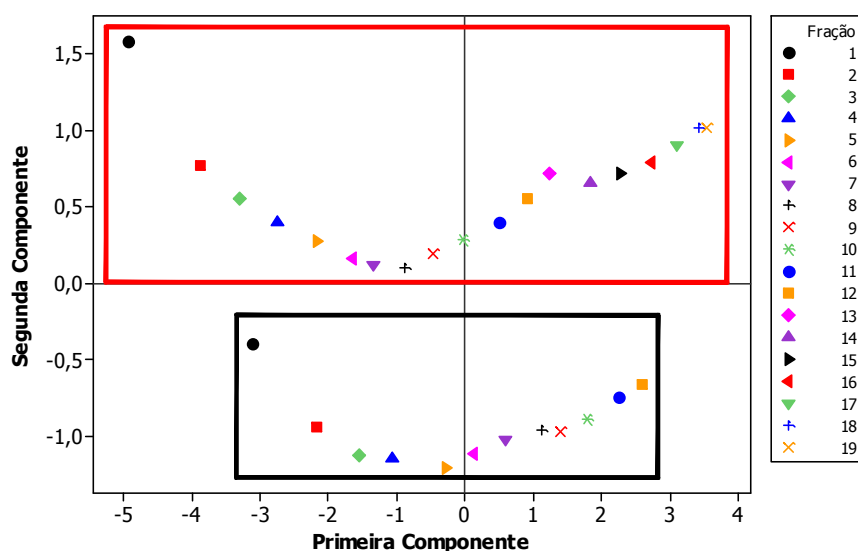
Tabela 3.19 - Dados da PEV para o petróleo B

<i>Fração</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>% massa acumulada</i>	<i>% de volume acumulado</i>
1	86	2,6	3,6
2	111	4,8	6,3
3	134	7,1	9,0
4	157	9,3	11,7
5	179	11,7	14,4
6	201	14,1	17,1
7	210	15,2	18,2
8	226	17,6	20,9
9	243	20,2	23,6
10	260	22,7	26,3
11	277	25,2	29,0
12	293	27,7	31,6
13	308	30,2	34,2
14	330	32,8	36,9
15	345	35,4	39,6
16	360	38,0	42,2
17	377	40,7	44,8
18	393	43,4	47,5
19	400	44,2	48,3

Todos os dados das Tabelas 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 foram trabalhados no programa MINITAB 14, tendo sido feitas PCA e Análise de Cluster para verificar a separação entre os dois petróleos, obtendo-se os seguintes resultados:



(a)



(b)

Figura 3.23 - Gráficos dos escores para as análises das frações em função do petróleo (a) e em função das frações (b)

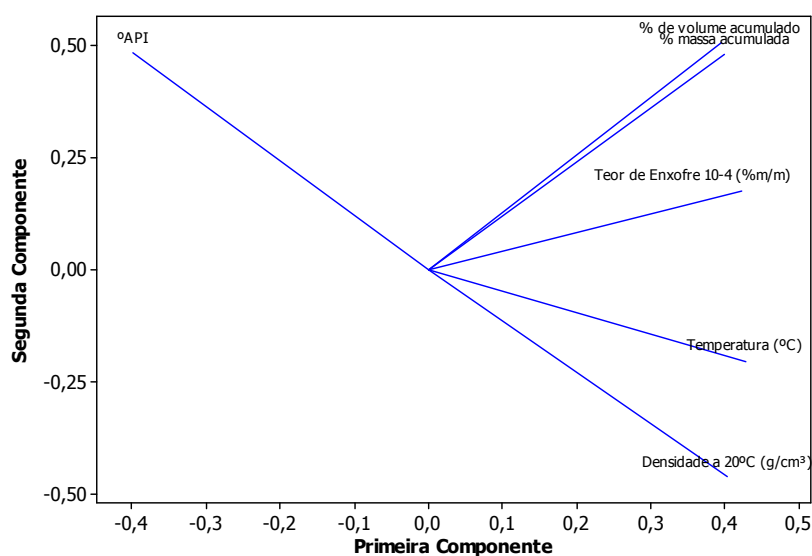


Figura 3.24 - Gráfico dos pesos para as análises das frações

Como se pode ver nos gráficos dos escores os grupos das frações de cada petróleo ficam separados e formam uma curva e as frações estão em ordem crescente de fração. A curva possui a mesma tendência. O gráfico dos pesos mostra que as % em massa e em volume possuem influência quase idênticas (vetores de mesmo comprimento). Além disso, o °API tem tendência inversa a densidade o que é explicada pela relação entre estes dois parâmetros.

Na análise da PCA obtivemos pela variância acumulada que a primeira e a segunda componente já explicam 91,6% dos dados. Com os escores obtidos, foi realizada a análise de cluster para estudo das similaridades entre as amostras. O dendograma obtido é mostrado na Figura 3.25. Este dendograma mostra que apesar do gráfico dos escores separar os dois grupos, os dados não possuem similaridade.

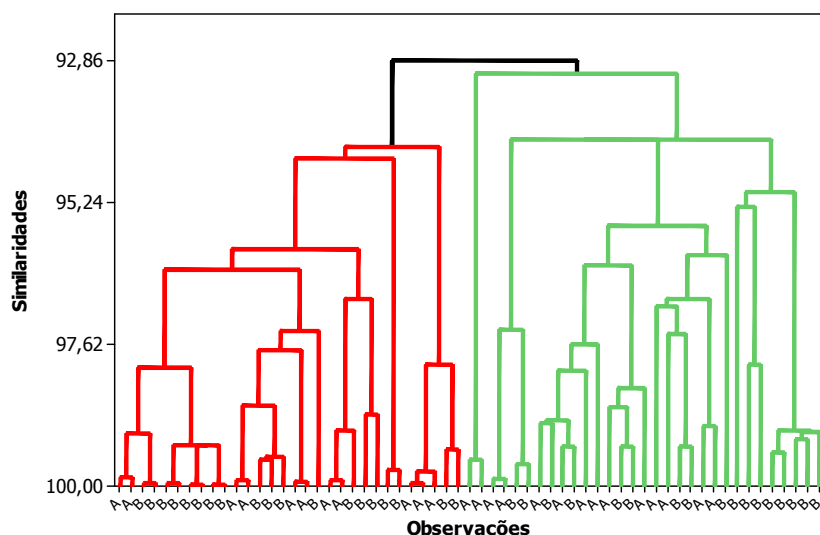


Figura 3.25 - Dendograma dos dados desta análise

3.3.1 Infravermelho

Uma alíquota de cada fração foi analisada por infravermelho e foi seguida a seguinte seqüência de passos.

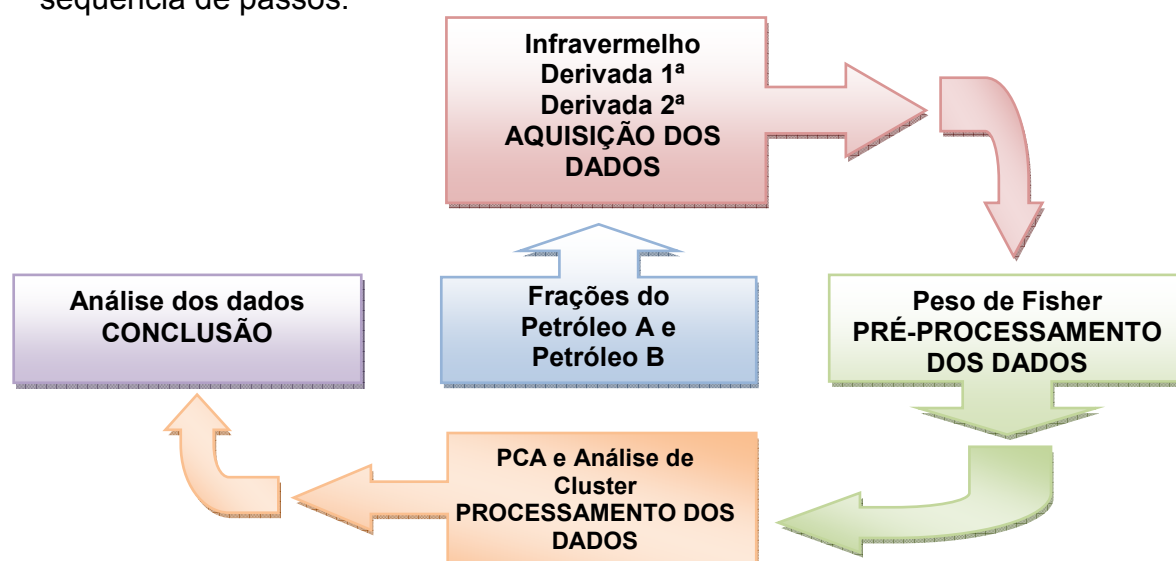
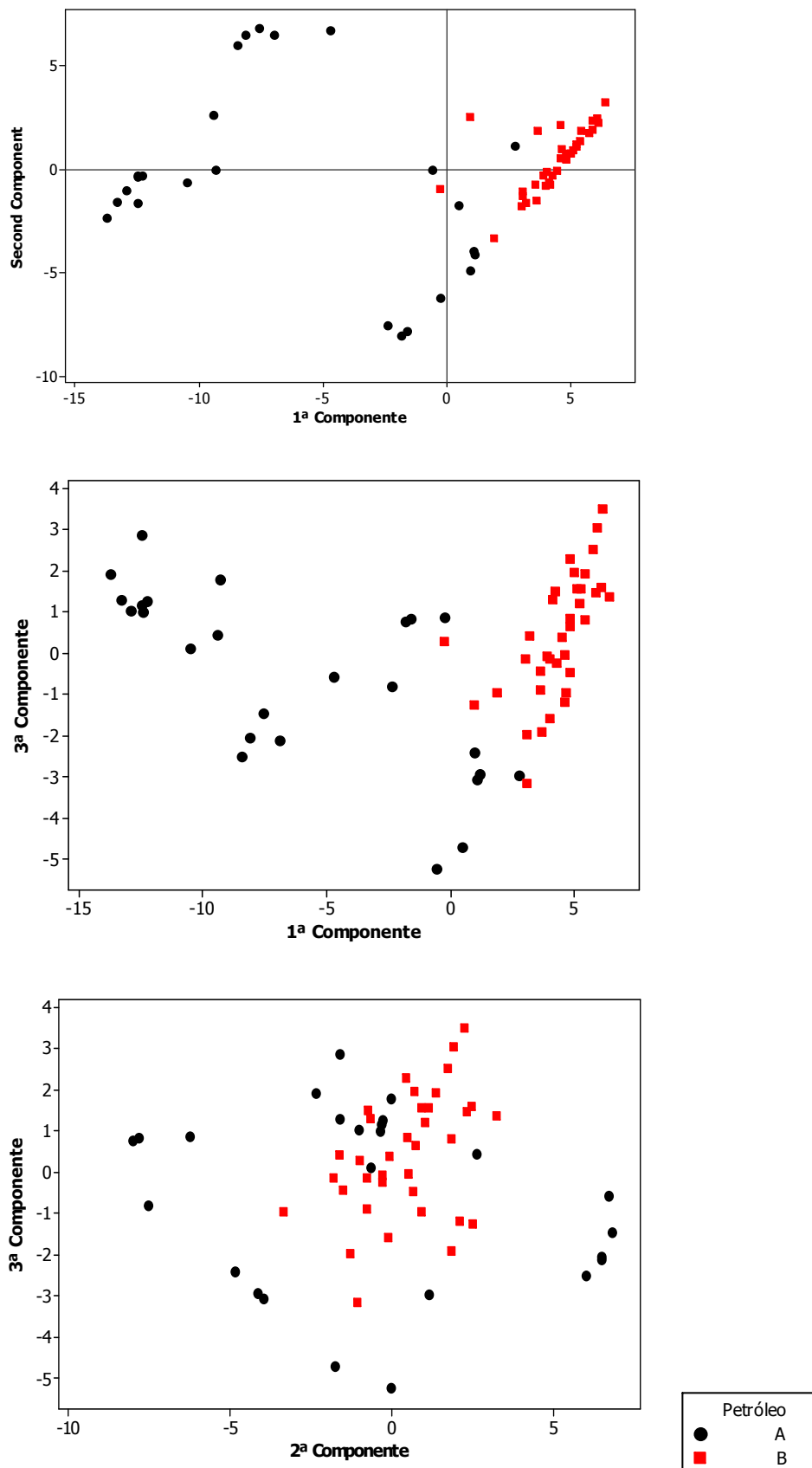


Figura 3.26 - Esquema de Análise dos dados do infravermelho da frações do petróleo A e B



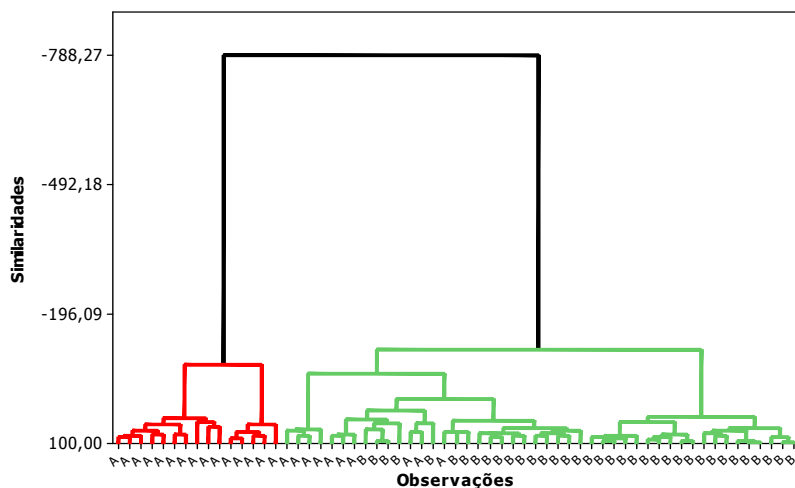


Figura 3.30 - Dendrograma para o Peso de Fisher 1,0 do infravermelho

A análise das componentes principais mostram que para este Peso de Fisher até a terceira componentes podemos explicar 79,2% dos dados e que não ocorre uma boa separação dos dados que é confirmada pela análise de cluster.

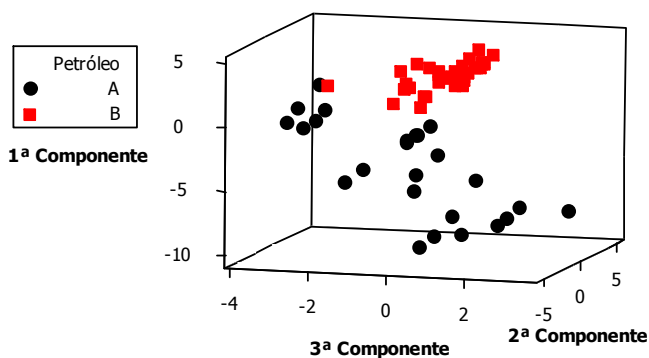


Figura 3.31 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho

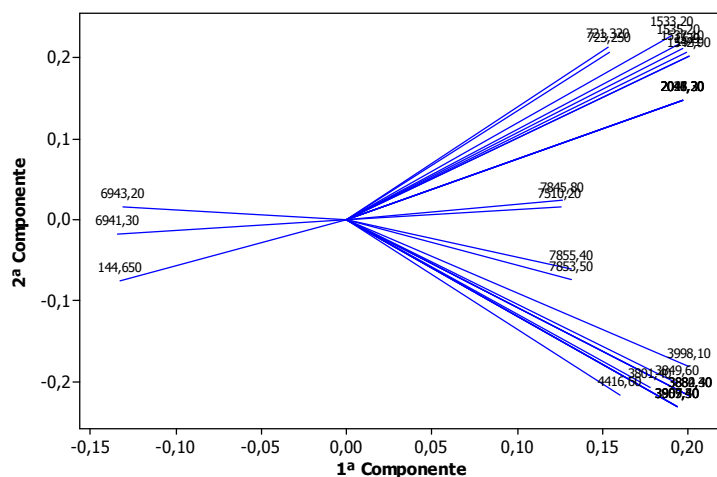


Figura 3.32 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho

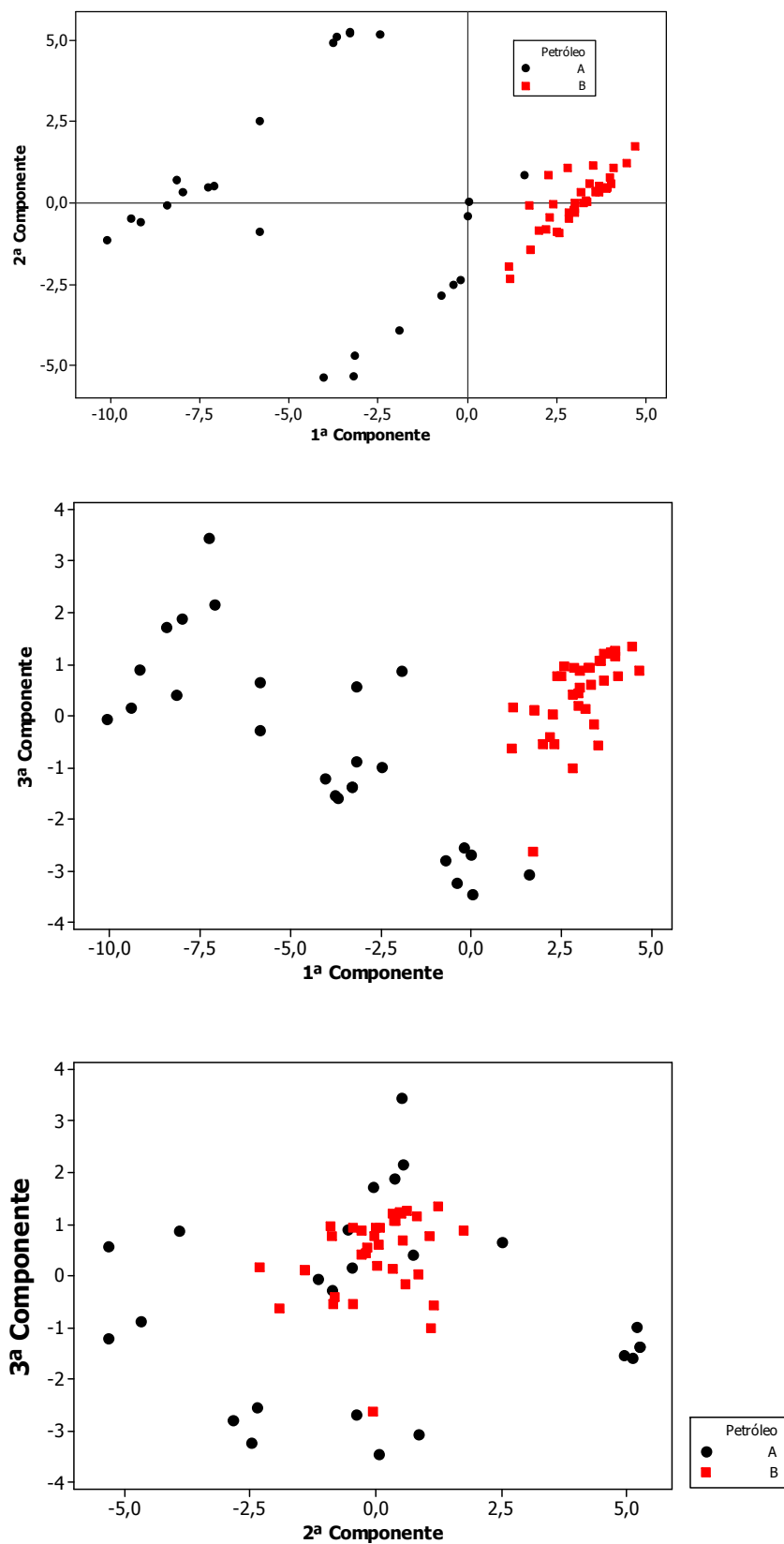


Figura 3.33 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho

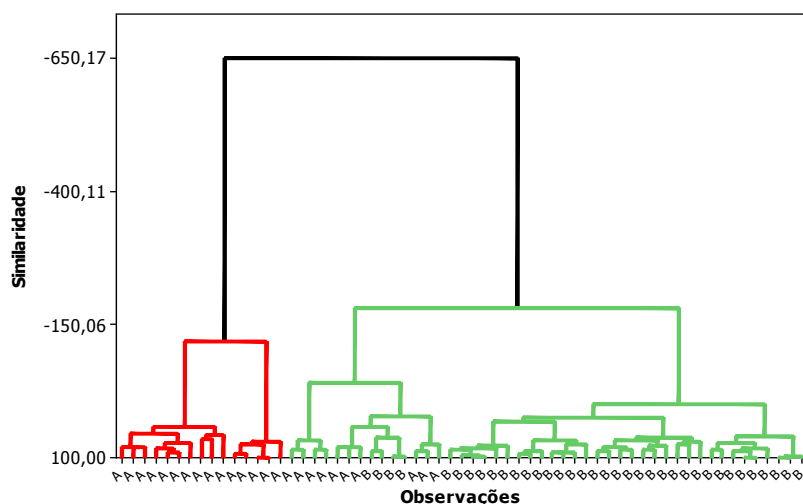


Figura 3.34 - Dendrograma para o Peso de Fisher 1,2 do infravermelho

Para este conjunto de dados a PCA das três primeiras componentes tem um valor maior de 80,8% e uma separação melhor como pode ser visto na Figura 3.33 nos gráficos da primeira versus a segunda e da primeira versus a terceira componente e o que é confirmado nos dendogramas da Figura 3.34.

Logo quanto maior o peso de Fisher maior será a separação dos conjuntos de dados utilizados e isto pode ser explicado por sua fórmula que exprime a diferença entre as médias dos valores pela diferença das variâncias, ou seja, quanto maior esta diferença maior a diferença entre os dados.

Para a primeira derivada já foram obtidos dados interessantes com o Peso de Fisher de 0,2 e quanto mais se aumentou este valor melhor a separação observada. Porém, não foram vistas variâncias significantes entre as três primeiras componentes principais para os Pesos menores, Tabela 3.20.

Tabela 3.20 - Pesos e correspondentes valores das variâncias acumuladas para as três primeiras componentes principais da primeira derivada

<i>Peso de Fisher</i>	<i>Variância acumulada para as três primeiras componentes</i>
0,2	44,4%
0,4	59,9%
0,6	72,8%
0,8	81,3%

Logo, para que possamos reparar nas diferenças, vão ser colocados abaixo os resultados dos Pesos de Fisher de 0,4 e 0,8; respectivamente.

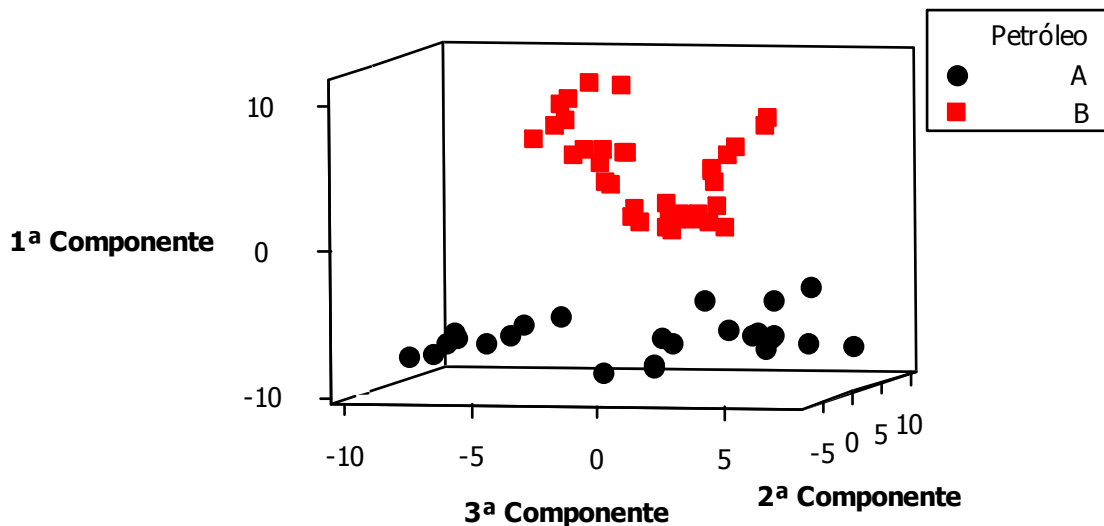


Figura 3.35 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada

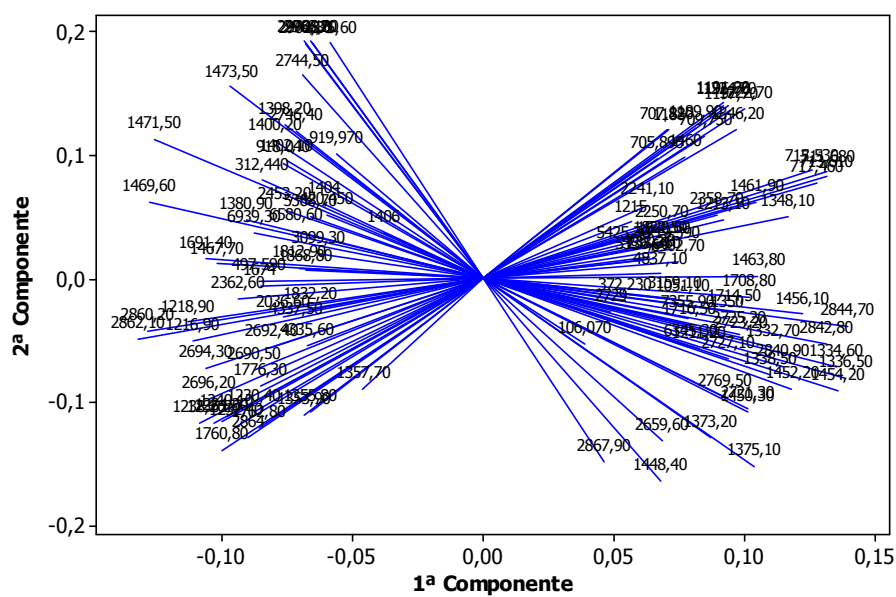


Figura 3.36 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada

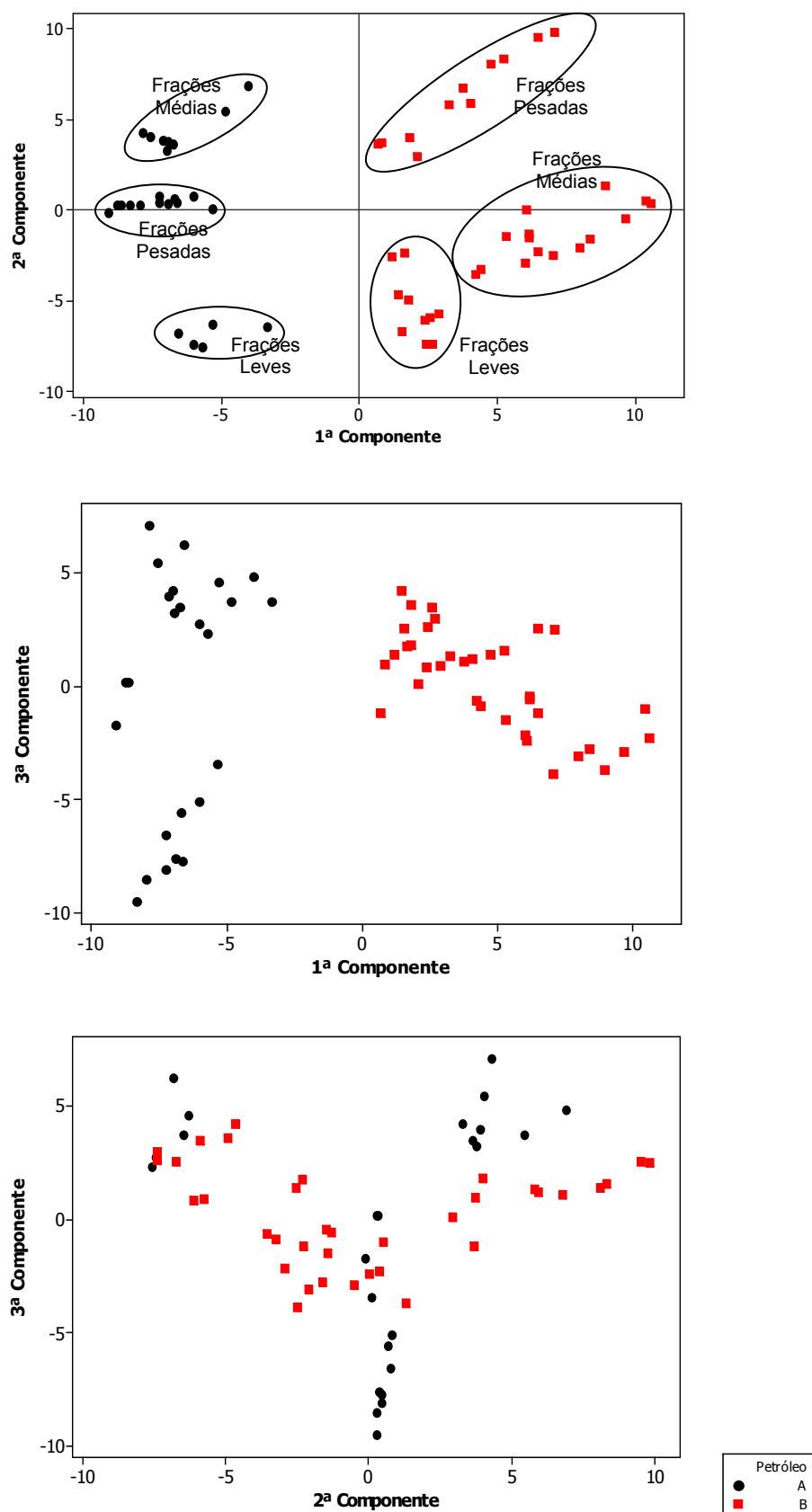


Figura 3.37 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada

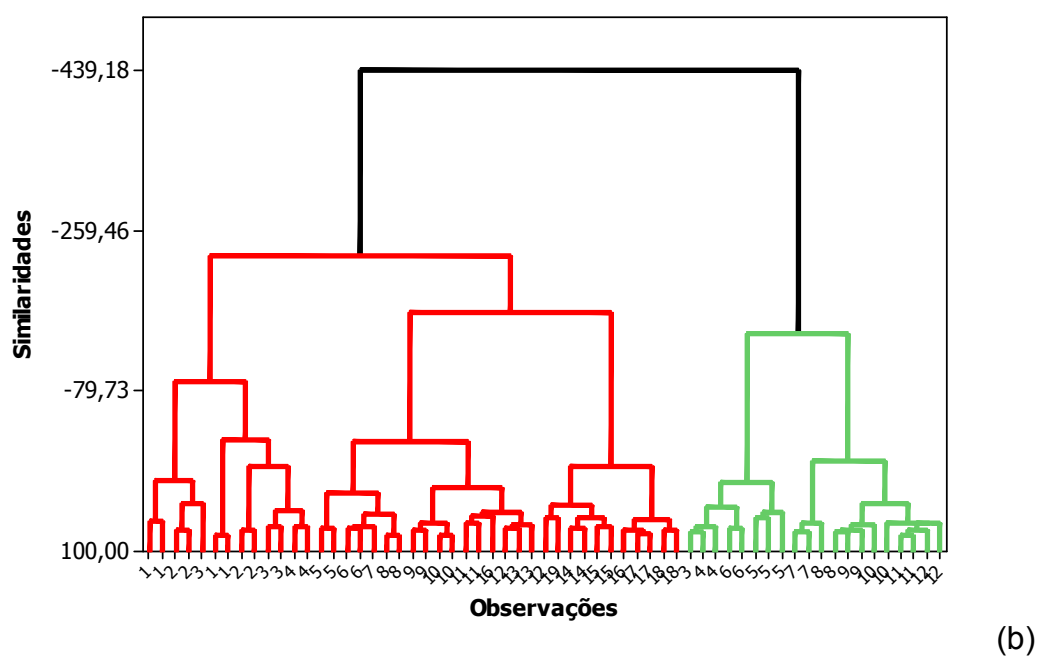
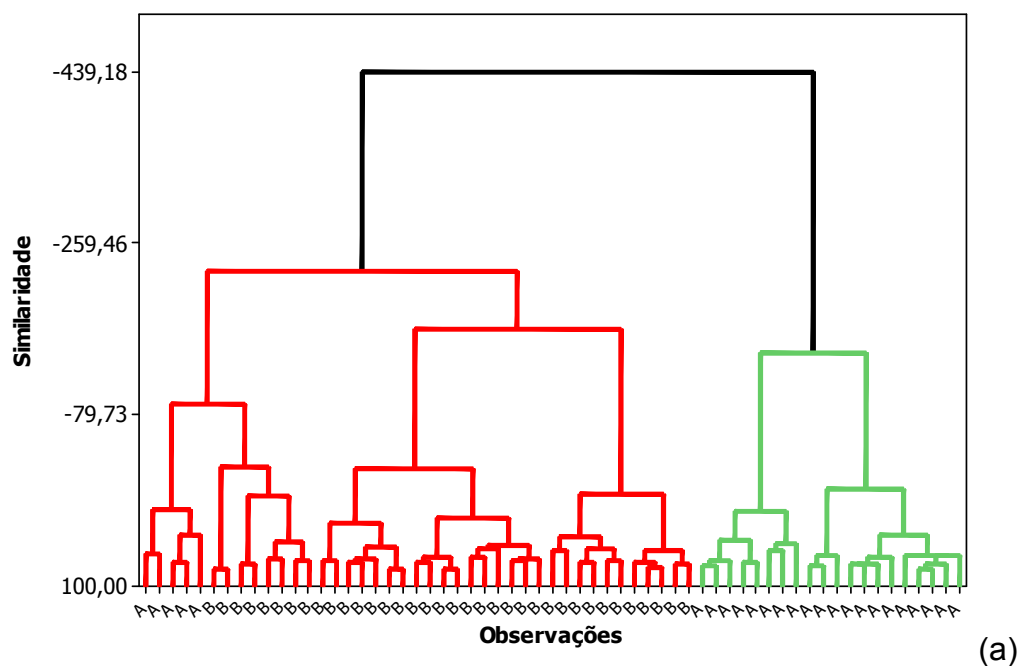


Figura 3.38 - Dendograma para o Peso de Fisher 0,4 da primeira derivada para a separação em (a) petróleos e (b) frações

A utilização da primeira derivada foi muito interessante devido a maior separação dos dois grupos de frações em relação aos dados do infravermelho. Outra resposta interessante é que, como pode ser observado na Figura 3.37, dentro de cada grupo de frações de determinado petróleo as frações começam a se separar em blocos de frações leves, médias e pesadas.

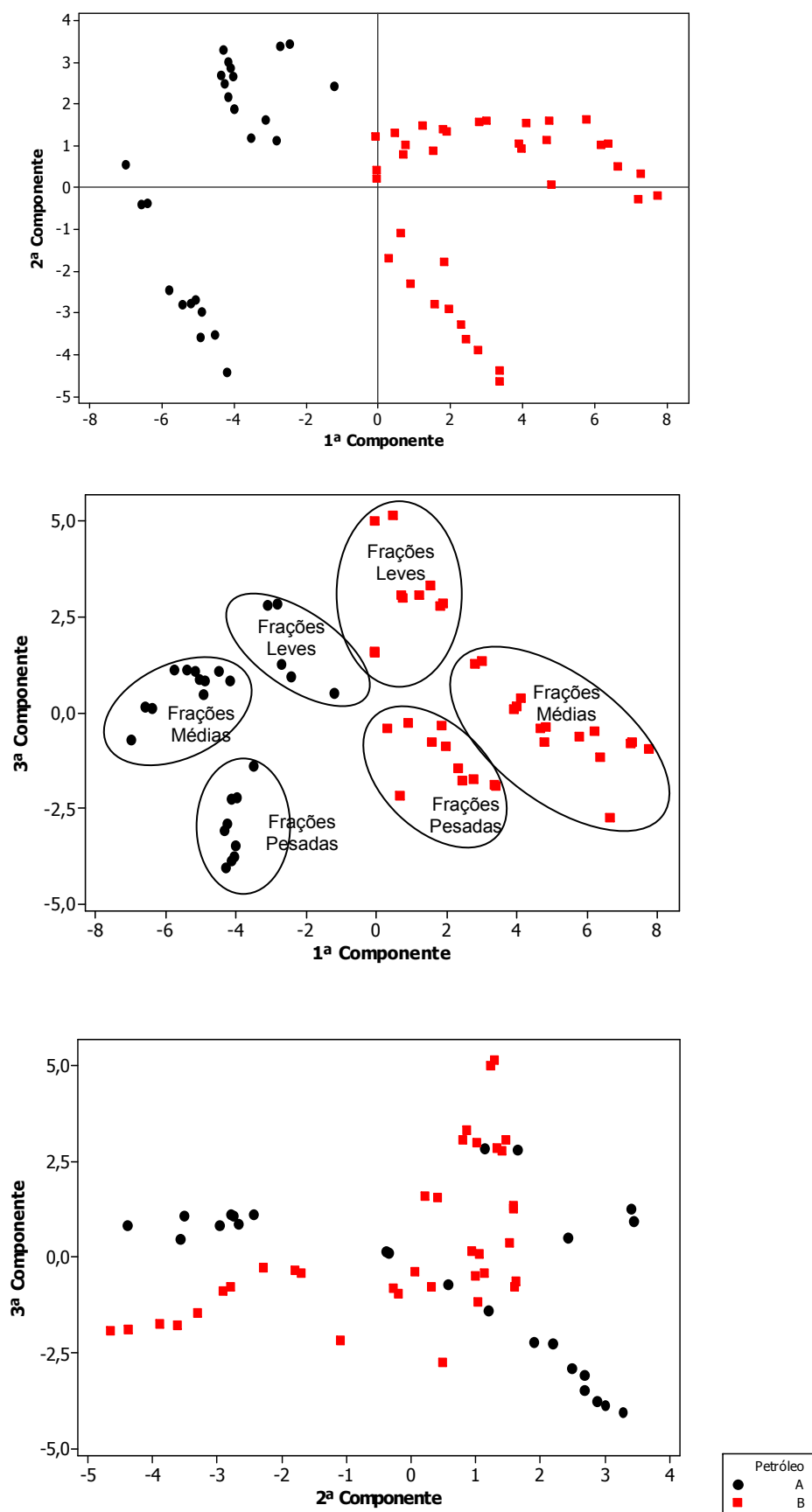


Figura 3.41 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 0,8 da primeira derivada

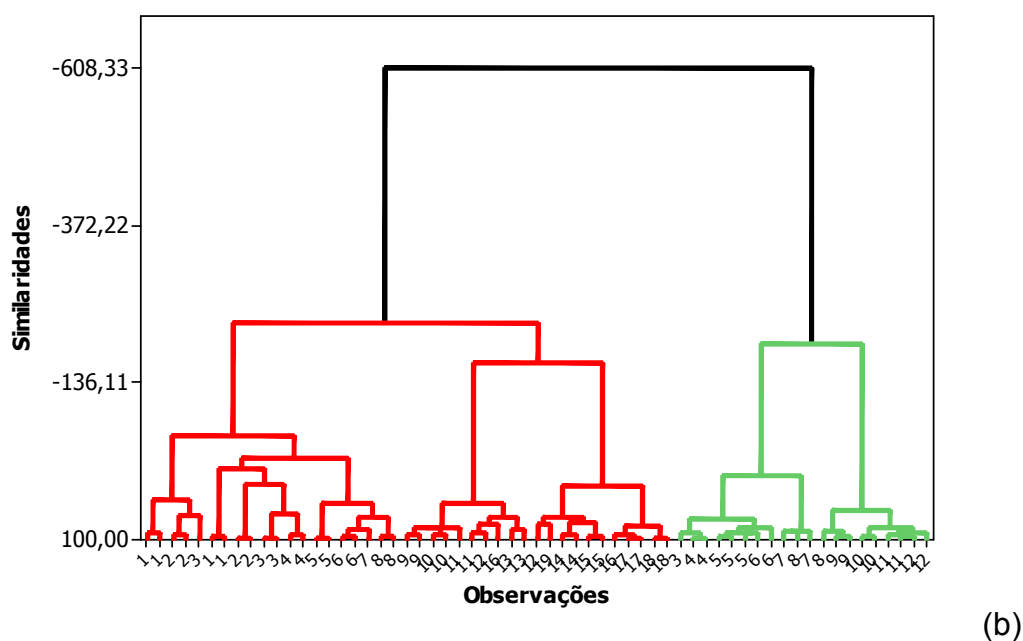
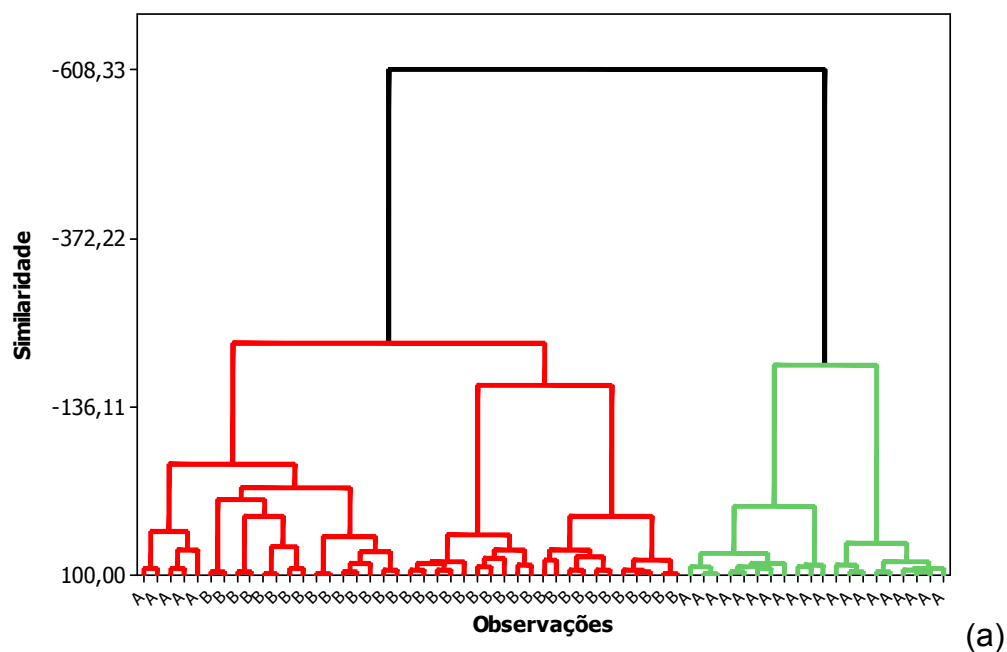


Figura 3.42 - Dendrograma para o Peso de Fisher 0,8 da primeira derivada para a separação em (a) petróleos e (b) frações

Mesmo com o aumento do Peso de Fisher observa-se o mesmo citado para o Peso anterior sendo difícil saber qual seria melhor para ser utilizado, porém o que determinou o uso de 0,8 é que a variância acumulada é maior.

Para a segunda derivada obtivemos as melhores separações vistas tanto pela PCA quanto pela Análise de Cluster, mas também como nos resultados da primeira

derivada, não foram vistas variâncias significantes entre as três primeiras componentes principais para os Pesos menores, Tabela 3.21.

Tabela 3.21 - Pesos e correspondentes valores das variâncias acumuladas para as três primeiras componentes principais da segunda derivada

<i>Peso de Fisher</i>	<i>Variância acumulada para as três primeiras componentes</i>
0,2	38,1%
0,4	60,3%
0,8	78,5%

Como todas elas apresentaram uma boa separação e todas observações relevantes e parecidas, então, abaixo será mostrada apenas os resultados da de Peso de Fisher 0,4, que é a análise intermediária.

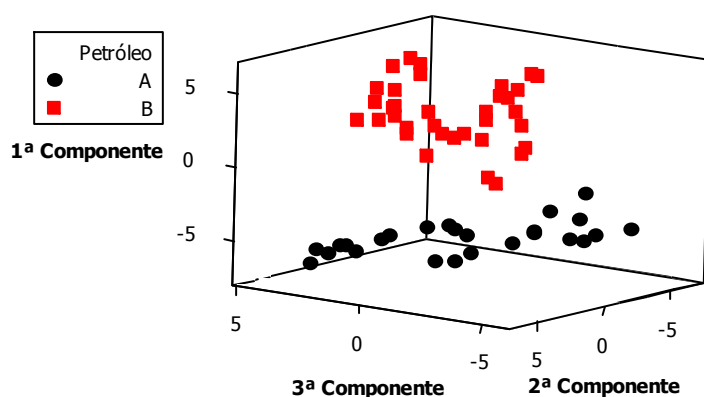


Figura 3.43 - Gráfico 3D das primeiras componentes para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada

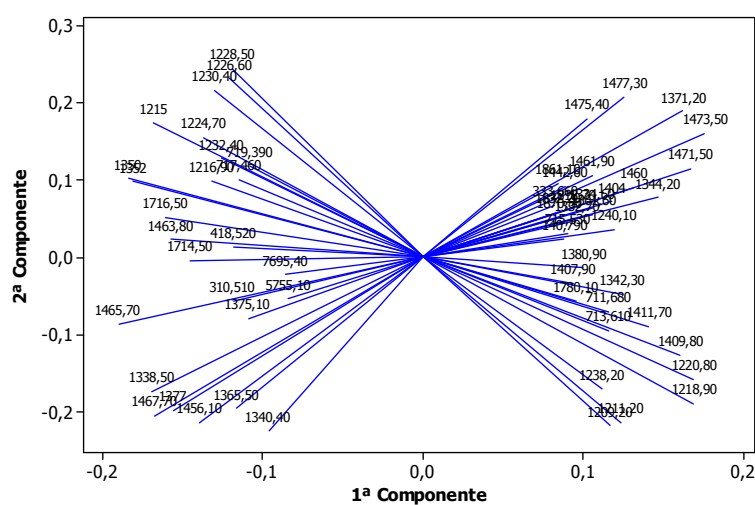


Figura 3.44 - Gráfico de Loading para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada

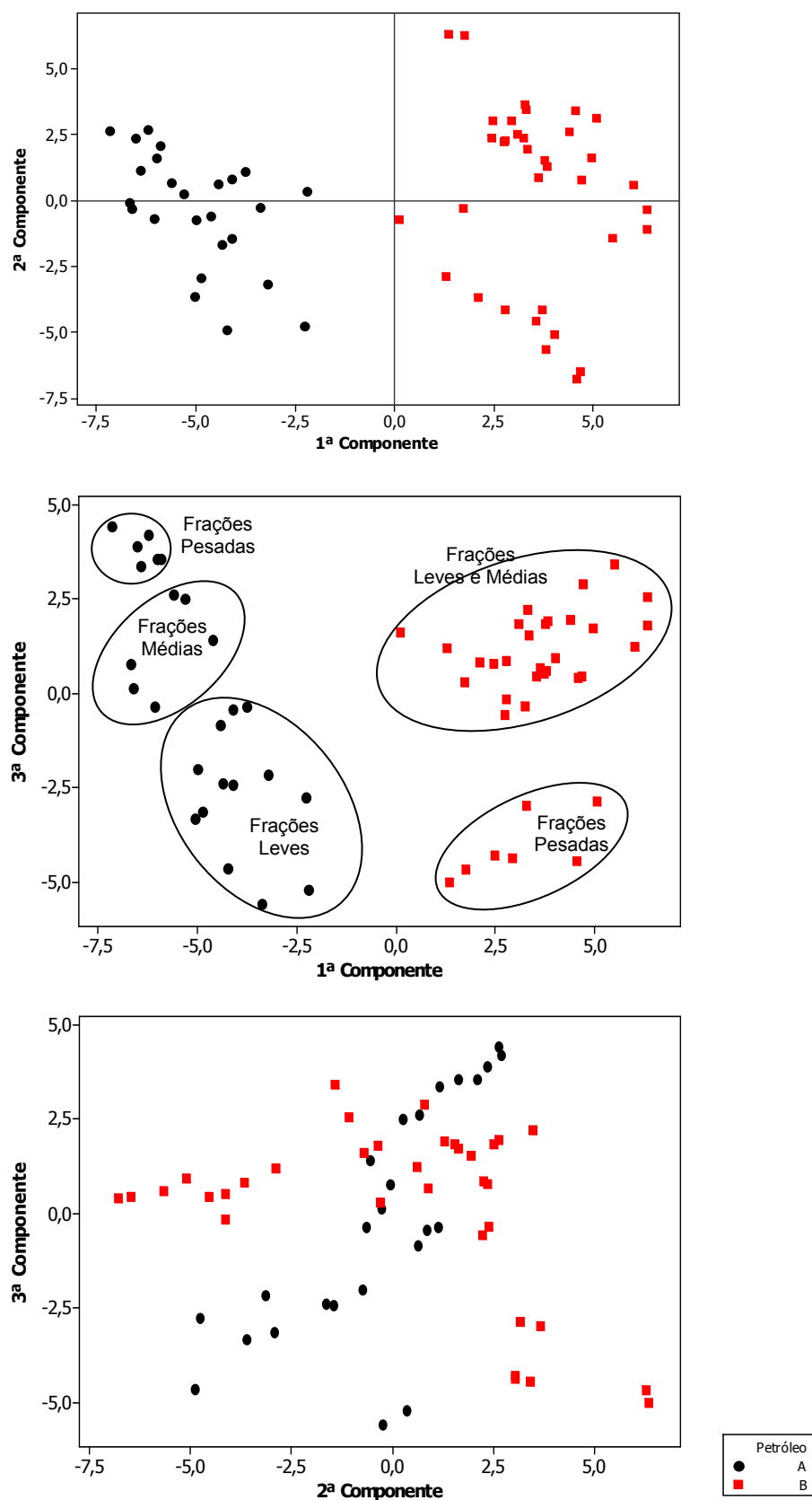
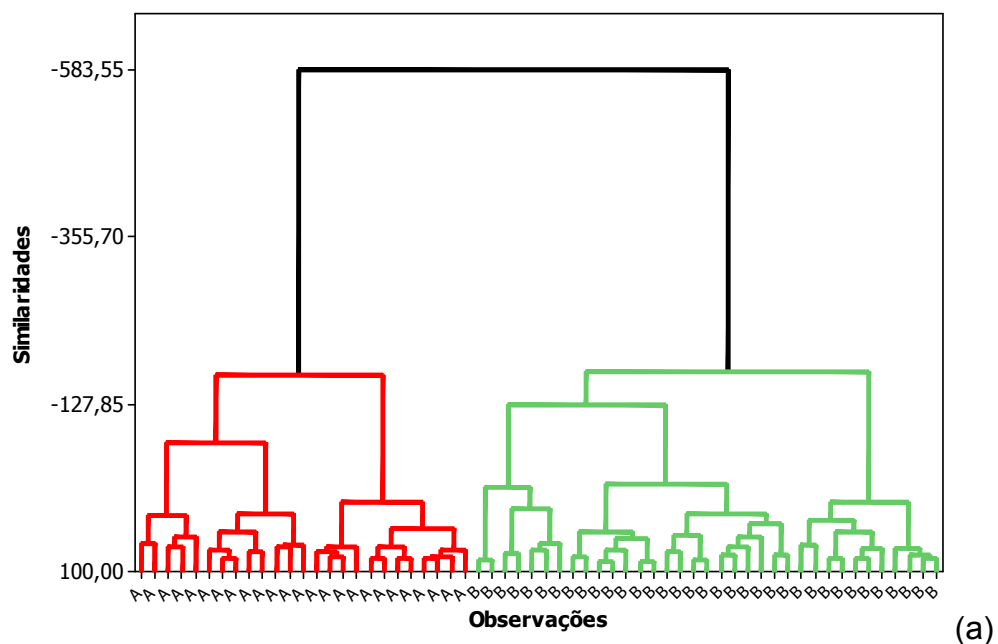
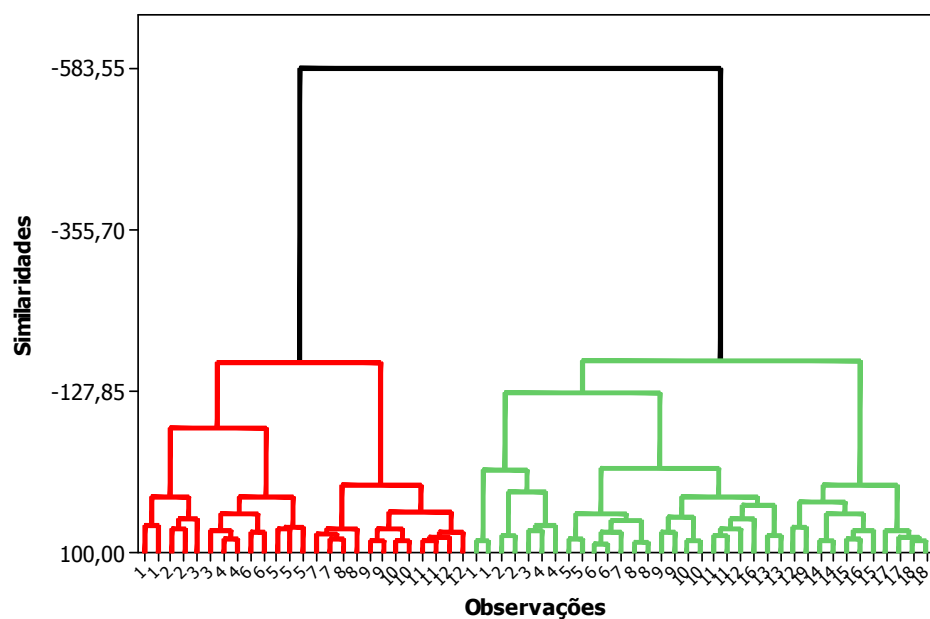


Figura 3.45 - Gráficos de escores das primeiras três componentes para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada



(a)



(b)

Figura 3.46 - Dendrogramas para o Peso de Fisher 0,4 da segunda derivada para a separação em (a) petróleos e (b) frações

Como já dito, com a segunda derivada foi obtida uma boa separação em relação a PCA e é confirmada pela Análise de Cluster. Também pode ser visto uma boa separação nos *loading* de cada variável na Figura 3.44 e ocorreu novamente uma separação dentro dos grupos de frações. Nos dendrogramas observa-se a separação e a seqüência crescente das frações e semelhanças entre as mesmas frações e suas vizinhas, com algumas exceções.

Capítulo 4 - CONCLUSÃO

Considerando os resultados numéricos e experimentais obtidos, com base nas diversas análises das qualidades dos cortes (ASTM D 86, ASTM D 1160 e SIMDIS) e modificações realizadas para diminuição das perdas, conclui-se que o sistema de destilação atmosférica de petróleos no LabPetro está implantado e otimizado para petróleos leves.

Os petróleos utilizados, por serem leves, a princípio, já têm um grande valor e podem ser misturados com petróleos mais pesados para aumentar a quantidade e qualidade na destilação deste último. Outro valor está na quantidade de diesel e óleo combustível que pode ser retirado deste petróleo.

Dos petróleos utilizados foram retirados em média 15,7% em massa e 18,1% em volume da amostra 503 pela destilação atmosférica (até 200°C). Já para amostra 630 foram destilados em média 15,5% em massa e 18,1% na destilação atmosférica permitindo concluir que apesar de serem retiradas dos poços em épocas diferentes não ocorreu mudança significativa no seu perfil das destilações. As duas destilações a baixas pressões (de 200 a 394°C) obtiveram os seguintes resultados recuperados: 45,4% em massa e 48,0% em volume para a amostra 630 A e 56,5% em massa e 58,4% em volume para amostra 630 C.

Os dois testes com o sistema de destilação a baixas pressões não são comparáveis em valores e serão necessários mais estudos no sistema devido inundações e a alguns vazamentos principalmente nas torneiras, sendo sugerido um frasco de retirada diferente, tipo “teta de vaca” que diminui o número de torneiras e conexões, podendo assim, o destilado ser retirado sem modificação da pressão do sistema. Logo, a otimização da destilação a baixas pressões – da norma ASTM D 2892 – é uma sugestão para continuidade da pesquisa. Outra sugestão é utilizar tanto a destilação atmosférica quanto a baixas pressões para petróleos médios e pesados.

Por fim, a utilização das ferramentas quimiométricas nas frações, oriundas de destilações no CENPES/PETROBRAS, mostraram a possibilidade da utilização dos

dados da derivada de segunda ordem do espectro de infravermelho para separar dois petróleos de grau API diferentes. Podendo, então, gerar um bando de dados que será forma de acompanhar e reconhecer o petróleo através de suas frações.

Capítulo 5 - REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Definições**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 4 outubro 2007.

Agência Nacional do Petróleo. *Decreto Nº2.705*, Brasil, 1998.

Agência Nacional do Petróleo. *Lei Nº9.478*, Brasil, 1997.

Agência Nacional do Petróleo. *Portaria Nº 206*, Brasil, 2000.

ASTM Method D1160-06. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.

ASTM Method D2892-03a. **Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum; (15-Theoretical Plate Column)**, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM Method D4007-02(1). **Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method(Laboratory Procedure)**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.

ASTM Method D5002-99. **Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1999.

ASTM Method D5236-03b. **Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures; (Vacuum Potstill Method)**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM Method D5453-03a. **Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Motor Oils by Ultraviolet Fluorescence**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2003.

ASTM Method D7042-04. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabiger Viscometer (and the Calculation of Kinetic Viscosity)**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2004.

ASTM Method D86-05. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2005.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., 6. ed. Rio de Janeiro, RJ, v. 1, p. 153-157, 1999.

BRERETON, Richard G. **Chemometrics: Data Analysis for the laboratory and Chemical Plant**. John Wiley & Sons, USA, 2003.

CALDAS, Jorge N.; LACERDA, Antônio I. de; VELOSO, Eduardo; ASCHOAL, Luiz C. M. **Internos de Torres: Pratos e Recheios**. Editora Interciência, Petrobras, 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2007.

CASTELLAN, Gilbert. **Fundamentos da Físico-Química**. Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

DIAS, Julio César Magalhães. **Estudo Exploratório das Propriedades de Caracterização de Petróleos Brasileiros**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005.

DONI, Marcelo V. **Análise de Cluster: Métodos Hierárquicos e de Particionamento**. Monografia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP, 2004.

FENSKE, M. R. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 24, p. 482, 1932.

FERREIRA, Alexandre de Andrade; NETO, Francisco Radler de Alquino. **A destilação Simulada na indústria do Petróleo**. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 478, 2005.

GUIMARÃES, Regina Célia L. PINTO, Ulysses Brandão. CASTRO, Antônio Orestes de Salvo. **Caracterização e Análise de Petróleo**. Petrobras/CENPES/PDP/AP, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

GUIMARÃES, Regina Célia L. **Caracterização de Petróleo e Interpretação de Resultados**. Petrobras/CENPES/PDP/AP, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

KOWALSKI, Bruce R. **Chemometrics: Mathematics and Statistics in Chemistry**. Kluwer the language of science, USA, 1983.

Laboratório de Quimiometria em Química Analítica (LAQQA). **Análise dos Componentes Principais**. Disponível em: <<http://laqqa.iqm.unicamp.br/PCA.html>>. Acesso em: 4 outubro 2007.

MARANGONI, Cintia. **Implementação de uma Estratégia de Controle com ação Distribuída em uma coluna de destilação**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

MASSART, D. L. et al. **Handbook of Chemometrics and Qualimetricas: Part A**. Amsterdam: Elsevier, 1996 apud DIAS, Julio César Magalhães; **Estudo Exploratório das Propriedades de Caracterização de Petróleos Brasileiros**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005.

MATAR, Sami; HATCH, Lewis F. **Chemistry of Petrochemical Processes**. Gulf Professional Publishing and imprinr of ButterWorth-Heinemann, Second Edition, USA, 2001.

MCCAIN, William D. **The properties of Petroleum Fluids**. PennWell Books, Second Edition, Estados Unidos, 1990.

MELO, Dárley Carrijo; VIEIRA, Jorge; SILVEIRA, Regina Célia. **Implantação de uma Unidade Contínua de desidratação de Petróleos por Destilação Flash**. VIII Seminário de Química, Petrobrás, Rio de Janeiro, RJ, SQ 2004.

NETO, Izidro M.; SILVA, Raissa Maria C. F. da. **Transformação entre as curvas ASTM, PEV e VEB**. Universidade Petrobrás, Manuais, Texto 6, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

OLIVEIRA, Orlando L. de; BARROS, Ricardo S. de; MEDINA, Lílian C. **Avaliação Unidade de Destilação para Curva PEV através Determinação do Número de Pratos Teóricos (NPT)**. IX Seminário de Química Analítica, PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

PEREIRA, Rita de C. C. **Tratamento Estatístico das Propriedades Físico-químicas de Gasolinas Automotivas Visando a Detecção de Agentes Adulterantes**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

Petrobras. Espaço Conhecer Petrobras – **Petróleo e Derivados**. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/portal/Petrobras.htm>>. Acesso em: 4 outubro 2007.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. ASTM Stock Number: MNL50, First Edition, USA, Philadelphia, PA, 2005.

SANTOS, Cesar Roberto. **Análises de Assinaturas Manuscritas baseadas nos princípios da crafoscopia**. Dissertação de Mestrado, Universidade Católica do Paraná, Curitiba, PR, 2004.

SILVERSTEIN, Robert M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Editora LTC, 6. ed., p. 67-135, 2000.

SILVESTRE, Diego S. **Inferência da Curva de Destilação ASTM da Destilação Atmosférica para Controle Avançado**. Monografia, UFSC, Florianópolis, SC, p. 22-50, 2005.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 7. ed., Rio de Janeiro, RJ, v. 1, 2001.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Product Analysis, Wiley-Interscience**. USA, 2002.

TAKESHITA, Elaine Vosniak. **Adulteração de Gasolina por Adição de Solventes: Análises por Parâmetros Físico-Químicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

TALHAVINI, Idelazil C. do N. **Estudo de Métodos Multivariados para Análise e Calibração de Espectros**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2003.

APÊNDICE A – BALANÇO DE MASSA

Os dados retirados durante a destilação são utilizados para preencher a tabela Balanço de Massa e a tabela de Dados da Destilação, como está explicado nas Tabelas abaixo. Estas tabelas são utilizadas para avaliar cada destilação e estão


programadas em um arquivo de Excel  Base-Balanço de destilação .

Tabela A.1 - Montagem do Balanço de Massa

Unidade 1 Dest.	Massa	% Massa	Volume	% Volume		Densidade 20/04	°API	Contribuição do °API	Delta °API
Carga	67.944,60	100,00	71.528,16	100,00	0,95	16,90	17,18	0,3	
Leves	74,30	0,10	123,90	0,20	0,60	100,00	0,10		
Destilado	19.862,50	29,23	22.826,32	31,91	0,87	30,40	8,89		
Resíduo	47.487,00	69,89	48.205,26	67,39	0,99	11,60	8,11		
Perdas	520,80	0,78	372,68	0,49		11,60	0,09	R e/ou D	
Resíduo Total		70,67		67,89					

Unidade 1	→ Equipamento que foi utilizado
Dest.	→ Tipo de Destilação Atmosférica e/ou Pressão Reduzida
Carga	→ Todos os dados da carga colocada inicialmente na destilação
Leves	→ Todos os dados dos leves retirados
Destilado	→ Todos os dados dos destilados
Resíduo	→ Resíduo Retirado
Perdas	→ Perda Calculada em função do total menos o que foi retirado e o resíduo
Resíduo Total	→ É a soma do resíduo mais as perdas

Unidade 1	Massa	
Dest.		
Carga	67.944,60	→ Massa da carga pesada desprezando a quantidade de água (retirado do valor de BSW)
Leves	74,30	→ Massa dos leves calculada (=densidade dos leves*volume dos leves)
Destilado	19.862,50	→ Soma das massas dos destilados retirados
Resíduo	47.487,00	→ Massa pesada do resíduo ao final da destilação
Perdas	520,80	→ Calculada (=Massa da Carga-Massa dos leves-Massa do destilado-Massa do resíduo)
Resíduo Total		

Unidade 1 Dest.	% Massa	
Carga	100,00	→Massa total equivale a 100%
Leves	0,10	→% em massa dos leves $(=(\text{Massa dos leves}/\text{Massa total}) * 100)$
Destilado	29,23	→% em massa dos destilados $(=(\text{Massa dos destilados}/\text{Massa total}) * 100)$
Resíduo	69,89	→% em massa do resíduo $(=(\text{Massa do resíduo}/\text{Massa total}) * 100)$
Perdas	0,78	→% em massa das perdas $(=\% \text{ em Massa da Carga} - \% \text{ em Massa dos leves} - \% \text{ em Massa do destilado} - \% \text{ em Massa do resíduo})$
Resíduo Total	70,67	→ $(=\% \text{ massa do resíduo} + \% \text{ massa das perdas})$

Unidade 1 Dest.	Volume	
Carga	71.528,16	→Volume da carga $(=\text{massa da carga}/\text{densidade da carga})$
Leves	123,90	→Volume dos leves $(=\text{medido através de uma proveta})$
Destilado	22.826,32	→ Soma dos volumes dos destilados retirados
Resíduo	48.205,26	→ Volume do resíduo $(=\text{massa do resíduo}/\text{densidade do resíduo})$
Perdas	372,68	→Calculada $(=\text{Volume da Carga} - \text{Volume dos leves} - \text{Volume do destilado} - \text{Volume do resíduo})$
Resíduo Total		

Unidade 1 Dest.	% Volume	
Carga	100,00	→Volume total equivale a 100%
Leves	0,20	→% em volume dos leves $(=(\text{Volume dos leves}/\text{Volume total}) * 100)$
Destilado	31,91	→% em volume dos destilados $(=(\text{Volume dos destilados}/\text{Volume total}) * 100)$
Resíduo	67,39	→% em volume do resíduo $(=(\text{Volume do resíduo}/\text{Volume total}) * 100)$
Perdas	0,49	→% em volume das perdas $(=\text{Volume da Carga} - \text{Volume dos leves} - \text{Volume do destilado} - \text{Volume do resíduo})$
Resíduo Total	67,89	→ $(=\% \text{ volume do resíduo} + \% \text{ volume das perdas})$

Unidade 1 Dest.	Densidade	
Carga	0,95	→Densidade medida da carga
Leves	0,60	→Densidade obtida por cromatografia
Destilado	0,87	→Densidade calculada do destilado $(=\text{massa do destilado}/\text{volume do destilado})$
Resíduo	0,99	→Densidade medida do resíduo
Perdas		
Resíduo Total		

Unidade 1 Dest.	°API	
Carga	16,90	→°API da carga calculado em função da densidade
Leves	100,00	→°API dos leves calculado em função da densidade
Destilado	30,40	→°API do destilado calculado em função da densidade
Resíduo	11,60	→°API do resíduo calculado em função da densidade
Perdas	11,60	→Pode ser o °API do destilado ou do resíduo dependendo de qual valor dará o menor valor no Delta °API
Resíduo Total		

Unidade 1 Dest.	Contribuição do °API	
Carga	17,18	→Soma das contribuições do °API (=Contribuição do API dos leves + Contribuição do °API do destilado + Contribuição do API do resíduo + Contribuição do °API das perdas)
Leves	0,10	→Contribuição do °API dos leves ($=\frac{\%massa \text{ dos leves} \times \text{API dos leves}}{100}$)
Destilado	8,89	→ Contribuição do °API do destilado ($=\frac{\%massa \text{ do destilado} \times \text{API do destilado}}{100}$)
Resíduo	8,11	→ Contribuição do °API do resíduo ($=\frac{\%massa \text{ do resíduo} \times \text{API do resíduo}}{100}$)
Perdas	0,09	→ Contribuição do °API das perdas ($=\frac{\%massa \text{ das perdas} \times \text{API das perdas}}{100}$)
Resíduo Total		

Unidade 1 Dest.	Delta °API	
Carga	0,3	→É o módulo da subtração da contribuição do °API da carga pelo °API real medido da carga
Leves		
Destilado		
Resíduo		
Perdas	R e/ou D	→Onde provavelmente está localizado as perdas, R de resíduo e D de destilado
Resíduo Total		

Tabela A.2 - Montagem dos Dados da Destilação

Fr	Temp. (°C)	Massa (g)	Vol. (mL)	% Mas.	% Vol.	% Mas. Acum.	% Vol. Acum.	Ponto Médio			Dens. Rel. 20/4	API
								Temp.	% Mas.	% Vol.		
0	15	74,3	123,9	0,1	0,2	0,1	0,2	---	---	---	0,6000	100
1	131	1236,1	1689,4	1,8	2,4	1,9	2,6	73	1,0	1,4	0,7317	60,7
2	195	1881,1	2350,8	2,8	3,3	4,7	5,8	163	3,3	4,2	0,8002	44,5
3	245	2586,3	3077,5	3,8	4,3	8,5	10,2	220	6,6	8,0	0,8404	36,1
4	289	2996,9	3445,9	4,4	4,8	12,9	15,0	267	10,7	12,6	0,8697	30,5
5	323	3023,1	3412,8	4,4	4,8	17,4	19,7	306	15,1	17,4	0,8858	27,6
6	360	3140,1	3456,0	4,6	4,8	22,0	24,6	342	19,7	22,2	0,9086	23,6
7	384	3104,0	3358,2	4,6	4,7	26,5	29,3	372	24,3	26,9	0,9243	21,0
8	400	1894,9	2035,8	2,8	2,8	29,3	32,1	392	27,9	30,7	0,9308	19,7

Sendo:

Fr	→ Fração Retirada
Temp. (°C)	→ Temperatura Final de Retirada de cada fração
Massa (g)	→ Massa pesada de cada fração, exceto para os leves
Vol. (mL)	→ Volume calculado para cada fração (=massa da fração/densidade da fração), exceto para os leves
% Mas.	→ % em massa da fração $(= \text{massa da fração} / \text{massa da carga}) * 100$
% Vol.	→ % em volume da fração $(= \text{volume da fração} / \text{volume da carga}) * 100$
% Mas. Acum.	→ % em massa acumulada da fração $(= \% \text{ em massa da fração} + \% \text{ em massa das frações anteriores})$
% Vol. Acum.	→ % em volume acumulada da fração $(= \% \text{ em volume da fração} + \% \text{ em volume das frações anteriores})$
Ponto Médio	→ Valor médio $(= (\text{valor para a fração} + \text{valor para a fração anterior}) / 2)$
Dens. Rel.	→ Densidade medida a 20°C, exceto para os leves
API	→ API calculado em função da densidade

Obs.: Os valores para os leves que se diferenciam do que está descrito acima foram obtidos das seguintes formas:

Massa (g)	→ Massa calculado $(= \text{volume da fração} * \text{densidade da fração})$
Vol. (mL)	→ Volume medido em uma proveta
Dens. Rel.	→ Densidade de referência

APÊNDICE B – TEMPERATURA EQUIVALENTE ATMOSFÉRICA

Neste apêndice é mostrado como é feita a conversão de temperaturas de vapor real para Temperatura Equivalente Atmosférica (Atmospheric Equivalent Temperature - AET).

Os dados finais em temperaturas atmosféricas equivalentes são obtidos através da seqüência de cálculos, que foram fundamentados no Anexo 8 da norma ASTM D 2892.

A conversão da temperatura de vapor observada para temperatura equivalente atmosférica usando a equação AB.1.

$$AET = \frac{748,1.A}{\left[\frac{1}{(T+273,1)}\right] + 0,3861.A - 0,00051606} - 273,1 \quad (B.1)$$

onde AET = Temperatura Equivalente Atmosférica, (°C) e T = Temperatura de vapor observada, (°C).


O valor de A é calculado através da equação A8.2.

$$A = \frac{5,143222 - 0,972546 \log_{10} P}{2579,329 - 95,76 \log_{10} P} \quad (B.2)$$

onde P = Pressão em mmHg (P ≥ 2mmHg).

Nota: Neste trabalho só foi utilizado as pressões em mmHg, mas existe também a equação para kPa.

Estas equações foram montadas em uma planilha do Excel, o arquivo

Anexo2.xls  Anexo 2 , a tabela a seguir mostra um exemplo de conversão.

1	Cálculo de A				
	Para P igual a	100			
	5,994295-				
	0,972546*logP	4,049203			
	2663,129-95,76*logP	2471,609			
	O valor de A será	0,0016383			
2	Cálculo de AET				
	Para T igual a	130,3	152,6	175,1	197,6
	748,1*A	1,2256019	1,2256019	1,225602	1,225602
	[1/T+273,1]	0,0024789	0,0023491	0,002231	0,002124
	0,3831*A	0,0006276	0,0006276	0,000628	0,000628
	0,00051606	0,0005161	0,0005161	0,000516	0,000516
	273,1	273,1	273,1	273,1	273,1
	O valor de AET será	200,0	225,0	250,1	275,0
3	Cálculo de T				
	Para AET igual a	200	225	250	275
	748,1*A	1,2256019	1,2256019	1,225602	1,225602
	AET+273,1	473,1	498,1	523,1	548,1
	0,3831*A	0,0006276	0,0006276	0,000628	0,000628
	0,00051606-	-	-	-	-
	0,3831*A	0,0001116	-0,000112	-0,00011	-0,00011
	273,1	273,1	273,1	273,1	273,1
	O valor de T será	130,3	152,6	175,1	197,6

Todos os quadros que estão na cor salmão podem ser modificados para que nos quadros contornados obtenham-se os valores que se procuram. No quadro 1, muda-se a pressão para se obter o valor de A. No quadro 2, calcula-se a AET a partir de uma temperatura observada. E no quadro 3, acontece o contrário que no 2, para uma determinada AET que se quer, acha-se a temperatura que deve ser observada.

ANEXO A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho, obtidos para os Petróleo A e B estão nas Figuras A1.1 e A1.2. O espectrômetro de infravermelho utilizado foi ABB Bomen modelo MB 102 equipado com um detector de sulfato de triglicerina deuterado (DGTS) no LEC/UFMG.

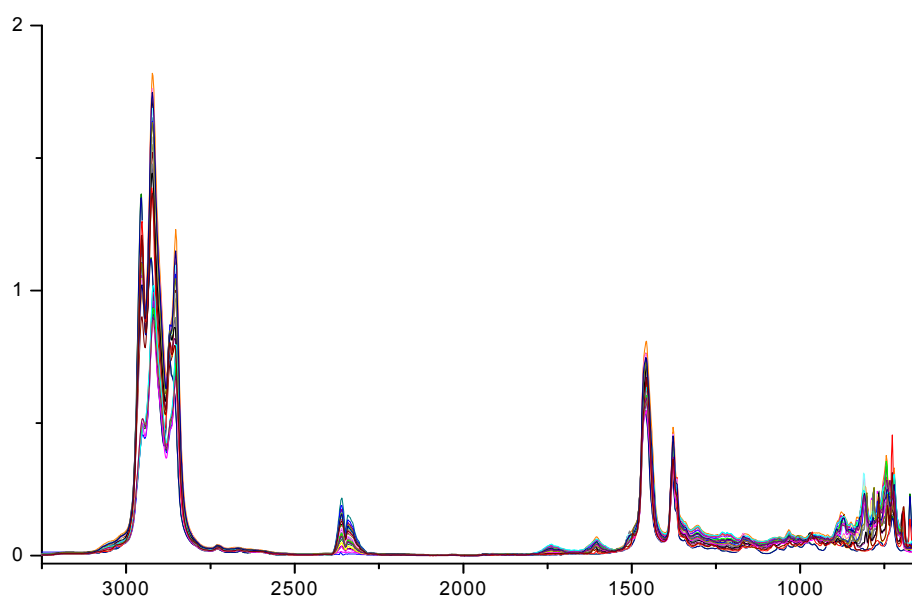


Figura A1.1 - Infravermelhos do Petróleo A

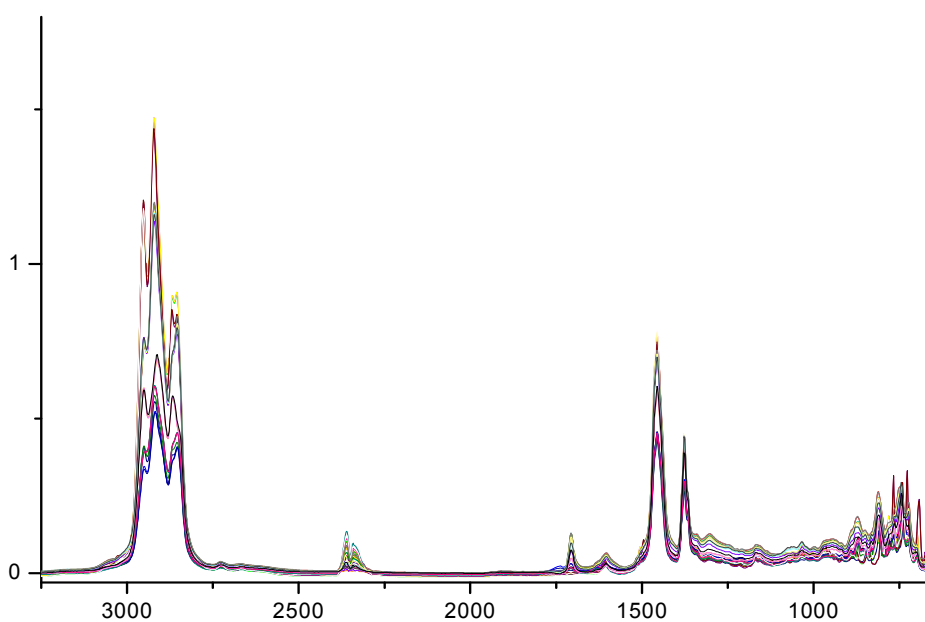


Figura A1.2 - Infravermelhos do Petróleo B