

## *Dissertação de Mestrado*

# **SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE PARA O PETRÓLEO**

**Herbert Senzano Lopes**

**Natal, dezembro de 2014**

**HERBERT SENZANO LOPES**

**SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DE FILME  
DESCENDENTE PARA O PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e Coorientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

**Natal / RN, dezembro de 2014**

Catálogo da Publicação na Fonte.  
UFRN / CT / DEQ  
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Lopes, Herbert Senzano.

Simulação da destilação molecular de filme descendente para o petróleo /  
Herbert Senzano Lopes. - Natal, 2014.  
85 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Coorientador: Eduardo Lins de Barros Neto

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.  
Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Química.

1. Destilação molecular - Dissertação. 2. Indústria petroquímica - Dissertação.  
3. Destilação - Modelos matemáticos - Dissertação. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II.  
Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.  
IV. Título.

RN/UF

CDU 66.048.67(043.3)

**SENZANO, Herbert Lopes - Simulação da destilação molecular de filme descendente para o petróleo**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Mestrado em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Petróleo, Gás e Energias Renováveis. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2014.

**Orientador:** Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

**Coorientador:** Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

## RESUMO

A parte pesada do petróleo pode ser utilizada para inúmeras finalidades, uma delas é a obtenção de óleos lubrificantes. Com base nesse contexto, muitos pesquisadores vêm estudando alternativas de separação desses constituintes de petróleo bruto, entre elas pode ser citada a destilação molecular, uma técnica de evaporação forçada diferente dos outros processos convencionais presentes na literatura. Este processo pode ser classificado como um caso especial de destilação a alto vácuo com pressões que chegam a atingir faixas extremamente baixas da ordem de 0,1 Pascal. As superfícies de evaporação e de condensação devem apresentar uma distância entre si da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas, isto é, as moléculas evaporadas facilmente atingirão o condensador, pois as mesmas encontrarão um percurso sem obstáculos, o que é desejável. Logo, a principal contribuição deste trabalho consiste na simulação do processo de destilação molecular de filme descendente do petróleo. O petróleo bruto foi caracterizado utilizando o *UniSim<sup>®</sup> Design R430* e o *Aspen HYSYS<sup>®</sup> V8.5*. Com os resultados desta caracterização foram efetuados, em planilhas de cálculo no *Microsoft<sup>®</sup> Excel<sup>®</sup>*, os cálculos das propriedades físico-químicas dos resíduos de uma amostra de petróleo, i.e., termodinâmicas e de transporte. De posse dessas propriedades estimadas e das condições de contorno sugeridas pela literatura, foram resolvidas as equações dos perfis de temperatura e concentração através do método de diferenças finitas implícito utilizando a linguagem de programação *Visual Basic<sup>®</sup> (VBA) for Excel<sup>®</sup>*. O resultado do perfil de temperatura apresentou-se coerente com os reproduzidos pela literatura, havendo em seus valores iniciais uma leve distorção em consequência da natureza do óleo estudado ser mais leve que o da literatura. Os resultados dos perfis de concentração mostraram-se eficientes permitindo perceber que as concentrações dos mais voláteis diminuem e as dos menos voláteis aumentam em função do comprimento do evaporador. De acordo com os fenômenos de transporte presentes no processo, o perfil de velocidade tende a aumentar até um ponto máximo e em seguida diminui e a espessura do filme diminui, ambos em função do comprimento do evaporador. Conclui-se que o código de simulação em linguagem *Visual Basic<sup>®</sup> (VBA)* é um produto final do trabalho que permite aplicação para a destilação molecular do petróleo e de outras misturas similares.

**Palavras-Chave:** Destilação molecular, modelagem, simulação, petróleo, caracterização, *UniSim<sup>®</sup> Design R430*, *Aspen HYSYS<sup>®</sup> V8.5*, *VBA*.

**Herbert Senzano Lopes**

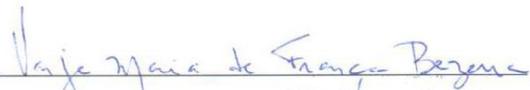
**Simulação da destilação molecular de filme descendente para o petróleo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 23 / DEZEMBRO / 2014



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho  
Orientador – UFRN



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vanja Maria de França Bezerra  
Membro Interno – UFRN



Dr.<sup>a</sup> Danielle Janainne da Silva  
Membro Externo – Petrobras



Prof. Dr. Alessandro Alisson de L. Araújo  
Membro Externo – UFERSA

## ABSTRACT

---

The heavy part of the oil can be used for numerous purposes, e.g. to obtain lubricating oils. In this context, many researchers have been studying alternatives such separation of crude oil components, among which may be mentioned molecular distillation. Molecular distillation is a forced evaporation technique different from other conventional processes in the literature. This process can be classified as a special distillation case under high vacuum with pressures that reach extremely low ranges of the order of 0.1 Pascal. The evaporation and condensation surfaces must have a distance from each other of the magnitude order of mean free path of the evaporated molecules, that is, molecules evaporated easily reach the condenser, because they find a route without obstacles, what is desirable. Thus, the main contribution of this work is the simulation of the falling-film molecular distillation for crude oil mixtures. The crude oil was characterized using UniSim<sup>®</sup> Design and R430 Aspen HYSYS<sup>®</sup> V8.5. The results of this characterization were performed in spreadsheets of Microsoft<sup>®</sup> Excel<sup>®</sup>, calculations of the physicochemical properties of the waste of an oil sample, i.e., thermodynamic and transport. Based on this estimated properties and boundary conditions suggested by the literature, equations of temperature and concentration profiles were resolved through the implicit finite difference method using the programming language Visual Basic<sup>®</sup> (VBA) for Excel<sup>®</sup>. The result of the temperature profile showed consistent with the reproduced by literature, having in their initial values a slight distortion as a result of the nature of the studied oil is lighter than the literature, since the results of the concentration profiles were effective allowing realize that the concentration of the more volatile decreases and of the less volatile increases due to the length of the evaporator. According to the transport phenomena present in the process, the velocity profile tends to increase to a peak and then decreases, and the film thickness decreases, both as a function of the evaporator length. It is concluded that the simulation code in Visual Basic<sup>®</sup> language (VBA) is a final product of the work that allows application to molecular distillation of petroleum and other similar mixtures.

---

**Keywords:** Molecular distillation, modeling, simulation, oil, characterization, UniSim<sup>®</sup> Design R430, Aspen HYSYS<sup>®</sup> V8.5, VBA.

*A minha querida mãe Elza, minha  
irmã Halana e toda minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por me permitir realizar esse trabalho nas melhores condições.

Agradeço a toda minha família, em especial a minha mãe, Elza Maria Bezerra Lopes por todo seu amor, incentivo e encorajamento durante toda minha dedicação no desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

A minha amiga e companheira Fernanda Monteiro por todo seu amor, carinho e incentivo durante a reta final desta dissertação de mestrado.

Ao meu orientador Prof. Osvaldo Chiavone Filho por toda confiança, paciência e acreditar no meu trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Eduardo Lins de Barros Neto por toda ajuda, idéias e acreditar em mim e no projeto.

A Prof<sup>a</sup> Vanja Maria de França Bezerra pela paciência, atenção e parceria de trabalho que nos contemplou com uma premiação internacional no desafio *Desafio UniSim® Design Challenge 2014*.

À Erika Cristina por toda sua atenção, paciência e colaboração para que esta dissertação pudesse ser concretizada em um belo trabalho.

A José Romualdo Dantas Vidal e Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura pelo estímulo e amizade.

À Maria José de Sousa Brunet pela paciência e rapidez nas diversas solicitações de auxílio financeiro de vital importância deste projeto.

Ao Prof. Afonso Avelino Dantas Neto e a Prof<sup>a</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas pelo incentivo, confiança, respeito e amizade.

A Petrobras pelo apoio financeiro e ao Programa de Recursos Humanos ANP-14 (PRH ANP-14).

À Mazinha pela paciência e por toda ajuda na parte burocrática do mestrado.

As alunas de iniciação científica Larissa Saldanha e Isabela Venter pela eficiência e dedicação a esta dissertação de mestrado.

A Dival, Luiz, Patrícia, Joselisse, Alessandro, Dannielle e toda a equipe do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e do laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ) pelo coleguismo e diversão nas horas vagas.

E a todos, embora não citados aqui, que colaboraram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado. **MUITO OBRIGADO!**

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	2
1.1	Objetivo geral.....	3
1.2	Objetivo específicos .....	3
2	Revisão Bibliográfica .....	5
2.1	Petróleo: conceitos, frações típicas e resíduos .....	5
2.2	Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) .....	8
2.3	Destilação Simulada de Petróleo (DS).....	10
2.4	Destilação Molecular .....	13
2.5	Destilador molecular de filme descendente .....	14
2.6	Contribuição da literatura na Destilação Molecular.....	16
2.7	Contribuição da literatura na modelagem matemática.....	20
2.7.1	Considerações necessárias para a formulação da modelagem do Destilador Molecular.....	20
2.7.2	Perfil de velocidade do filme líquido.....	21
2.7.3	Espessura do filme líquido.....	23
2.7.4	Taxa de evaporação na superfície do filme líquido .....	24
2.7.5	Perfil de temperatura no filme líquido .....	25
2.7.6	Perfil de concentração no filme líquido.....	27
2.7.7	Taxa global de destilado .....	28
2.7.8	Composição local do destilado .....	28
2.7.9	Fator de separação local.....	29
2.7.10	Equações de cálculo de propriedades físico-químicas, termodinâmicas e de transporte dos resíduos de petróleo .....	29
2.7.11	Propriedades críticas dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo .....	35
2.7.12	Volume molar dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo .....	38
2.7.13	Pressão de vapor dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo .....	39
2.7.14	Entalpia de vaporização dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo ..	40
2.7.15	Condutividade térmica dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo ....	41
2.7.16	Viscosidade do resíduo de petróleo .....	43
2.7.17	Calor específico do resíduo de petróleo.....	45
2.7.18	Difusividade dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo.....	45
2.7.19	Livre percurso médio das moléculas .....	46
3	Metodologia.....	49

3.1	Caracterização do resíduo de petróleo SENZA .....	49
3.1.1	Escolha do modelo termodinâmico .....	49
3.1.2	Frações (cortes) na curva de destilação .....	50
3.1.3	Curvas ASTM (American Society for Testing and Materials) .....	51
3.1.4	Curvas PEV .....	51
3.1.5	Caracterização do resíduo de petróleo SENZA no software <i>UniSim® Design R430</i> ....	52
3.2	Resolução das equações matemáticas dos perfis de temperatura e concentração.....	53
4	Resultados e discussões .....	61
4.1	Validação nos cálculos das propriedades físico-químicas, termodinâmicas e de transporte dos resíduos de petróleo .....	61
4.2	Validação das constantes da equação da viscosidade .....	62
4.3	Resultado do cálculo do livre percurso médio das moléculas.....	65
4.4	Perfil da temperatura em função do comprimento do evaporador .....	66
4.5	Perfil de velocidade e espessura do filme em função do comprimento do evaporador ..	67
4.6	Perfil de concentração em função do comprimento do evaporador .....	68
5	Conclusões gerais .....	71
6	Referências Bibliográfica .....	73
	Apêndice.....	81
	Anexo .....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Curvas ASTM D-86 e PEV para uma amostra de querosene .....	9
Figura 2.2: Faixas de abrangência dos métodos de DS em números de átomos de carbono. Adaptada a partir de: SIMDIS Operation & Maintenance Manual, P/N 59.90.201, versão 2.1, Analytical Controls.....	12
Figura 2.3: Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente.....	15
Figura 2.4: Perfil de velocidade no filme .....	22
Figura 2.5: Perfis de massa específica versus a temperatura.....	33
Figura 3.1: Pontos de corte do querosene de dois óleos crus .....	50
Figura 3.2: Modulo de caracterização do óleo .....	52
Figura 3.3: Malha de nós por diferenças finitas .....	53
Figura 3.4: Diagrama de blocos para o processo de resolução das equações da modelagem e simulação da destilação molecular .....	59
Figura 4.1: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Gamma+Sigma (ZUÑIGA, 2009) .....	62
Figura 4.2: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Sigma (ZUÑIGA, 2009) .....	63
Figura 4.3: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Zeta (ZUÑIGA, 2009).....	63
Figura 4.4: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Delta (ZUÑIGA, 2009).....	64
Figura 4.5: Gráfico do livre percurso médio das moléculas pela taxa de evaporação global ..	65
Figura 4.6: Gráfico do perfil de temperatura com o comprimento do evaporador.....	66
Figura 4.7: Gráfico do perfil de velocidade com o comprimento do evaporador .....	67
Figura 4.8: Gráfico da espessura do filme com o comprimento do evaporador.....	68
Figura 4.9: Gráfico do perfil de concentração com o comprimento do evaporador.....	69
Figura A I: Foto do destilador molecular de filme descendente KDL-1 (NUPEG/UFRN).....	85
Figura A II: Foto do evaporador e condensador do KDL-1.....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Frações típicas do petróleo .....	6
Tabela 2.2: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	7
Tabela 2.3: Método de destilação simulada e respectivos tipos de amostra analisada por cada um .....	11
Tabela 2.4: Métodos de separação líquido/vapor .....	14
Tabela 2.5: Coeficiente volumétrico térmico dos resíduos obtidos através do ajuste.....	33
Tabela 2.6: Faixas do fator de caracterização dos hidrocarbonetos .....	38
Tabela 2.7: Parâmetros da correlação da Equação 2.49 .....	42
Tabela 4.1: Validação da temperatura e pressão crítica .....	61
Tabela 4.2: Validação do fator acêntrico e volume molar.....	61
Tabela 4.3: Validação da entalpia de vaporização e pressão de vapor.....	61
Tabela 4.4: Valores dos parâmetros da Equação 2.55 .....	64
Tabela A I: Dados de entrada para o Destilador Molecular estudado.....	81
Tabela A II: Parâmetros de contribuição de grupos para volume molar de líquidos saturados...	83

## LISTA DE SÍMBOLOS

<u>Símbolos/Descrição</u>	<u>Unidade</u>
$^{\circ}\text{API}$ Grau API do American Petroleum Institute	API
$a$ Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
$A$ Parâmetro da equação da viscosidade cinemática	-
$A^*_{\text{cond}}$ Parâmetro da equação de condutividade térmica	-
$A_{\text{cond}}$ Parâmetro da equação de condutividade térmica	-
$A_{\text{CP}}$ Parâmetro da equação do calor específico	cal/g $^{\circ}\text{C}$
$A_k$ Área da superfície de condensação	$\text{m}^2$
$\text{ALFA}_{\text{cond}}$ Parâmetro da equação de condutividade térmica	-
$A_v$ Área da superfície de evaporação	$\text{m}^2$
$A_z$ Área superficial do filme líquido	$\text{m}^2$
$b$ Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
$B$ Parâmetro da equação da viscosidade cinemática	-
$B_{\text{CP}}$ Parâmetro da equação do calor específico	cal/g $^{\circ}\text{C}^2$
$\text{BETA}_{\text{cond}}$ Parâmetro da equação de condutividade térmica	-
$c_{\text{pmis}}$ Calor específico da mistura	J/kg K
$C_q$ Concentração em fração molar do pseudo-componente q	-
$C_{q0}$ Concentração em fração molar do pseudo-componente q na entrada do evaporador	-
$C_{qS}$ Concentração em fração molar do pseudo-componente q na superfície do filme	-
$D_q$ Coeficiente de difusão do pseudo-componente q	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_r$ Densidade relativa	-
$D_{ri}$ Densidade do componente i	g/mol
$D_{rq}$ Densidade de cada pseudo-componente q	-
$D_z$ Taxa global de destilado	kg/s
$F$ Relação entre as superfícies de condensação e evaporação	-
$g$ Aceleração da gravidade	$\text{m}/\text{s}^2$
$\text{GAMMA}_{\text{cond}}$ Parâmetro da equação de condutividade térmica	-
$\dot{G}_g$ Taxa de evaporação global	kg/ $\text{m}^2\text{s}$
$\dot{G}_q$ Taxa de evaporação do pseudo componente q	kg/ $\text{m}^2\text{s}$

$\dot{G}_v$	Taxa de evaporação do pseudo-componente v	kg/m <sup>2</sup> s
h	Distância entre o evaporador e o condensador	m
$h_v$	Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
k	Coefficiente volumétrico térmico	g <sup>2</sup> /cm <sup>6</sup> °C
$k_a$	Grau de anisotropia do vapor	-
$K_W$	Fator de caracterização de Watson	-
$\dot{m}$	Fluxo de massa do líquido descendente	kg/h
$\dot{m}_0$	Vazão de alimentação	kg/s
$M_i$	Massa molar dos componentes i	g/mol
$M_q$	Massa molar do pseudo componente q	g/mol
$m_v$	Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
$M_v$	Massa molar do pseudo-componente v	g/mol
$M_h$	Massa molar do pseudo-componente h	g/mol
n	Número de colisões intermoleculares	-
N	Número total de componentes de cada grupo de pseudo componentes	-
$N_{mol}$	Número de moléculas por unidade de volume	moléculas/cm <sup>3</sup>
$n_v$	Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
P	Pressão de vácuo do sistema	Pa
$P_1$	Constante da equação da viscosidade cinemática	-
$P_2$	Constante da equação da viscosidade cinemática	-
$P_3$	Constante da equação da viscosidade cinemática	-
$P_4$	Constante da equação da viscosidade cinemática	-
$P_5$	Constante da equação da viscosidade cinemática	-
$P_6$	Constante da equação da viscosidade cinemática	-
$P_{Cq}$	Pressão crítica do pseudo-componente q	bar
PEV	Ponto de ebulição verdadeiro	°C
$P_O$	Pressão de operação	mmHg
$P_q^{vap}$	Pressão de vapor do pseudo componente q	Pa
$P_q^{vapor}$	Pressão de vapor do pseudo-componente q	bar
$P_{ref}$	Pressão residual	Pa
$P_{rq}^{vapor}$	Pressão de vapor reduzida do pseudo-componente q	-
$P_{VABPq}$	Pressão do pseudo-componente q	bar
$P_{VABPrq}$	Pressão de ebulição reduzida do pseudo-componente q	-

$r$	Varição da direção radial	m
$R$	Raio interno do evaporador	m
$R_g$	Constante universal dos gases ideais	J/kmol K
$R_G$	Constante universal dos gases ideais	bar cm <sup>3</sup> /mol K
$S$	Espessura do filme descendente	m
$T$	Temperatura do filme numa posição axial e radial particular	K
$t$	Temperatura de ensaio	°C
$T_0$	Temperatura na entrada do evaporador	K
$t_1$	Temperatura em 1	°C
$t_2$	Temperatura em 2	°C
$T_b$	Temperatura média de ebulição	K
$t_{bi}$	Temperatura média de ebulição do pseudo-componente i	K
$T_{bi}$	Temperatura normal de ebulição do pseudocomponente i	K
$T_{Cq}$	Temperatura crítica do pseudo-componente q	K
$T_{DM}$	Temperatura de operação do destilador molecular	°C
$T_{rq}$	Temperatura reduzida do pseudo-componente q	-
$T_{rq1}$	Temperatura reduzida do pseudo-componente q na condição atual	K
$T_{rq2}$	Temperatura reduzida do pseudo-componente q na nova condição	K
$T_S$	Temperatura da superfície do filme	K
$T_{VABPq}$	Temperatura média de ebulição em volume do pseudo-componente q	K
$T_{VABPrq}$	Temperatura média de ebulição reduzida do pseudo-componente q	-
$T_w$	Temperatura na parede do evaporador	K
$V$	Volume específico	cm <sup>3</sup> /g
$V_c$	Volume crítico	cm <sup>3</sup> /mol
$V_{mq}$	Volume molar do pseudo-componente	cm <sup>3</sup> /mol
$w_q$	Fração mássica do pseudo-componente q	-
$W_z$	Velocidade do filme líquido na direção axial	m/s
$x_i$	Fração volumétrica do pseudo-componente i	-
$x_q$	Fração molar do pseudo componente q	-

$x_{qS}$	Fração molar do pseudo componente q na superfície do filme	-
$x_h$	Fração molar do pseudo-componente h	-
Y	Composição da corrente de destilado	-
z	Variação da direção axial	m
$\Delta H_q^{vap}$	Entalpia de evaporação do pseudo-componente q	J/kg
$\Delta H_{vapq}$	Entalpia de vaporização do pseudo-componente q	J/mol
$\Delta H_{vapq1}$	Entalpia de vaporização do pseudo-componente q na condição atual de temperatura	J/mol
$\Delta H_{vapq2}$	Entalpia de vaporização do pseudo-componente q na nova condição de temperatura	J/mol
$\Delta r$	Distância entre os pontos nodais na posição r	m
$\Delta V_c$	Contribuição de grupos	cm <sup>3</sup> /mol
$\Delta z$	Distância entre os pontos nodais na posição z	m
$\ell$	Fator de separação local	-

### **Símbolos Grego**

<b><u>Símbolos/Descrição</u></b>	<b><u>Unidade</u></b>	
$\alpha_{mis}$	Difusividade térmica da mistura a destilar	m <sup>2</sup> /s
$\beta$	Livre percurso médio das moléculas	m
$\beta_v$	Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
$\gamma_v$	Parâmetro da equação de pressão de vapor	-
$\Delta^*$	Parâmetro da mecânica quântica	-
$\eta_{mis}$	Viscosidade dinâmica da mistura do líquido	Pa·s
$\lambda_{mis}$	Condutividade térmica da mistura a destilar	W/m K
$\lambda_q$	Condutividade térmica do pseudo-componente q	W/m·K
$\rho_1$	Massa específica em 1	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{15,5}$	Massa específica da fração à temperatura padrão 15,5°C	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_2$	Massa específica em 2	g/cm <sup>3</sup>
$\rho_i^{15,5}$	Densidade relativa do componente i à temperatura padrão 15,5°C	-
$\rho_{mis}$	Densidade da mistuta do líquido	kg/m <sup>3</sup>

$\rho_{\text{mis}}^{15,5}$	Densidade relativa da mistura à temperatura padrão 15,5°C	-
$\rho_t$	Massa específica à temperatura do ensaio	g/cm <sup>3</sup>
$\sigma$	Diâmetro da molécula	cm
$\nu$	Viscosidade cinemática	m <sup>2</sup> /s
$\phi$	Fator de associação da mistura	-
$\omega_q$	Fator acêntrico do pseudo-componente q	-

### Subscritos

#### Símbolos/Descrição

0	Alimentação
a	Anisotropia
b	Média
cond	Condutividade
CP	Calor específico
Cq	Crítica do pseudo componente q
DM	Destilador molecular
i	Componente i
k	Condensação
mis	Mistura
mol	Molécula
O	Operação
q	Pseudo componente q
r	Relativa
ref	residual
rq	Reduzida do pseudo componente q
S	Superfície do filme
t	Temperatura de ensaio
v	Evaporação
v	Vapor
VABP	Temperatura média de ebulição em volume
W	Watson
w	Parede

- z Filme líquido
- v Pseudo componente v
- h Pseudo componente h

### Sobrescritos

### Símbolos/Descrição

- vap Vapor
- vapor Vapor

---

*Capítulo 1*  
**Introdução**

---

# 1 Introdução

A crescente demanda nos derivados do petróleo, no Brasil, vem enfrentando grandes dificuldades, por exemplo nas etapas de separação de suas frações. Sendo assim, surge a ideia de buscar novas soluções e alternativas a curto e longo prazo. Com base nesse contexto muitos pesquisadores vêm estudando alternativas de separação dos constituintes de petróleo bruto, podendo-se citar a destilação molecular, uma técnica de separação particular diferente dos outros processos de separação convencionais presentes na literatura. Este processo pode ser classificado como um caso especial de destilação a alto vácuo, apresentando agitação interna que junto às bombas de alto vácuo favorece o abaixamento da pressão que chega a atingir faixas extremamente baixas da ordem de 0,1 Pa. Isto permite um tempo menor de exposição do material (resíduo em estudo), sendo realizado a temperaturas de operação reduzidas. Logo, esta técnica de “evaporação forçada” é empregada para a separação de produtos desde termo sensíveis às espécies de alto peso molecular como os lubrificantes e óleos crus. Na indústria petroquímica grande quantidade de petróleo é processada, com isso grandes quantidades de misturas de resíduos de baixo valor comercial são geradas, sendo de difícil separação. É neste contexto que a destilação molecular apresenta sua grande importância.

O alto valor de eficiência da destilação molecular baseia-se em condições particulares do processo como: pressão em alto vácuo e um tempo de residência muito curto (poucos segundos), permitindo destilar moléculas sensíveis a temperaturas elevadas o que melhora significativamente a qualidade (SANTOS, 2005).

As informações sobre perfil de temperatura e concentração do filme são de extrema importância, pois permitem determinar o rendimento e a pureza do produto destilado como também a projeção das dimensões do evaporador (ZUÑIGA, 2009).

O emprego da destilação molecular em plantas industriais nem sempre é possível, pois existem alguns inconvenientes tais como: grandes perdas na produção e alto custo de energia. De forma a solucionar o problema, uma maneira rápida, e que não necessita de investimentos elevados para prever o comportamento do processo é o desenvolvimento de modelos matemáticos e simulações, que foram desenvolvidas com o objetivo de observar seu comportamento sob determinadas condições de forma a estudá-los e posteriormente imita-los. A simulação de sistemas consiste em “imitar” o funcionamento de praticamente qualquer tipo de operação ou processo industrial, sem que o sistema sob investigação sofra qualquer perturbação, uma vez que podem ser realizados em testes de mesa, com ou sem auxílio de

*softwares* especializados. Os resultados são em geral obtidos a partir de balanços de massa, energia, momento e dados experimentais.

Assim sendo, a modelagem e simulação apresentam ferramentas fundamentais para o auxílio na resolução de problemas em processos de destilação molecular na indústria, os quais através de testes em diferentes condições apresentam resultados e informações confiáveis em um curto período. Logo, permitem entender como as variáveis de entrada do processo (composição, temperatura, pressão e dimensões) influenciam nas variáveis de saída como: espessura do filme, os perfis de temperatura e concentração no filme, a taxa de evaporação e a taxa de destilado produzido (ZUÑIGA, 2009).

## 1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como finalidade principal simular o processo de destilação molecular do petróleo, tendo como base modelos da literatura (KAWALA, 1989, BATISTELLA, 1996, ZUÑIGA, 2009) bem como a caracterização do óleo e resolução dos modelos com a utilização de diversas ferramentas.

## 1.2 Objetivo específicos

Os principais objetivos definidos foram:

- a) Caracterizar o petróleo bruto com o uso dos softwares *UniSim® Design R430* e *Aspen HYSYS® V8.5*;
- b) Aplicar o modelo proposto por Zuñiga (2009) para a simulação do equipamento em estudo, destilador molecular de filme descendente, utilizando o *VBA for Excel®*;
- c) Obter os perfis característicos para o sistema: perfis de velocidade, temperatura e concentração;

---

*Capítulo 2*

**Revisão Bibliográfica**

---

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados conceitos importantes necessários para o desenvolvimento deste trabalho como: fundamentos do petróleo, ponto de ebulição verdadeiro, destilação simulada do petróleo, destilação molecular e contribuições da literatura na destilação molecular e em sua modelagem.

### 2.1 Petróleo: conceitos, frações típicas e resíduos

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo em seu estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, apresenta densidade menor que a água, um odor característico e com uma cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos orgânicos, com predominância quase absoluta de hidrocarbonetos. Quando sua mistura apresenta basicamente moléculas pequenas (mais voláteis) diz-se que seu estado é gasoso, mas quando essa mistura apresenta moléculas grandes o encontra-se em seu estado líquido nas condições normais de temperatura e pressão.

A composição química do petróleo varia de acordo com sua procedência, a qual contém centenas de compostos. Sua separação normalmente é feita de acordo com sua temperatura de ebulição apresentando uma composição aproximada para cada faixa de temperatura como mostra a Tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Frações típicas do petróleo**

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	Gás combustível.
Gás liquefeito de Petróleo – GLP	Até 40	C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	Combustível de automóveis, solvente. Iluminação,
Querosene	175 – 235	C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 – 305	C <sub>13</sub> – C <sub>17</sub>	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 - 400	C <sub>18</sub> – C <sub>25</sub>	Combustível, matéria-prima p/lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	C <sub>26</sub> – C <sub>38</sub>	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C <sub>38+</sub>	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: Thomas (2001)

O petróleo cru tem uma composição centesimal com pouca variação, à base de hidrocarbonetos de série homólogos. As diferenças em suas propriedades físicas são explicadas pela quantidade relativa de cada série e de cada componente individual. Os hidrocarbonetos formam cerca de 83% de sua composição. Complexos organometálicos e sais de ácidos orgânicos respondem pela constituição em elementos orgânicos. Gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e enxofre elementar respondem pela maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos. Geralmente, gases e água também acompanham o petróleo bruto. Os compostos que não são classificados como hidrocarbonetos concentram-se nas frações mais pesadas do petróleo. A Tabela 2.2 apresenta a análise elementar do óleo cru típico.

**Tabela 2.2: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)**

Hidrogênio	11 -14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas (2001)

Depois de passar por alguns processos de tratamento como a dessalinização e desidratação o óleo cru passa a ser chamado de petróleo. Durante a extração, o óleo cru é submetido a alguns ensaios de avaliação onde será definida sua qualidade de acordo com a densidade °API (American Petroleum Institute), o conteúdo de enxofre e a acidez total (RIAZI, 2005). Estas informações são processadas e então comparadas com outros tipos de petróleo, a fim de obter informações sobre a qualidade e o rendimento de seus derivados antes do processo de refino.

No refino o primeiro processo de separação do petróleo é a destilação primária ou destilação atmosférica, um processo que consiste na vaporização e posteriormente na condensação dos componentes do petróleo. O processo baseia-se nas diferenças entre os pontos de ebulição dos diferentes constituintes do petróleo, nos quais são separadas suas principais frações que dão origem à gasolina, óleo diesel, naftas, solventes e querosenes. Após a primeira etapa de separação dos componentes do petróleo, os resíduos da destilação atmosférica são novamente processados na destilação a vácuo, onde a baixas pressões são extraídas do petróleo mais parcelas de diesel e outras frações mais pesadas como gasóleo. O resíduo da destilação a vácuo pode ser usado como asfalto ou na produção de óleo combustível.

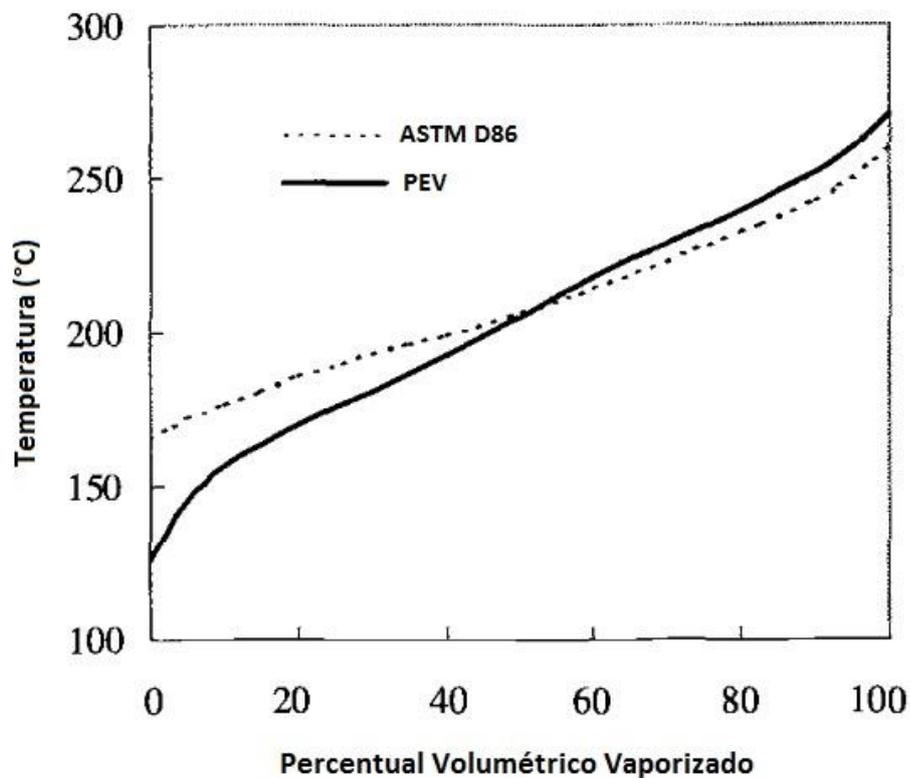
Esses resíduos de petróleo correspondem às frações de produtos pesados, que não podem ser removidos por destilação atmosférica, apresentam geralmente um ponto de ebulição acima de 350°C, com uma densidade inferior a 20 °API (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007).

Cada composto puro apresenta um único valor para o ponto de ebulição, no entanto, para as misturas à temperatura à qual a vaporização ocorre varia desde o ponto de ebulição do componente mais volátil ao ponto de ebulição do componente menos volátil. Portanto, o ponto de ebulição para uma mistura definida pode ser representado pelo número de pontos de ebulição para os componentes existentes na mistura, em relação à sua composição (RIAZI, 2005).

## 2.2 Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV)

O ponto de ebulição verdadeiro (PEV) é a curva que define o rendimento dos óleos crus. A representação gráfica desta curva é feita através de diagramas denominados gráficos de distribuição, nos quais se pode definir o rendimento do petróleo como, por exemplo, as porcentagens de volume de destilado versus a temperatura. O PEV permite estimar os rendimentos dos produtos finais obtidos no refino, fornecendo assim informações de extrema importância sob aspectos operacionais do fracionamento do petróleo antes de ser processado.

Baseado na norma ASTM D 86 (*American Society for Testing and Materials*), os dados resultantes de uma destilação não representam o ponto de ebulição real de cada componente em uma fração de petróleo. A engenharia de processo está mais interessada no ponto de ebulição real ou verdadeiro de um corte em uma mistura de petróleo. Os dados do PEV são obtidos através da destilação da mistura de petróleo usando uma coluna que trabalha em uma faixa de 15-100 pratos teóricos em elevadas taxas de refluxo (1-5 ou superior). O alto grau de fracionamento nestas destilações dá distribuições precisas para os componentes da mistura. A falta de um aparelho padrão e um procedimento operacional é uma desvantagem, mas as variações entre os dados relatados pelo PEV em diferentes laboratórios para a mesma amostra é mínima, pois uma pequena aproximação para completar a separação do componente é geralmente alcançada. Medição de dados do PEV é mais difícil do que dados da ASTM D 86 em termos de tempo e custo. A Figura 2.1 apresenta as curvas de PEV e ASTM D 86 para o querosene com base nos dados obtidos por Lenoir e Hipkin (1973). Como mostrado na Figura 2.1, o ponto de ebulição inicial (PEI) da curva do PEV é menor que o PEI da ASTM D 86, enquanto que o ponto de ebulição final (PEF) da curva PEV é maior que o PEF da ASTM D 86. Portanto, o intervalo de ebulição, com base na norma ASTM D 86 é menor do que o PEV. Em PEV, a PEI é a temperatura do vapor que é observada no instante em que se forma a primeira gota de condensado (RIAZI, 2005).

**Figura 2.1: Curvas ASTM D-86 e PEV para uma amostra de querosene**

Fonte: Riazi (2005)

A curva PEV foi possível ser determinado através do processo de destilação molecular (WOLF MACIEL e MACIEL FILHO, 2001, 2004) o qual se apresenta como técnica potencial para obtenção de porcentagem de volume líquido em relação à temperatura para as frações de destilado. Batistella (1999), verificou a qualidade deste método já que é um processo que apresenta condições de temperaturas aprazíveis em tempos de operação extremamente curtos, sendo ideal para o trabalho com produtos de elevado peso molecular e termicamente sensíveis (BATISTELLA e MACIEL, 1998). Se tratando de petróleo, o método evita o craqueamento térmico, permitindo, dessa forma, o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da curva PEV real. No processo de destilação molecular, necessita-se de uma relação entre a curva PEV e as condições de operação da destilação molecular (BURROWS, 1960, BODUSZYNSKI e ALTGELT, 1994).

Em Maciel e Wolf Maciel (2004), Maciel et al. (2004) e Sbaite (2005), apresentaram um novo modelo de correlação para a PEV. Os dados de temperatura do destilador molecular e

porcentagem de destilado, determinados experimentalmente, foram utilizados na extensão da curva PEV (Equação 2.1).

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

Onde:

- $PEV$  é o ponto de ebulição verdadeiro ( $^{\circ}\text{C}$ );
- $T_{DM}$  é a temperatura de operação do destilador molecular ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Esta correlação, conhecida como FRAMOL, permite que os dados de temperatura de operação do destilador molecular sejam convertidos em temperaturas atmosféricas equivalentes, devido à utilização nas curvas PEV convencionais.

Conforme Sbaite (2005), a correlação FRAMOL chegou a atingir valores próximos a  $700^{\circ}\text{C}$  para a extensão das curvas PEV, apresentando perfeita continuidade o que a fez coincidir com a curva obtida a partir dos pontos determinados pelas ASTM. Entretanto, avaliando-se as curvas projetadas para valores de corte tendendo a 100%, verificou-se a tendência da curva para uma assintótica, enquanto que a extrapolação da curva PEV obtida via ASTM tende a se estabilizar, ou seja, comportamento não comum, até porque a extensão não é prevista no ajuste da correlação com os dados da ASTM.

### 2.3 Destilação Simulada de Petróleo (DS)

O significado da palavra “destilação” tem sua origem do latim *distillare*, que significa gotejar e descreve o estágio final do processo do gotejamento de um líquido que passa em um condensador para um recipiente de coleta.

O processo mais utilizado na indústria de petróleo é a destilação. O conhecimento da distribuição dos pontos de ebulição dos componentes do óleo cru é de fundamental importância no processo de refino, para a garantia do controle e qualidade do mesmo. No entanto, nos anos sessenta, foi introduzido o conceito de destilação simulada (DS), que em um curto intervalo de tempo passou a fornecer informações precisas e confiáveis para a indústria do petróleo. Como seu próprio nome indica, a destilação simulada simula um processo de destilação. A tecnologia utilizada nesse processo é baseada na cromatografia gasosa, inicialmente proposta com a utilização de colunas recheadas. Neste processo de destilação, o cromatógrafo a gás trabalha

como uma unidade de micro-destilação que deve ser capaz de reproduzir a curva PEV, obtida do processo convencional, com alta eficiência. As vantagens da utilização desse método são:

- Menor tempo de análise;
- Menor quantidade de amostra (poucos milímetros);
- Alcança altos valores nos pontos finais de ebulição.

A ASTM, a partir de 1973, passou a padronizar os métodos de análise por destilação simulada. Cinco métodos foram desenvolvidos a análise da DS e devem ser escolhidos de acordo com o tipo de amostra que será analisada: As normas D-3710, D-5307 e D-2887, são reconhecidas pela ASTM, enquanto as normas D-2887 estendido e HT-750, não são reconhecidas pela ASTM, mas muito utilizados na indústria do petróleo. Tabela 2.3 apresenta o tipo de amostra e o método pela qual cada uma foi analisada.

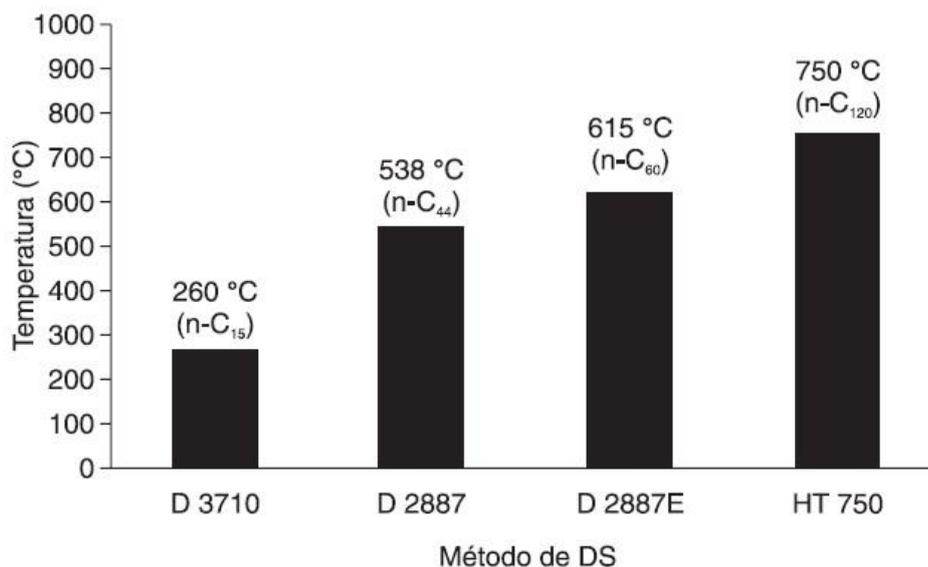
**Tabela 2.3: Método de destilação simulada e respectivos tipos de amostra analisada por cada um**

Método	ASTM D 3710	ASTM D 2887	ASTM D 5307	HT 750
Tipo de amostra	Gasolina Nafta	Querosene	Petróleo	Gasóleo pesado
		Diesel		Neutro leve
		Gasóleo leve		Neutro médio
		Gasóleo pesado		Neutro pesado
		Neutro leve		“ <i>bright stock</i> ”
		Neutro médio		Resíduos
		Neutro Pesado		

Fonte: Ferreira e Aquino-Neto (2005)

A Figura 2.2 apresenta as faixas de abrangência de quatro dos métodos de DS em função do número máximo de átomos de carbono de compostos possíveis de análise.

**Figura 2.2: Faixas de abrangência dos métodos de DS em números de átomos de carbono. Adaptada a partir de: SIMDIS Operation & Maintenance Manual, P/N 59.90.201, versão 2.1, Analytical Controls**



Fonte: Ferreira e Aquino-Neto (2005)

A destilação simulada pode ser utilizada para estender à curva PEV à alta temperatura por cromatografia gasosa (HTSD) desde 565°C até aproximadamente 750°C. Para alguns tipos de petróleo é muito importante a extensão da curva PEV, pois o rendimento acima de 565°C pode ser superior a 30% em massa (BRANDÃO, 2002). Entretanto algumas limitações podem ser encontradas na técnica, as quais implicam (MERDRIGNAC e ESPINAT, 2007):

- Degradação térmica dos componentes para temperaturas de medição acima dos 430°C;
- As amostras a analisar precisam ser submetidas a um processo de desasfaltação;
- Extrapolações das curvas de calibração são impossíveis devido às modificações das condições da eluição.

## 2.4 Destilação Molecular

A destilação molecular pode ser definida como um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia na taxa de evaporação e no fator de separação. Portanto a superfície de evaporação e a superfície de condensação devem apresentar uma distância entre si da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas, isto é, as moléculas evaporadas facilmente atingirão o condensador, pois as mesmas encontrarão um percurso relativamente desobstruído. Dessa forma a destilação molecular é um processo onde não existe o equilíbrio entre as duas fases (HICKMAN, 1943; BATISTELLA, 1999).

Este método tem-se destacado muito desde seu início, visto que atualmente é conhecido como uma técnica alternativa de separação, empregada tradicionalmente em vários processos da indústria química, farmacêutica e de alimentos, (BATISTELLA e WOLF MACIEL, 1996, 1998; BATISTELLA et al., 2000, 2002), (MACIEL FILHO, et al., 2006b), (SBAITE et al., 2006) e (ZUÑIGA et al., 2008, 2009a).

A técnica de destilação molecular é segura e apropriada para a separação e purificação de substâncias e misturas sensíveis ao calor, por suas condições particulares de operação:

- Pressões reduzidas;
- Baixas temperaturas;
- Curto tempo de exposição do líquido destilado na superfície aquecida;
- Distância suficientemente pequena entre a superfície do evaporador e a superfície do condensador.

Nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo processo de destilação molecular, devido a sua vasta aplicabilidade no fracionamento, recuperação e purificação de substâncias nas indústrias de cosméticos, alimentos, plásticos, farmacêutica, aeroespacial e petroquímica. Suas primeiras aplicações surgiram nos anos 30, com a produção de vitaminas a partir de óleos de peixe (HICKMAN, 1936). A destilação molecular, nos dias atuais, é bastante utilizada com o objetivo de separar compostos relacionados à química fina, como a obtenção de vitaminas A, E, entre outras (BATISTELLA, 1999). Frente aos métodos convencionais de separação, como a destilação atmosférica, destilação à vácuo e a destilação flash que operam a altas temperaturas, e, normalmente, apresentam um nível menor de recuperação e baixa pureza dos produtos, a destilação molecular tem sido aplicada com sucesso (GUO et al., 2010 a e b).

A Tabela 2.4 apresenta a comparação entre o processo de destilação molecular e os métodos convencionais de separação líquido/vapor (evaporação e destilação atmosférica).

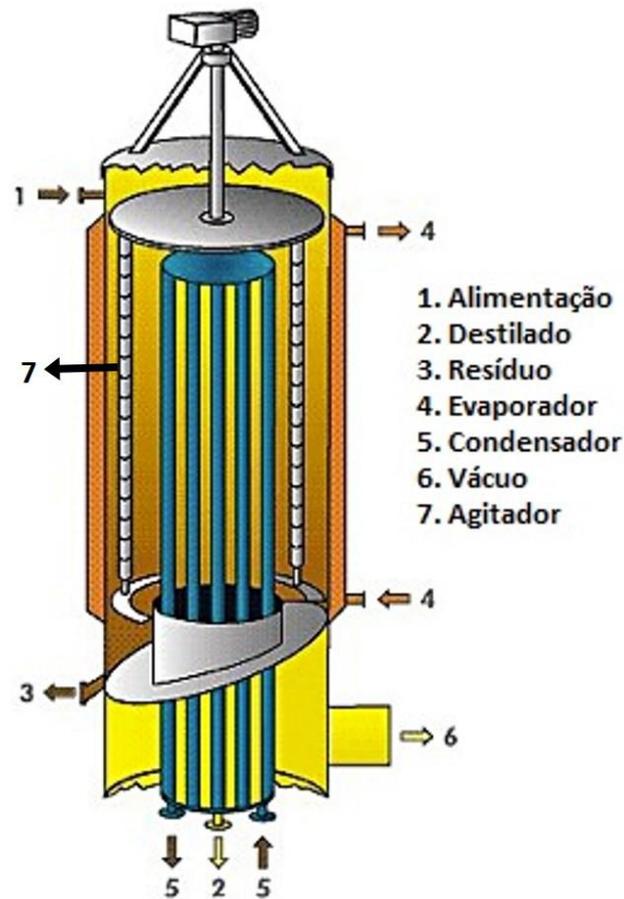
**Tabela 2.4: Métodos de separação líquido/vapor**

Destilação atmosférica	Evaporação	Destilação molecular
Vapor gerado no seio do líquido é proporcional a taxa de calor cedido ao líquido pelo refulvedor. É um processo de separação difusional; Controlada pelo equilíbrio termodinâmico.	O vapor é gerado na superfície do líquido e se encontra abaixo de seu ponto de bolha, a uma taxa que é função da temperatura da superfície do líquido.	Não existe equilíbrio líquido/vapor. A temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecida ao líquido e não são influenciadas pela condição do vapor.

Fonte: O autor

## 2.5 Destilador molecular de filme descendente

A Figura 2.3 representa o esquema de um destilador molecular de filme descendente, onde os suportes principais do equipamento consistem em um cilindro evaporador (4) e um cilindro condensador (5). A distância entre as superfícies de evaporação e condensação são de ordem de 2 a 5 cm, chegando a apresentar um vácuo nesse espaço de ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$  Pa. O aquecimento é através de uma camisa envolvida no evaporador, na qual circula um fluido quente com uma capacidade de aquecimento de até  $250^{\circ}\text{C}$ . O condensador apresenta uma camisa a qual circula um fluido de resfriamento, que normalmente é água. Para que se obtenha uma boa separação, é necessário que haja uma diferença de temperatura de no mínimo  $50^{\circ}\text{C}$  entre o evaporador e condensador, propiciando, assim, uma melhor transferência de calor no equipamento. As temperaturas de alimentação, evaporação e condensação do sistema são reguladas através de controladores independentes (banhos termostáticos). Todo o sistema da destilação molecular é contemplado por bombas de alto vácuo (6).

**Figura 2.3: Esquema simplificado de um destilador molecular de filme descendente**

Fonte: Schavey e Vashee (2011)

O destilador molecular montado no Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG/UFRN) é semelhante ao que Zuñiga (2009) utilizou em seus experimentos, da sérieo KDL-1 da UIC GmbH Company, companhia Alemã, e foi adotado na destilação de frações de resíduos de petróleo por Lucena (2013). O destilador KDL-1 se diferencia dos destiladores convencionais, pois apresenta seu condensador rodeado pelo evaporador, apresentando assim uma configuração côncava (a evaporação é iniciada desde a superfície externa do evaporador, para a superfície interna do condensador). Esse tipo de destilador também adota um sistema de agitação interna composta de roletes deslizantes “*wiper roller*”, que tem como função a homogeneização do sistema, o que facilita uma maior transferência de calor desde as capas interiores, em contato com a parede do evaporador, para a superfície do filme.

## 2.6 Contribuição da literatura na Destilação Molecular

A destilação molecular teve sua primeira investigação realizada por Langmuir (1913) que predisse a taxa de evaporação sob alto vácuo. Logo depois Bronsted e Hevesy (1920) iniciaram os estudos de laboratório purificando o mercúrio e Burch (1928) purificando resíduos de petróleo com alto peso molecular (óleos de *Apiezon*), não destiláveis aos métodos convencionais de destilação.

Na década de 30 Hickman (1936) iniciou as aplicações comerciais de destilação molecular, utilizando um destilador de filme descendente, onde a partir de óleos de peixe produziu vitaminas. Na década de 40, novos equipamentos industriais foram desenvolvidos: o destilador molecular centrífugo, o destilador molecular de filme descendente com sistemas de raspagem (HICKMAN, 1943). Em seus projetos realizados, Hickman apresentou inúmeros processos aplicativos em destilação molecular, assim como detalhes técnicos, operacional e mecânicos dos equipamentos.

Hickman e Trevoy (1952), através de estudos de laboratório e utilizando tensímetros e “pot still”, analisaram o comportamento da destilação sob alto vácuo e determinaram os fatores que influenciam a taxa de destilação, como a agitação da superfície.

Na década de 60, Burrows (1960) apresentou um dos trabalhos mais importantes, que teve como principal foco corrigir a condição de idealidade da equação de evaporação apresentada por Langmuir (1913), e o primeiro estudo de modelagem do destilador molecular de filme descendente. Heideger e Boudart (1962) também corrigiu a lei de Langmuir, considerando a resistência interfacial para evaporação.

Na década de 70, Greenberg (1972) deu início a primeira modelagem de um destilador molecular centrífugo, na qual a considera o fluxo de um líquido puro sobre a superfície cônica em rotação do destilador. Quando a temperatura da alimentação é igual à do destilado, existe uma limitação da transferência de calor. Entretanto essa conclusão só é válida somente quando a alimentação é pré-aquecida e para as pequenas perdas de calor por evaporação.

Maa e Tsay (1973) estudaram a eficiência do destilador molecular, admitindo os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade, e a depleção do composto mais volátil. No entanto, as equações diferenciais para transferência de massa e calor não foram resolvidas simultaneamente.

Na década de 80, Ruckenstein et al. (1983) estudou o efeito da resistência difusional e da taxa de evaporação sobre o fator de separação, utilizando uma análise simplificada da

transferência de massa, para um destilador molecular centrífugo durante a destilação de uma mistura binária.

O conceito de propriedade anisotrópica da fase vapor foi introduzido por Kawala (1983) para modificar o trabalho de Burrows (1960).

Com a utilização de tensíômetros Bose e Palmer (1984) modelaram em estado estacionário a influência da resistência da transferência de massa e calor na eficiência de separação em destiladores.

Utilizando a equação de Boltzmann, Ferron (1986) descreveu a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos, aduzindo uma forma alternativa para o cálculo da taxa de evaporação em relação ao projeto proposto por Langmuir (1913).

Bhandarkar e Ferrou (1988) descreveram equações completas de balanços de massa, energia e momento em uma primeira modelagem, mais completa, para destiladores moleculares. Entretanto utilizaram a equação de Langmuir para o cálculo da taxa de evaporação. Propuseram, além disso, um procedimento simplificado para o *scale-up* do processo de destilação molecular. Bhandarkar (1988) completou seu trabalho introduzindo a proposta de Ferron (1986) para o cálculo da taxa de evaporação e admitindo, em um destilador molecular centrífugo, o comportamento não ideal do condensador.

Kawala e Stephan (1989), assim como Bhandarkar e Ferrou (1988), modelaram um destilador molecular de filme descendente, entretanto utilizaram a equação de Kawala (1983) para o cálculo da taxa de evaporação.

Na década de 90, foi desenvolvida a modelagem para o destilador molecular centrífugo em função da transferência de massa e calor por Kawala (1992), mas utilizou-se a equação da taxa de evaporação de Kawala (1974). Os resultados foram próximos aos de Bhandarkar e Ferrou (1988) que utilizaram a equação de Langmuir.

A primeira modelagem para um destilador molecular com refluxo foi desenvolvida por Ishikawa et al. (1992), obtiveram resultados que coincidiram com os dos valores experimentais, todavia, com alguns desvios, resultantes da falta de uma rígida equação de balanço de calor e massa.

Batistella (1996) estudou a modelagem e a simulação dos destiladores de filme descendente e centrífugo, a partir das equações de balanços de massa, energia, momentum, e equação da taxa de evaporação. Batistella resolveu seu sistema de equações através do método de diferenças finitas, o qual se apresenta muito estável. Utilizando sistemas binários, Batistella estudou os efeitos de diversos parâmetros na taxa de evaporação e na eficiência de separação.

Batistella também realizou uma análise comparativa entre os destiladores de filme descendente e centrífugo.

Micov et al. (1997), Formularam um sistema de balanço para o processo de destilação molecular em um cilindro aquecido e rodeado pelo condensador. As considerações admitidas pelos autores foram: transferência de calor e massa para o filme na superfície do evaporador e do condensador, e transferência de massa na fase vapor no espaço da destilação. Através da equação de Boltzmann, de Navier-Stokes, de difusão e de balanço térmico foram descritos os parâmetros para as equações de transferência de massa e calor.

Batistella et al. (2000) descreveram um modelo matemático que caracteriza o comportamento da fase vapor durante o processo de destilação molecular, e contribuíram também para melhorar a modelagem da fase líquida registrada em 1996. Através da simulação de Monte Carlo, método este que simula na fase vapor o movimento das moléculas e as interações intermoleculares em um pequeno intervalo de tempo, é modelado a fase vapor.

Cvengroš et al. (2000) investigaram para diferentes fluxos de alimentação a influência da temperatura de alimentação da camada do filme. Diferente da modelagem realizada em 1997 pelos mesmos autores, os mesmos modelaram considerando a variação da viscosidade com a temperatura do filme. Com isso através de estudos de simulações, para o dibutilftalato, se a alimentação é pré-aquecida a temperaturas próximas à da superfície do filme, a eficiência da separação apresenta um leve aumento. Os autores também ressaltaram que não é necessário aquecer a alimentação a temperaturas superiores à temperatura na superfície do filme.

Lutišan et al. (2002) desenvolveram um modelo matemático para o processo de destilação molecular de filme descendente, sendo o evaporador aquecido e rodeado pelo condensador, apresentando um dispositivo de roletes deslizantes (*wiper roller*) no evaporador. Esses roletes têm como função a homogeneização do filme promovendo o transporte de calor para as capas inferiores do filme, da parede do evaporador até a superfície do filme.

Batistella et al. (2002) utilizando as mesmas equações matemáticas desenvolvidas para destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo em seu trabalho de 1996, junto com as equações definidas em seu trabalho de 2000, realizaram simulações para a recuperação de tocoferol (vitamina E), a partir de óleo destilado de soja. Com a ajuda do simulador DISMOL, foram realizadas simulações para observar o grau de recuperação do tocoferol em função dos fatores que influenciam o desempenho dos destiladores moleculares como o fluxo de alimentação, o tempo de residência e a temperatura do processo.

Xubin et al. (2005) com a presença de um gás inerte, que exerce uma pressão sobre o gás que evapora, realizaram a modelagem matemática e simulação do processo de destilação

molecular para um sistema binário EHP-EHS. O destilador utilizado apresentava o evaporador rodeado pelo condensador. Para os cálculos da modelagem foram consideradas a transferência de calor e massa no líquido que evapora e na fase gasosa. Na fase líquida, a condutividade, o calor específico e o coeficiente de difusão são considerados constantes. Na fase vapor, através da equação de Bhandari-Gross-Krook, foram descritas o comportamento das moléculas.

Sales-Cruz e Gani (2005) a fim de alcançar alta eficiência na separação, bom rendimento e pureza máxima do produto, apresentaram o projeto do destilador molecular através da modelagem e simulação. Utilizando como base a modelagem de Kawala e Stephan (1989), na equação de cálculo da velocidade de evaporação, foi acrescentado um fator para corrigir os efeitos da pressão de vácuo. Para a resolução do sistema de equações diferencial parcial foi utilizado o método de diferenças finitas regressiva.

Sales-Cruz e Gani (2006) desenvolveram modelos matemáticos do processo de destilação molecular, tomando como base a modelagem desenvolvida por Micov et al. (1997), negligenciando os fenômenos de evaporação e espirros e adicionando a seu modelo o fator de correção da pressão do vácuo e equações de propriedades físico-químicas (massa específica, calor específico, entalpia de evaporação, pressão de vapor, condutividade térmica e viscosidade) em função da temperatura do filme.

Zuñiga (2009) formulou equações de modelagem e realizou simulações para o processo de destilação molecular de resíduos pesados de petróleo. Durante a modelagem Zuñiga tomou como partidas as condições definidas por Batistella (1996) e as equações de modelagem de Kawala e Stephan (1989), além disso, foi introduzido no modelo um fator de correção para ajustar os efeitos da pressão (vácuo) no sistema.

Lucena (2013) com o propósito de favorecer a destilação molecular e visando aumentar o grau de recuperação da fração do destilado obtido no processo, avaliou a utilização de tensoativos não iônicos da classe do nonifenol etoxilado, uma vez que essas moléculas apresentam a capacidade de interagir na interface líquido-líquido e líquido-vapor de diversos sistemas. Seus resultados mostraram que com o aumento do grau de etoxilação do Utranex-18 para Utranex-50, ambos surfactantes, reduziram as porcentagens de compostos destilados das cadeias de C5 a C9, já que o aumento da parte hidrofílica do tensoativo reduz sua solubilidade no petróleo. Com isso o aumento no grau de recuperação de hidrocarbonetos leves, comparando os processos com o tensoativo e sem tensoativo, apresentou nos resultados um aumento de 10% para o processo empregando o Utranex-18 e 4% para o Utranex-50. Logo, seus resultados finais concluíram que o Utranex-18 apresentou maior capacidade de destilação frente ao

Ultranex-50 e que a aplicação de tensoativo na destilação molecular de petróleo favoreceu o processo, já que houve o aumento da concentração de compostos leves obtidos.

## **2.7 Contribuição da literatura na modelagem matemática**

Nesta seção serão detalhadas as hipóteses e correlações utilizadas para a formulação da modelagem matemática do destilador molecular de filme descendente para resíduos de petróleo.

### **2.7.1 Considerações necessárias para a formulação da modelagem do Destilador Molecular**

Durante a formulação dos cálculos para a modelagem da destilação molecular, algumas hipóteses foram feitas por Zuñiga (2009):

- O processo ocorre em estado estacionário;
- A temperatura da parede do evaporador é constante;
- O fluido escoar na superfície interna do evaporador na forma de um filme;
- O fluido apresenta um comportamento laminar;
- As espessuras dos filmes líquido tanto na superfície do evaporador quanto na superfície do condensador são muito menores do que os diâmetros do evaporador e do condensador;
- Os balanços de momento, massa e energia são feitos em coordenadas cilíndricas;
- O óleo apresenta um comportamento newtoniano. Este comportamento foi verificado através de ensaios reológicos para o resíduo da Zuñiga (2009);
- O líquido evaporado é altamente viscoso, portanto o número de Reynolds é pequeno;
- Os fenômenos de re-evaporação e os espirros foram desprezados;
- O fluxo na direção radial é desprezado;
- Não existe difusão na direção axial.

### 2.7.2 Perfil de velocidade do filme líquido

Após serem feitas as considerações necessárias para a modelagem do destilador molecular de filme descendente a equação do perfil de velocidade, obtida pelo balanço de momento no sistema, é representada pela Equação 2.2. Faz-se necessária a apresentação desta equação, pois utilizaremos a diante nos cálculos de balanços de massa e energia para se chegar no resultado final dos perfis de concentração e temperatura, assim como para o cálculo do tempo de retenção do líquido no destilador (tempo de destilação).

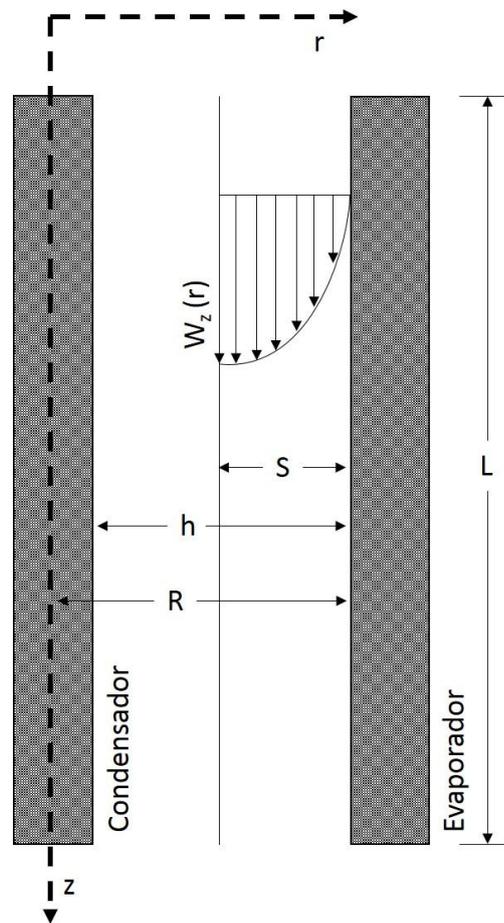
$$W_z = \frac{g\rho_{mis}}{\eta_{mis}} S^2 \left[ \frac{R-r}{S} - \frac{1}{2} \left( \frac{R-r}{S} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde as variáveis são:

- $W_z$  é a velocidade do filme líquido na direção axial (m/s);
- $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{m/s}^2$ );
- $\rho_{mis}$  é a densidade da mistura do líquido evaporando ( $\text{kg/m}^3$ );
- $\eta_{mis}$  é a viscosidade dinâmica da mistura do líquido evaporando (Pa·s);
- $R$  é raio interno do evaporador (m);
- $S$  é a espessura do filme descendente numa posição radial e axial específica (m);
- $r$  varia na faixa de  $R < r < (R - S)$ , onde  $r = R$  corresponde à posição na superfície interna do evaporador e  $r = (R - S)$  constitui a posição do filme descendente (m).

A Figura 2.4 apresenta a distribuição da velocidade de uma película de líquido que flui para baixo na parede do evaporador molecular. A velocidade do escoamento é laminar e isotérmica no filme. Na maioria dos casos de destilação molecular, o líquido que evapora é altamente viscoso e, conseqüentemente, o número de Reynolds é pequeno. Com isso podemos considerar que praticamente não há turbulência sobre a superfície da película que cai (KAWALA e STEPHAN, 1989).

Figura 2.4: Perfil de velocidade no filme



Fonte: O autor

Onde:

- $L$  é o comprimento do evaporador (m);
- $h$  é a distância entre o evaporador e o condensador (m);
- $r$  é a direção radial (m);
- $z$  é a posição axial (m).

### 2.7.3 Espessura do filme líquido

A determinação da espessura do filme líquido é necessária para se obter o perfil de velocidade. Antes de calcular a espessura do filme é importante calcular o fluxo de massa no filme líquido que é descrito pela Equação 2.3:

$$\dot{m} = \frac{2\pi g R \rho_{mis}^2}{3\eta_{mis}} S^3 \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde  $\dot{m}$  é o fluxo de massa do líquido descendente no evaporador em kg/h. O fluxo de massa do vapor,  $\dot{G}_g$  também deve ser levado em conta no cálculo da espessura e é obtido através da equação da continuidade do filme evaporando:

$$\frac{d\dot{m}}{dz} + 2\pi R \dot{G}_g = 0 \quad \text{Eq. 2.4}$$

Ou

$$\dot{m} = \dot{m}_0 - 2\pi R \int_{z_0}^z \dot{G}_g dz \quad \text{Eq. 2.5}$$

Substituindo a Equação 2.5 o fluxo de massa no líquido na Equação 2.3 e rearranjando os fatores obtemos a equação final para o cálculo da espessura do filme:

$$S = \left[ 3\eta_{mis} \left( \frac{\dot{m}_0}{2\pi g R \rho_{mis}^2} - \frac{1}{g \rho_{mis}^2} \int_{z_0}^z \dot{G}_g dz \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Onde as variáveis são:

- $\dot{m}_0$  é a vazão da alimentação na entrada do evaporador (kg/s);
- $\dot{G}_g$  é a taxa de evaporação global em cada posição axial (kg/m<sup>2</sup>s).

### 2.7.4 Taxa de evaporação na superfície do filme líquido

A taxa de evaporação na superfície do filme líquido é obtida a partir da teoria cinética dos gases levando em conta as propriedades anisotrópicas do vapor, supondo-se que as propriedades anisotrópicas das moléculas evaporadas são eliminadas se o número de colisões for maior do que dois (KAWALA, 1983). Com essa consideração, a equação de Langmuir-Knudsen modificada é utilizada no cálculo da taxa de evaporação para cada pseudo-componente  $q$ , isto é após a caracterização do petróleo, os componentes foram divididos em grupos de acordo com a sua densidade API e a partir dos componentes mais pesados.

$$\dot{G}_q = x_{qS} P_q^{vap} \left( \frac{M_q}{2\pi R_g T_S} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{P_{ref}} \right) \left[ 1 - (1 - F) \left( 1 - e^{-\frac{h}{k_a \beta}} \right)^n \right] \quad \text{Eq. 2.7}$$

Onde as variáveis são:

- $\dot{G}_q$  é a taxa de evaporação do pseudo-componente  $q$  na superfície do filme ( $\text{kg/m}^2\text{s}$ );
- $P_q^{vap}$  é a pressão de vapor do pseudo-componente  $q$  na superfície do filme (Pa);
- $x_{qS}$  é a fração molar do pseudo-componente  $q$  na superfície do filme;
- $M_q$  é a massa molar do pseudo-componente  $q$  (g/mol);
- $(P/P_{ref})$  é o fator de correção da pressão a vácuo, onde  $P$  é a pressão de vácuo aplicada no sistema e  $P_{ref}$  é a pressão residual gerada no evaporador pelo ar atmosférico que se infiltra no sistema devido ao alto vácuo (Pa);
- $R_g$  é a constante universal dos gases ideais (J/kmol K);
- $T_S$  é a temperatura da superfície do filme (K);
- $F$  é uma relação entre as superfícies de condensação e evaporação (adimensional);
- $h$  é a distância entre o evaporador e o condensador (m);
- $k_a$  é o grau de anisotropia do vapor no espaço entre o evaporador e o condensador (adimensional);
- $\beta$  é o livre percurso médio das moléculas (m);
- $n$  é o número de colisões intermoleculares. Segundo Kawala e Stephan (1989) o valor de  $n$ , com o qual se obtém a melhor concordância entre os resultados experimentais e o modelo é 5.

As variáveis  $F$  e  $k_a$  são calculadas através das equações 2.8 e 2.9 respectivamente:

$$F = \frac{A_k}{A_k + A_v} \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\log k_a = 0,2F + 1,38(F + 0,1)^4 \quad \text{Eq. 2.9}$$

Onde as variáveis são:

- $A_k$  é a área da superfície de condensação ( $\text{m}^2$ );
- $A_v$  é a área da superfície de evaporação ( $\text{m}^2$ ).

No caso de uma mistura de multicomponentes a taxa de evaporação global é calculada pela Equação 2.10:

$$\dot{G}_g = \sum_{q=1}^N x_q \dot{G}_q \quad \text{Eq. 2.10}$$

$x_q$  representa a fração molar do pseudo-componente  $q$  no líquido.

### 2.7.5 Perfil de temperatura no filme líquido

A entalpia de vaporização de um líquido que flui, em um tubo vertical, de cima para baixo sem aquecimento e evaporação a vácuo é obtida a partir da energia interna do líquido, sob o pressuposto que a transferência de calor ocorre entre o líquido e a superfície da parede (KAWALA e STEPHAN, 1989).

O calor necessário para a evaporação do líquido é fornecido a partir das camadas internas do evaporador através dos efeitos de condução (parede do evaporador) e convecção forçada (agitação com alto vácuo). Com isso é produzido um gradiente de temperatura radial no líquido. Além disso, um gradiente de temperatura axial se desenvolve e altera a taxa de evaporação. O fluxo de calor provocado pela convecção livre é pequeno e pode ser desprezado. Na destilação de misturas de multicomponentes a taxa de evaporação é rápida em comparação com a taxa de difusão na camada de líquido e resulta numa distribuição de concentração radial e axial.

O perfil de temperatura no filme líquido obedece à equação de Fourier-Kirchhoff em coordenadas cilíndricas no estado estacionário. O fluxo do líquido é unicamente na vertical, portanto, a transferência de calor na direção axial é desprezível.

$$W_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha_{mis} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad \text{Eq. 2.11}$$

$$\alpha_{mis} = \frac{\lambda_{mis}}{\rho_{mis} c_{pmis}} \quad \text{Eq. 2.12}$$

A Equação 2.11 representa o balanço de energia para uma mistura de multicomponentes, apresentando como resposta o perfil de temperatura do filme líquido onde é possível avaliar a temperatura máxima que a amostra foi trabalhada. O cálculo do perfil de temperatura é muito importante para os cálculos da taxa de evaporação e da composição do destilado.

Onde as variáveis são:

- $T$  é temperatura do filme numa posição axial e radial particular (K);
- $\alpha_{mis}$  é a difusividade térmica da mistura a destilar ( $\text{m}^2/\text{s}$ );
- $\lambda_{mis}$  é a condutividade térmica da mistura a destilar ( $\text{W/m K}$ );
- $\rho_{mis}$  é a densidade da mistura a destilar ( $\text{kg/m}^3$ );
- $c_{pmis}$  é o calor específico da mistura a destilar ( $\text{J/kg K}$ ).

As condições iniciais e de contorno do sistema são:

$$T = T_0, \text{ para } z = 0 \text{ e } R - S \leq r \leq R$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ (evaporador sem aquecimento) ou}$$

$$T = T_W \text{ (evaporador com aquecimento),}$$

$$\text{para ambos } r = R \text{ e } 0 \leq z \leq L$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\sum(\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}}, \text{ para } r = R - S \text{ e } 0 \leq z \leq L$$

Onde:

- $\Delta H_q^{vap}$  é a entalpia de evaporação do pseudo-componente q na superfície do filme (J/kg).

### 2.7.6 Perfil de concentração no filme líquido

A concentração da camada de líquido de uma mistura de multicomponentes é calculada a partir do balanço de massa, onde o fluxo radial e azimutal é pequeno tornando-se desprezível assim como também a difusão axial.

$$W_z \frac{\partial C_q}{\partial z} = D_q \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial C_q}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_q}{\partial r^2} \right] \quad \text{Eq. 2.13}$$

Onde:

- $C_q$  é a concentração em fração molar do pseudo-componente q;
- $D_q$  é o coeficiente de difusão do pseudo-componente q ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

A Equação 2.13 representa o balanço de massa para uma mistura de multicomponentes para o cálculo do perfil de concentração no filme líquido, assim como a concentração final do resíduo. Nesta equação a transferência de massa é representada pela difusividade mássica ( $D_q$ ) e a partir dos cálculos destes perfis é possível também avaliar a taxa de evaporação e o fator de separação local (BATISTELLA, 1996).

As condições iniciais e de contorno do sistema são:

$$C_q = C_{q0}, \text{ para } z = 0 \text{ e } R - S \leq r \leq R$$

$$\frac{\partial C_q}{\partial r} = 0, \text{ para } r = R \text{ e } 0 \leq z \leq L$$

$$\frac{\partial C_q}{\partial r} = \frac{\dot{G}_q - C_q M_q \left( \sum \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q}, \text{ para } r = R - S \text{ e } 0 \leq z \leq L$$

Onde:

- $\dot{G}_v$  é a taxa de evaporação do pseudo-componente v na mistura (diferente do pseudo-componente q), na superfície do filme ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ );
- $M_v$  é a massa molar do pseudo-componente v na mistura ( $\text{g}/\text{mol}$ ).

### 2.7.7 Taxa global de destilado

A taxa global de fluxo de massa do destilado é definida como a soma das taxas de destilados locais que vem sendo gerada ao longo do comprimento do evaporador, portanto, apresenta variações axial. A Equação 2.14 representa a taxa global do fluxo de massa e foi definida por Kawala e Stephan (1989):

$$D_z = \sum_{z=0}^L \dot{G}_g A_z \quad \text{Eq. 2.14}$$

$$A_z = 2\pi(R - S)\Delta z \quad \text{Eq. 2.15}$$

Onde:

- $D_z$  é a taxa global de destilado (kg/s);
- $A_z$  é a área superficial do filme líquido a uma distância  $z$  (m<sup>2</sup>).

### 2.7.8 Composição local do destilado

No destilador molecular a composição média da corrente de efluente, assim como o fator de separação local podem ser determinados a partir da composição local do destilado. Dessa forma se torna mais simples de analisar se a separação foi a desejada, podendo então, se necessário, mudar as condições de processo ou até mesmo redimensionar a coluna para se obter uma separação máxima (BATISTELLA, 1996). A composição local é calculada através da Equação 2.16:

$$Y = \frac{\dot{G}_q/M_q}{\sum \dot{G}_v/M_v} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Onde:

- $Y$  é a composição da corrente de destilado (adimensional) em cada posição ao longo do comprimento do evaporador.

### 2.7.9 Fator de separação local

O fator de separação geral pode ser determinado a partir do fator de separação local, com isso através do fator de separação local podemos avaliar o poder de separação do equipamento. Realizando um estudo paralelo com o valor de temperatura ao longo da destilação, pode-se obter informações relevantes para a otimização da temperatura na destilação de forma a obter o melhor fator de separação possível, sem comprometer a estabilidade térmica dos componentes (BATISTELLA, 1996). O fator de separação local é calculado através da Equação 2.17:

$$\ell = \frac{Y}{1 - Y} = \frac{1 - C_{qs}}{C_{qs}} \quad \text{Eq. 2.17}$$

Onde:

- $\ell$  é o fator de separação local (adimensional);
- $C_{qs}$  é a concentração em fração molar do pseudo-componente q na superfície do filme.

### 2.7.10 Equações de cálculo de propriedades físico-químicas, termodinâmicas e de transporte dos resíduos de petróleo

#### a) Temperatura média de ebulição

As temperaturas de ebulição das frações de petróleo podem ser obtidas através da curva de destilação PEV e ASTM. Entretanto na predição de propriedades físico-químicas e na caracterização de misturas de hidrocarbonetos é necessária uma única temperatura de ebulição característica. Geralmente a temperatura média de ebulição para uma fração de petróleo é definida para determinar o ponto de ebulição da caracterização individual. Podemos encontrar na literatura três equações diferentes para o cálculo da temperatura média de ebulição, elas diferem nas unidades em que é definida a composição dos componentes da mistura. Essas três equações são definidas como temperatura média de ebulição em volume (VABP), na qual usamos a fração volumétrica do pseudo-componente para o cálculo; temperatura média de ebulição molar (MABP), onde usamos a fração em concentração molar (mol do soluto/quilogramas do solvente) do pseudo-componente para o cálculo e a temperatura média

de ebulição em massa (WABP), na qual usamos a fração mássica do pseudo-componente para o cálculo (RIAZI, 2005). Como a caracterização realizada neste trabalho se dispôs de dados volumétricos, utilizaremos a temperatura média de ebulição em dados volumétricos. A Equação 2.18 é utilizada no cálculo da temperatura média de ebulição.

$$T_{VABPq} = \sum_{i=1}^N x_i T_{bi} \quad \text{Eq. 2.18}$$

Onde:

- $T_{VABPq}$  é a temperatura média de ebulição em volume do pseudo-componente q (K);
- $x_i$  é a fração volumétrica do pseudo-componente i;
- $t_{bi}$  é a temperatura média de ebulição do pseudo-componente i (K).

## b) Densidade

Neste trabalho as densidades dos grupos dos pseudo-componentes foram calculadas a partir da média das densidades dos componentes presentes em cada grupo dos pseudo-componentes. A Equação 2.19 representa o cálculo da densidade:

$$D_{rq} = \frac{1}{N} \sum D_{ri} \quad \text{Eq. 2.19}$$

Onde:

- $D_{rq}$  é a densidade de cada pseudo-componente q;
- $N$  é o número total de componentes de cada grupo de pseudo-componentes;
- $D_{ri}$  é a densidade dos componentes i de cada grupo de pseudo-componente.

**c) Massa molar**

Assim como a densidade, a massa molar foi calculada a partir da média das massas molares dos componentes presentes em cada grupo de pseudo-componentes. A Equação 2.20 representa o cálculo da massa molar:

$$M_q = \frac{1}{N} \sum M_i \quad \text{Eq. 2.20}$$

Onde:

- $M_q$  é a massa molar de cada pseudo-componente q (g/mol);
- $M_i$  é a massa molar dos componentes i de cada grupo de pseudo-componente (g/mol).

**d) Massa específica do resíduo de petróleo**

A massa específica é definida como massa pela unidade de volume de um fluido. A densidade é uma função de estado e para um composto puro depende da temperatura e da pressão. A massa específica dos líquidos diminui à medida que a temperatura aumenta, mas o efeito das pressões moderadas sobre a massa específica dos líquidos é normalmente considerado insignificante (RIAZI, 2005). Em pressões baixas a moderadas, a massa específica do líquido saturado é quase a mesma que a massa específica real, na mesma temperatura (RIAZI, 2005). A massa específica dos hidrocarbonetos líquidos normalmente é relatada em termos de densidade ou densidade relativa definida pela Equação 2.21 (RIAZI, 2005):

$$D_r = \frac{\text{Massa específica do líquido à temperatura } T}{\text{Massa específica da água à temperatura } T} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Normalmente a condição padrão adotada pela indústria de petróleo é de 60°F (15,5°C) e 1 atm para reportar a massa específica dos hidrocarbonetos. Numa temperatura de referência de 60°F (15,5°C), a densidade da água no estado líquido é de 0,999 g/cm<sup>3</sup>. Portanto, para os hidrocarbonetos ou fração de petróleo a densidade é definida pela Equação 2.22:

$$D_r(60^\circ F / 60^\circ F) = \frac{\text{Massa específica do líquido à } 60^\circ F \text{ em } g/cm^3}{0,999 g/cm^3} \quad \text{Eq. 2.22}$$

A massa específica dos cortes de destilado e dos resíduos de destilação molecular foi determinado pelas normas ASTM D 7042 (2004) e ASTM D 70 (2008).

Para calcular a densidade do de produtos de petróleo, uma correlação foi definida em função da temperatura por O'Donnell (1980).

$$\rho_t = \sqrt{\rho_{15,5}^2 + k(t - 15,5)} \quad \text{Eq. 2.23}$$

Onde:

- $\rho_t$  é a massa específica à temperatura do ensaio ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );
- $\rho_{15,5}$  é a massa específica da fração à temperatura padrão  $15,5^\circ\text{C}$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );
- $t$  é a temperatura do ensaio ( $^\circ\text{C}$ );
- $k$  é o coeficiente volumétrico térmico ( $\text{g}^2/\text{cm}^6 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Através das equações 2.24 e 2.25 O'Donnell (1980) obteve uma relação entre o coeficiente volumétrico e o coeficiente de expansão térmica representados pela Equação 2.26.

$$k = -\frac{2dV}{V^3dt} = \frac{2\rho d\rho}{dt} = \frac{\rho_1^2 - \rho_2^2}{t_1 - t_2} \quad \text{Eq. 2.24}$$

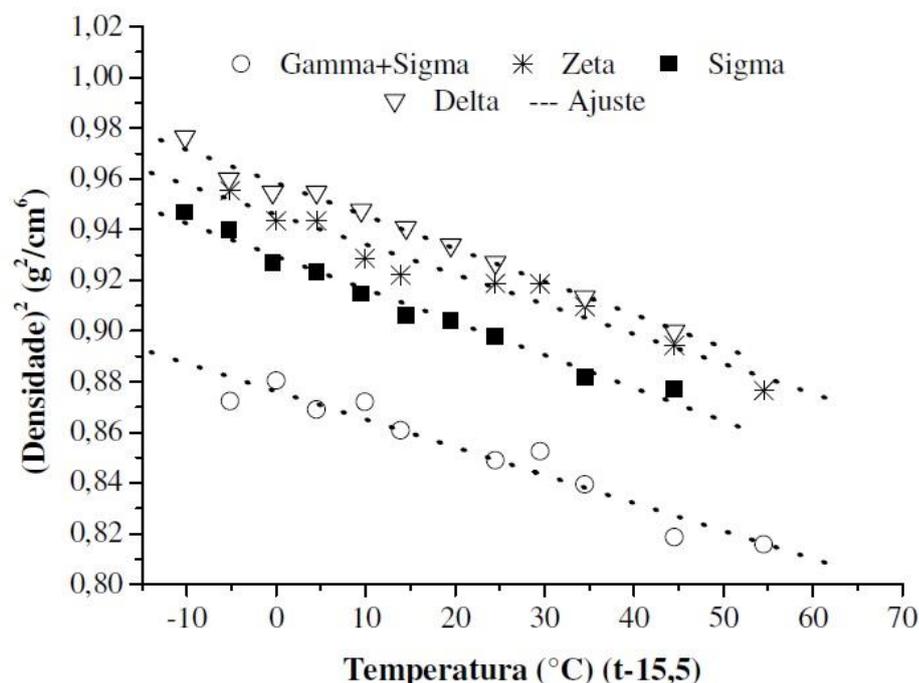
$$\frac{dV}{Vdt} = -\frac{kV^2}{2} \quad \text{Eq. 2.25}$$

$$\frac{dV}{Vdt} = -\frac{k}{2[\rho_{15,5}^2 + k(t - 15,5)]} \quad \text{Eq. 2.26}$$

Onde:

- $V$  é o volume específico à temperatura do ensaio ( $\text{cm}^3/\text{g}$ );
- $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades às temperaturas  $t_1$  e  $t_2$  respectivamente.

Em Zuñiga (2009) foi obtido o coeficiente volumétrico térmico através de ajuste experimental. Desta forma, foi construído um gráfico do quadrado da massa específica em função da temperatura, e para realizar o ajuste foi utilizado o método de resolução pelos mínimos quadrados. A Figura 2.5 podemos visualizar as curvas de densidade para cada resíduo representado por nomes fantasia, estudado por Zuñiga (2009), e na Tabela 2.5 são registrados os valores do coeficiente volumétrico térmico, o coeficiente de determinação (R) e o desvio padrão (SD) do ajuste.

**Figura 2.5: Perfis de massa específica versus a temperatura**

Fonte: Zuñiga (2009)

**Tabela 2.5: Coeficiente volumétrico térmico dos resíduos obtidos através do ajuste**

Resíduo	k (g <sup>2</sup> /cm <sup>6</sup> °C)	R	SD
Gamma+Sigma (400°C+)	-1,1·10 <sup>-3</sup>	-0,9656	0,0062
Zeta (400°C+)	-1,2·10 <sup>-3</sup>	-0,9785	0,0052
Sigma (380°C+)	-1,3·10 <sup>-3</sup>	-0,9891	0,0036
Delta (460°C+)	-1,3·10 <sup>-3</sup>	-0,9916	0,0032
Valor médio	-1,2·10 <sup>-3</sup>	-	-

Fonte: Zuñiga (2009)

Zuñiga (2009) observou que as curvas de massas específicas em função da temperatura são retas com alta tendência a serem paralelas. Os valores dos coeficientes volumétricos térmicos registrados na Tabela 2.5 são bem similares entre si apresentando um valor médio muito próximo do valor definido em O'Donnell (1980) o que nos permite considerar seu valor de  $-1,2 \cdot 10^{-3}$  (g<sup>2</sup>/cm<sup>6</sup> °C). Os valores do coeficiente de determinação R ficaram muito próximo de um e os valores do desvio próximos de zero o que significa que os ajustes dos dados utilizados na Equação 2.28 apresentou uma ótima representação dos dados experimentais.

### e) Composição do resíduo de petróleo a ser destilado

A partir dos valores de porcentagens de volume acumulada gerados durante a caracterização do óleo, pode-se encontrar a composição em fração molar do resíduo a ser destilado.

Os valores de porcentagens de volume acumulada inclui os volumes dos componentes totais do petróleo cru, ou seja, aqueles componentes já evaporados pela destilação atmosférica ASTM D 2892, que portanto não fazem parte do resíduo de petróleo a ser destilado. Por esse motivo realizou-se um procedimento de cálculo afim de calcular a composição inicial do resíduo alimentando ao destilador molecular.

Para obter-se os valores da porcentagem em volume  $(\%v/v)_i$  dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo, subtraiu-se a porcentagem acumulada de um pseudo-componente seguinte, de um pseudo-componente anterior. Em seguida foi utilizada a Equação 2.27 para o cálculo da fração volumétrica de cada pseudo-componente, dividindo a porcentagem em volume de cada pseudo-componente pela soma total da porcentagem de todos os pseudo-componentes presentes no resíduo.

$$x_i(vol) = \frac{(\%v/v)_i}{\sum_i(\%v/v)_i} \quad \text{Eq. 2.27}$$

O cálculo do volume de cada pseudo-componente deve ser realizado assumindo-se uma base de cálculo na alimentação para a vazão volumétrica do fluido. A partir deste valor de referência foi feita a multiplicação pela fração volumétrica de cada pseudo-componente do resíduo encontrando assim o valor do volume ( $m^3$ ) de cada pseudo-componente.

O cálculo da massa específica de cada pseudo-componente do resíduo de petróleo à temperatura padrão de 60°F (15,5°C) foi realizado utilizando a Equação 2.28 esta equação apresenta uma outra unidade de densidade dos hidrocarbonetos líquidos definida pelo American Petroleum Institute (API):

$$\rho_{15,5} = \frac{141,5}{^\circ API + 131,5} \quad \text{Eq. 2.28}$$

Onde:

- $\rho_{15,5}$  é a densidade padrão a 15,5°C (g/cm<sup>3</sup>);
- °API é o grau API do *American Petroleum Institute*.

Com os dados do volume e a massa específica de cada pseudo-componente foi possível a determinação da massa (kg) de cada pseudo-componente presente no resíduo de petróleo.

A caracterização apresentou também os dados de massa molar de cada pseudo-componente. Com esse valor foi possível determinar os moles (kmol) de cada pseudo-componente presente no resíduo de petróleo. Com estes valores ficou simples de determinar os moles de cada grupo sendo feito apenas a soma dos moles de cada pseudo-componente presente a cada um dos 6 grupos definidos.

O cálculo da composição molar do resíduo de petróleo em função de cada pseudo-componente foi obtido dividindo o somatório dos moles totais de cada grupo pelo somatório total de moles presente na mistura.

### **2.7.11 Propriedades críticas dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo**

Para utilizarmos uma equação de estado como a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou a de Peng-Robinson (PR) em uma mistura de petróleo, a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico são necessários para cada componente. Uma serie de dados de componentes puros são disponíveis, entretanto uma vez que as frações pesadas é normalmente dividida em frações de ponto de ebulição, cada um dos componentes pode incluir muitos componentes diferentes, com isso se têm uma grande necessidade de estimar os parâmetros fundamentais para se definir as propriedades do fluido (PEDERSEN, THOMASSEN E FREDENSLUND, 1984). Na literatura podemos encontrar métodos de obtenção destes parâmetros baseados nas propriedades críticas dos hidrocarbonetos puros, onde se encontra dados experimentais validos somente para hidrocarbonetos com tamanho de cadeia até C<sub>18</sub> (ZUÑIGA, 2009).

Afim de preder as propriedades críticas do resíduo de petróleo utilizou-se equações definidas em função da temperatura média de ebulição e da densidade principal de frações de petróleo. Logo, pelo fato da temperatura média de ebulição e a densidade serem propriedades de fácil predição para este tipo de mistura, a complexidade do cálculo das propriedades críticas foram diminuídas. Desta forma estas equações podem ser estendidas para hidrocarbonetos com tamanho de cadeia até C<sub>50</sub>.

### a) Temperatura crítica

Utilizando a correlação de Lee-Kesler (WAUQUIER, 1994), foi possível determinar a temperatura crítica do resíduo de petróleo. A Equação 2.29 apresenta o cálculo desta propriedade crítica:

$$T_{Cq} = 189,8 + 450,6D_{rq} + (0,4244 + 0,1174D_{rq})T_{VABPq} + \frac{(14410 - 100688D_{rq})}{T_{VABPq}} \quad \text{Eq. 2.29}$$

Onde:

- $T_{Cq}$  é a temperatura crítica do pseudo-componente q (K);
- $D_{rq}$  é a densidade a 60°F/60°F.

### b) Pressão crítica

Esta propriedade crítica também foi definida utilizando a correlação de Lee-Kesler, cujo a Equação 2.30 apresenta o cálculo:

$$\begin{aligned} \ln P_{Cq} = & 5,68925 - \frac{0,0566}{D_{rq}} \\ & - \left( 0,436392 + \frac{4,12164}{D_{rq}} + \frac{0,213426}{D_{rq}^2} \right) 10^{-3} T_{VABPq} \\ & + \left( 4,75794 + \frac{11,819}{D_{rq}} + \frac{1,53015}{D_{rq}^2} \right) 10^{-7} T_{VABPq}^2 \\ & - \left( 2,45055 + \frac{9,901}{D_{rq}^2} \right) 10^{-10} T_{VABPq}^3 \end{aligned} \quad \text{Eq. 2.30}$$

Onde:

- $P_{Cq}$  é a pressão crítica do pseudo-componente q (bar).

### c) Fator acêntrico

Para o cálculo desta propriedade, foi utilizado a correlação de Lee-Kesler que apresenta menos erros que os outros métodos encontrados na literatura para o caso em estudo. As equações 2.31 e 2.32 apresenta a sua definição para duas condições:

Para  $T_{VABPrq} < 0,8$

$$\omega_q = \frac{\left( \ln P_{VABPrq} - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{VABPrq}} + 1,28862 \ln T_{VABPrq} - 0,169347 T_{VABPrq}^6 \right)}{\left( 15,2518 - \frac{15,6875}{T_{VABPrq}} - 13,4721 \ln T_{VABPrq} + 0,43577 T_{VABPrq}^6 \right)} \quad \text{Eq. 2.31}$$

Para  $T_{VABPrq} > 0,8$

$$\omega_q = -7,904 + 0,1352 K_w - 0,007465 K_w^2 + 8,359 T_{VABPrq} + \frac{(1,408 - 0,01063 K_w)}{T_{VABPrq}} \quad \text{Eq. 2.32}$$

$$T_{VABPrq} = \frac{T_{VABPq}}{T_{Cq}} \quad \text{Eq. 2.33}$$

$$P_{VABPrq} = \frac{P_{VABPq}}{P_{Cq}} \quad \text{Eq. 2.34}$$

Onde:

- $\omega_q$  é o fator acêntrico do pseudo-componente q;
- $T_{VABPrq}$  é a temperatura média de ebulição reduzida do pseudo-componente q;
- $P_{VABPrq}$  é a pressão de ebulição reduzida do pseudo-componente q;
- $P_{VABPq}$  é a pressão do pseudo-componente q aonde  $T_{VABPq}$  foi medida (bar);
- $K_w$  é o fator de caracterização de Watson.

O fator de caracterização de Watson é baseado na relação entre a densidades ( $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$ ), a razão C/H e a temperatura média de ebulição e é expresso segundo a Equação 2.35:

$$K_w = \frac{(1,8 T_{VABPq})^{1/3}}{D_{rq}} \quad \text{Eq. 2.35}$$

Os valores do fator de caracterização dos hidrocarbonetos de diferentes famílias estão presentes na Tabela 2.6:

**Tabela 2.6: Faixas do fator de caracterização dos hidrocarbonetos**

$K_w \geq 13$	Óleo parafínico com alto peso molecular;
$12 \leq K_w < 13$	Óleo parafínico com médio peso molecular (cadeias longas);
$11 \leq K_w < 12$	Naftênicos, alquilnaftênicos de cadeia média, alquilaromáticos de cadeias longas;
$10 \leq K_w < 11$	Naftênicos conjugados, alquilnaftênicos de cadeia longa, alquilaromáticos de cadeias médias;
$K_w \leq 10$	Aromáticos condensados e alquilnaftênicos de cadeia curta.

Fonte: O autor

### 2.7.12 Volume molar dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo

Para este tipo de cálculo, foi utilizado a equação modificada de Yamada e Gunn (POLING, PRAUSNITZ E O'CONNELL, 2004), na qual foi adaptada substituindo a temperatura de ebulição do líquido pela temperatura média de ebulição da fração. A Equação 2.36 representa esta propriedade:

$$V_{mq} = \frac{R_G T_{Cq} (0,29056 - 0,08775 \omega_q) \left[ 1 + \left( 1 - \frac{T_{VABPq}}{T_{Cq}} \right)^{2/7} \right]}{P_{Cq}} \quad \text{Eq. 2.36}$$

Onde:

- $V_{mq}$  é o volume molar do pseudo-componente ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ );
- $R_G$  é a constante universal dos gases ideais ( $\text{bar cm}^3/\text{mol K}$ ).

### 2.7.13 Pressão de vapor dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo

O comportamento da pressão de vapor dos alcanos normais entre cadeias carbônicas compreendidas na faixa de C<sub>1</sub> e C<sub>20</sub> foi relatado por Gomez-Nieto e Thodos (1978) e foi definida a partir da Equação 2.37:

$$\ln P_{rq}^{vapor} = \beta_v \left[ \frac{1}{T_{rq}^{m_v}} - 1 \right] + \gamma_v [T_{rq}^{n_v} - 1] \quad \text{Eq. 2.37}$$

$$P_{rq}^{vapor} = \frac{P_q^{vapor}}{P_{Cq}} \quad \text{Eq. 2.38}$$

$$T_{rq} = \frac{T}{T_{Cq}} \quad \text{Eq. 2.39}$$

Onde:

- $P_{rq}^{vapor}$  é a pressão de vapor reduzida do pseudo-componente q;
- $P_q^{vapor}$  é a pressão de vapor do pseudo-componente q (bar);
- $T_{rq}$  é a temperatura reduzida do pseudo-componente q (bar);
- $T$  é a temperatura do sistema (K).

O expoente  $n_v$  é uma constante encontrada essencialmente no valor em torno de 7 para os alcanos normais. Com o intuito de contemplar somente os três parâmetros:  $\beta_v$ ,  $\gamma_v$  e  $m_v$ , nesta relação faz com que a expressão torne-se mais favoráveis a uma análise de regressão não linear. No tratamento dos alcanos normais, a caracterização do parâmetro,  $h_v$ , foi usado para correlacionar os valores dos coeficientes de pressão de vapor  $\beta_v$ ,  $\gamma_v$  e o expoente  $m_v$ . Este parâmetro representa a inclinação negativa entre o ponto crítico e o ponto de bolha normal em um sistema de coordenadas  $\ln P_q^{vapor}$  versus  $1/T_{VABPrq}$  e pode ser expresso através da Equação 2.40:

$$h_v = \frac{T_{VABPq} \ln \left( \frac{P_{Cq}}{1,01325} \right)}{T_{Cq} - T_{VABPq}} \quad \text{Eq. 2.40}$$

A pressão crítica da Equação 2.40 é expressa em atm, com isso é necessário dividir a pressão crítica em bar pela constante 1,01325 bar/atm.

Os valores dos parâmetros:  $\beta_v$ ,  $\gamma_v$  e  $m$  são gerados a partir da equação não linear e foram correlacionados com a caracterização do parâmetro  $h_v$ . As equações abaixo representam as correlações para estabelecer estes parâmetros:

$$\beta_v = -4,267 - \frac{221,79}{h_v^{2,5} \exp(0,03848h_v^{2,5})} + \frac{3,8126}{\exp\left(\frac{2272,44}{h_v^3}\right)} + \Delta^* \quad \text{Eq. 2.41}$$

$$\gamma_v = ah_v + b\beta_v \quad \text{Eq. 2.42}$$

$$m_v = 0,78425 \exp(0,089315h_v) - \frac{8,5217}{\exp(0,74826h_v)} \quad \text{Eq. 2.43}$$

$$a = \frac{1 - \frac{1}{T_{VABPrq}}}{T_{VABPrq}^7 - 1} \quad \text{Eq. 2.44}$$

$$b = \frac{1 - \frac{1}{T_{VABPrq}^{m_v}}}{T_{VABPrq}^7 - 1} \quad \text{Eq. 2.45}$$

Onde o termo  $\Delta^*$  é significativo apenas com os gases quânticos: hélio, hidrogênio e neon. Para todas as outras substâncias, o parâmetro da mecânica quântica é considerado insignificante, ou seja zero.

#### 2.7.14 Entalpia de vaporização dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo

Vetere (1979), propôs uma relação semelhante a sugerida por Chen, no cálculo da entalpia de vaporização dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo. Esta correlação apresenta a temperatura normal de ebulição que foi substituída pela temperatura média de ebulição do pseudo-componente. A Equação 2.46 (POLING, PRAUSNITZ E O'CONNELL, 2004) e apresentada na forma mais simplificada em relação a equação de Vetere (1979).

$$\Delta H_{vapq} = RT_{VABPrq} \frac{(1 - T_{VABPrq})^{0,38} \left( \ln P_{Cq} - 0,513 + \frac{0,5066}{P_{Cq} T_{VABPrq}^2} \right)}{1 - T_{VABPrq} + \left( 1 - (1 - T_{VABPrq})^{0,38} \right) \ln T_{VABPrq}} \quad \text{Eq. 2.46}$$

Onde:

- $\Delta H_{vapq}$  é a entalpia de vaporização do pseudo-componente q (J/mol).

Para minimizar as variações de entalpia de vaporização no filme, foi utilizado a relação de Watson, descrito pela Equação 2.47 como fator de correção.

$$\Delta H_{vapq1} = \Delta H_{vapq2} \left( \frac{1 - T_{rq2}}{1 - T_{rq1}} \right)^{0,38} \quad \text{Eq. 2.47}$$

Onde:

- $\Delta H_{vapq1}$  é a entalpia de vaporização do pseudo-componente q (J/mol) na condição atual de temperatura  $T_{rq1}$  (K);
- $\Delta H_{vapq2}$  é a entalpia de vaporização do pseudo-componente q (J/mol) na nova condição de temperatura  $T_{rq2}$  (K).

### 2.7.15 Condutividade térmica dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo

Todas as técnicas de estimativa para a condutividade térmica de líquidos puros são empíricas, e com apenas testes bastante limitados, muitas vezes parecem ser bastante precisas. No entanto abaixo do ponto de ebulição normal, a condutividade térmica da maioria dos líquidos orgânicos apolares, encontram-se entre 0,10 e 0,17 W/m·K. com este fato em mente não é difícil desenvolver métodos para estimar a condutividade térmica (POLING, PRAUSNITZ E O'CONNELL, 2004).

Para calcular a condutividade térmica dos pseudo-componentes constituintes da mistura líquida foi utilizado o método do Latini, et al. (POLING, PRAUSNITZ E O'CONNELL, 2004) que é descrito pela correlação na Equação 2.48:

$$\lambda_q = \frac{A_{cond} (1 - T_{VABPrq})^{0,38}}{T_{VABPrq}^{1/6}} \quad \text{Eq. 2.48}$$

$$A_{cond} = \frac{A_{cond}^* T_{VABPrq}^{ALFA_{cond}}}{M^{BETA_{cond}} T_{Cq}^{GAMMA_{cond}}} \quad \text{Eq. 2.49}$$

Onde:

- $\lambda_q$  é a condutividade térmica do pseudo-componente q (W/m·K);
- $A_{cond}$  é o parâmetro que depende do tipo do componente.

Os parâmetros  $A^*_{cond}$ ,  $ALFA_{cond}$ ,  $BETA_{cond}$  e  $GAMMA_{cond}$  são apresentados na Tabela 2.7 para diversas classes de compostos orgânicos. A Equação 2.48 é apenas uma aproximação do valor regredido de  $A_{cond}$ , e esta simplificação introduz erros significativos a menos que a massa molar esteja em uma faixa de:  $50 < M < 250$ . Mas Latini, et al. (POLING, PRAUSNITZ E O'CONNELL, 2004) sugeriram uma forma diferente na Equação 2.49 para alcanos, aromáticos e refrigerantes.

**Tabela 2.7: Parâmetros da correlação da Equação 2.49**

Família	$A^*_{cond}$	$ALFA_{cond}$	$BETA_{cond}$	$GAMMA_{cond}$
Hidrocarbonetos saturados	0,0035	1,2	0,5	0,167
Olefinas	0,0361	1,2	1,0	0,167
Cicloparafinas	0,0310	1,2	1,0	0,167
Aromáticos	0,0346	1,2	1,0	0,167
Álcoois	0,00339	1,2	0,5	0,167
Ácidos orgânicos	0,00319	1,2	0,5	0,167
Cetonas	0,00383	1,2	0,5	0,167
Ésteres	0,0415	1,2	1,0	0,167
Éteres	0,0385	1,2	1,0	0,167
Refrigerantes: R20, R11, R22, R23.	0,562	0	0,5	-0,167
Outros	0,494	0	0,5	-0,167
Média	0,1138	1,080	0,75	0,1136

Fonte: Poling et al (2004)

Alguns valores estimados da condutividade térmica do pseudo-componente q foram encontrados a partir das Equações 2.48 e 2.49, e foram comparados com resultados presente na literatura o que foi permitido avaliar que os erros variam, mas são geralmente menores de 10% (POLING, PRAUSNITZ E O'CONNELL, 2004). O que nos permitiu neste cálculo da modelagem utilizar uma média de cada parâmetro.

Através do método de Power Law a Equação 2.50 pode ser utilizada para o cálculo da condutividade térmica de uma mistura não aquosa.

$$\lambda_{mis} = \left( \sum_{q=1}^N w_q \lambda_q^{-2} \right)^{-1/2} \quad \text{Eq. 2.50}$$

Onde:

- $\lambda_{mis}$  é a condutividade térmica da mistura (W/m·K);
- $w_q$  é a fração mássica do pseudo-componente q.

### 2.7.16 Viscosidade do resíduo de petróleo

A abordagem alternativa é a de desenvolver correlações generalizadas fiáveis com base nos dados de viscosidade cinemática experimentais para uma vasta gama de temperatura. A literatura contém relatos de várias formas propostas de funções de viscosidade pela temperatura para líquidos. Tipos que têm recebido atenção considerável são as formas exponencial e dupla exponencial. Amin e Maddox (1980) realizou um extenso trabalho de pesquisa para desenvolver uma correlação para prever a viscosidade de fracções de petróleo, eles usaram várias modificações de a equação de Eyring e aquela que melhor se correlacionou os dados de viscosidade foi a Equação 2.51.

$$v = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad \text{Eq. 2.51}$$

Onde:

- $v$  é a viscosidade cinemática (m<sup>2</sup>/s);
- $T$  é a temperatura do resíduo (K).

De modo a formular uma viscosidade cinemática a temperatura de correlação generalizada, numerosas tentativas foram feitas para relacionar A e B com várias propriedades caracterizantes das frações de PEV. As propriedades consideradas incluíram a densidade API, a temperatura média de ebulição (50% boiling point), fator de caracterização de Watson e a massa molar. O parâmetro A e B foram melhor correlacionados por Amin e Beg (1993) através das seguintes expressões:

$$A = P_1 + P_2 \exp(P_3 B) \quad \text{Eq. 2.52}$$

$$B = P_4 + P_5 T_b + P_6 T_b^2 \quad \text{Eq. 2.53}$$

Onde:

- $T_b$  é a temperatura média de ebulição (K);
- $P_1$  a  $P_6$  são parâmetros cujos valores são atribuídos para o resíduo de petróleo.

A temperatura de ebulição média é calculada a partir da seguinte equação:

$$T_b = \sum_{i=1}^n x_i T_{bi} \quad \text{Eq. 2.54}$$

Onde:

- $x_i$  é a fração volumétrica do pseudocomponente i;
- $T_{bi}$  é a temperatura normal de ebulição do pseudocomponente i (K).

Substituindo as Equações 2.52 e 2.53 em 2.51 e em seguida linearizando a mesma obtemos a seguinte Equação 2.55:

$$\ln v = \ln \{P_1 + P_2 \exp[P_3(P_4 + P_5 T_b + P_6 T_b^2)]\} + (P_4 + P_5 T_b + P_6 T_b^2) \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Eq. 2.55}$$

### 2.7.17 Calor específico do resíduo de petróleo

Para o desenvolvimento da modelagem matemática de destilador molecular de filme descendente é necessário ter uma relação entre a temperatura de destilação e calor específico. Para calcular o calor específico aplica-se a Equação 2.56 (PERRY e CHILTON, 1980):

$$c_{Pmis} = \frac{A_{CP}}{\sqrt{\rho_{mis}^{15,5}}} + B_{CP}(t - 15,5) \quad \text{Eq. 2.56}$$

$$\rho_{mis}^{15,5} = \sum (w_i \rho_i^{15,5}) \quad \text{Eq. 2.57}$$

Onde:

- $c_{Pmis}$  é o calor específico da fração ou da mistura (Cal/g °C);
- $\rho_{mis}^{15,5}$  é a densidade relativa da fração ou da mistura a 15,5°C;
- $t$  é a temperatura da fração ou da mistura (°C);
- $A_{CP}$  e  $B_{CP}$  são os parâmetros experimentais definidos pela literatura para resíduos de petróleo (BALLESTEROS et al., 2008);
- $w_i$  é a fração mássica do componente i;
- $\rho_i^{15,5}$  é a densidade relativa do componente i.

Como a caracterização levou em conta os cálculos para o óleo pesado, utilizamos os valores das constantes  $A_{CP}$  e  $B_{CP}$  presentes na literatura que são: 0,32389 e 0,00091 respectivamente.

### 2.7.18 Difusividade dos pseudo-componentes presentes no resíduo de petróleo

Para o cálculo da difusividade dos pseudo-componentes foi utilizado o método de Wilke-Chang essa técnica é uma modificação empírica da relação de Stokes-Einstein. A equação representa a difusão de uma solução homogênea multicomponentes de solventes com um soluto “q”, no qual essas espécies de solventes são inexistentes o gradiente de concentração (POLING, PRAUSNITZ E O’CONNELL, 2004).

$$D_{qmis} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi M)^{1/2} T}{\eta_{mis} V_{mq}^{0,6}} \quad \text{Eq. 2.58}$$

$$\phi M = \sum_{\substack{h=1 \\ h \neq q}}^N x_h f \phi_h M_h \quad \text{Eq. 2.59}$$

Onde:

- $D_{qmis}$  é o coeficiente de difusão efetiva do pseudo-componente q na mistura ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );
- $\phi$  é o fator de associação da mistura, com um valor de 1,0 para misturas de hidrocarbonetos;
- $\eta_{mis}$  é a viscosidade dinâmica da mistura (cP);
- $V_{mq}$  é o volume molar do pseudo-component (cm<sup>3</sup>/mol);
- $T$  e a temperatura da mistura (K);
- $x_h$  é a fração molar do pseudo-componente h, este diferente de q;
- $M_h$  é a massa molar do pseudo-componente h (g/mol).

### 2.7.19 Livre percurso médio das moléculas

Um tempo de residência de  $10^{-1}$ - $10^1$  s é alcançado pela formação de uma fina película de líquido através da rotação na superfície de evaporação. A remoção da barreira de vapor acima da superfície de evaporação, sob uma pressão reduzida para  $10^{-1}$ - $10^1$  Pa, faz com que a temperatura de operação chegue a ser reduzida até 250 ° C, em comparação com a pressão normal. A curta distância numa faixa de 10-50 mm entre as superfícies de evaporação e de condensação permite que uma grande parte das moléculas no estado vapor atinjam a superfície de resfriamento e condensando-se. Na literatura frequentemente uma determinada condição é que a distância entre a superfície de evaporação e condensação deve ser menor do que, ou comparável com, o percurso médio livre das moléculas evaporado. A passagem das moléculas através do espaço de destilação, em seguida, deve ser livre de colisão. O seu percurso médio livre é definido pela relação seguinte, derivado da teoria cinética dos gases ideais:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N_{mol}} \quad \text{Eq. 2.60}$$

$$N_{mol} = 9,66 \cdot 10^{18} \frac{P_0}{T} \quad \text{Eq. 2.61}$$

$$\sigma = 8,09 \cdot 10^{-9} V_c^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 2.62}$$

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta V_c \quad \text{Eq. 2.63}$$

Onde:

- $\beta$  é o livre percurso médio das moléculas (m);
- $\sigma$  é o diâmetro da molécula (cm);
- $N_{mol}$  é o número de moléculas por unidade de volume (moléculas/cm<sup>3</sup>);
- $P_O$  é a pressão de operação (mmHg);
- $T$  e a temperatura de operação (K);
- $V_c$  é o volume crítico (cm<sup>3</sup>/mol);
- $\Delta V_c$  é a contribuição de grupos, Tabela A II (cm<sup>3</sup>/mol).

---

*Capítulo 3*

**Metodologia**

---

## 3 Metodologia

O presente capítulo apresenta a descrição da caracterização do petróleo proveniente da unidade de operação do Amazonas-UO-AM, extraído do campo de Urucu, localizado na bacia do rio Solimões com a utilização do software de simulação *UniSim<sup>®</sup> Design R430*, das estimativas das propriedades: físicas, termodinâmicas e de transporte, e a resolução numérica das equações da modelagem matemática do destilador molecular com filme descendente de filme descendente do resíduo petróleo.

### 3.1 Caracterização do resíduo de petróleo SENZA

Nesta seção será descrito o procedimento de caracterização de uma fração de petróleo encontrada na região norte do Brasil, denominada SENZA.

#### 3.1.1 Escolha do modelo termodinâmico

A caracterização do resíduo de petróleo SENZA (nome fantasia) realizou-se no simulador de processos *UniSim<sup>®</sup> Design R430*. O simulador apresenta um pacote de dados capaz de fornecer as características físico-químicas dos pseudo-componentes da mistura do resíduo de petróleo em estudo.

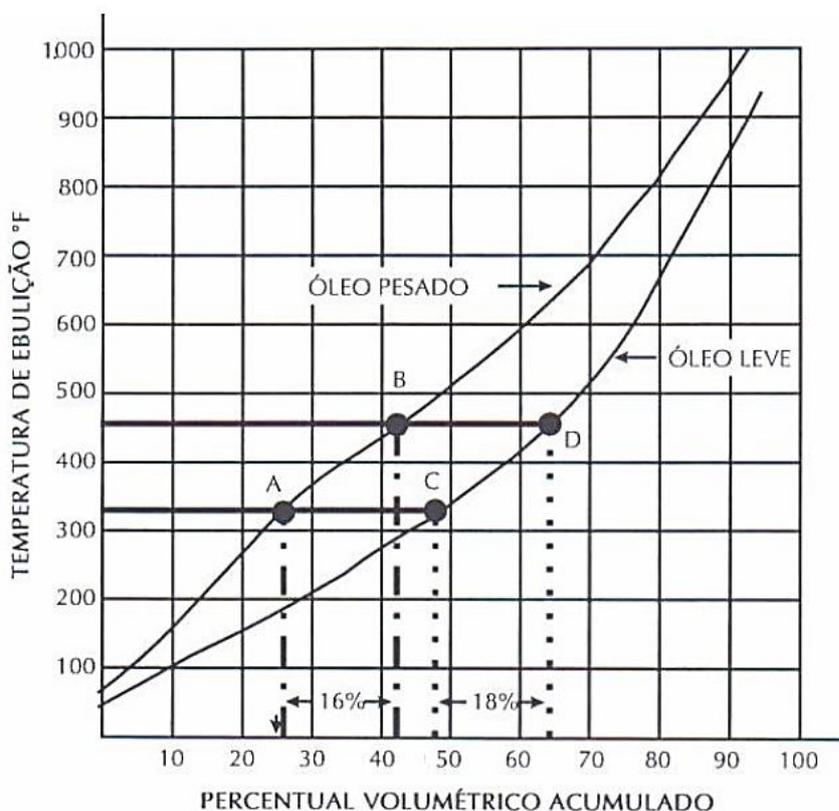
Sempre que iniciamos um novo caso de estudo no *UniSim<sup>®</sup> Design R430* é obrigatoriamente necessário definir um *fluid package*. O *fluid package* apresenta um conjunto de equações que serão usadas pelo simulador para os cálculos particulares de cada situação. Como o objetivo do simulador nesse estudo foi de caracterizar o resíduo de petróleo SENZA, utilizamos o método de equações de estado Peng-Robinson (PR) por ser geralmente recomendado para óleos, gases e aplicações petroquímicas, apresentando uma larga gama de condições. Este modelo termodinâmico descreve rigorosamente a maior parte dos sistemas mono, bi e trifásicos com elevado grau de eficiência e rigor.

### 3.1.2 Frações (cortes) na curva de destilação

As frações ou cortes de destilação de resíduos de petróleo são os pontos onde os hidrocarbonetos apresentam sua temperatura de ebulição dentro de uma determinada faixa de temperatura. Esses pontos de corte são representados graficamente através da temperatura de ebulição versus o percentual acumulado, normalmente em termos de volume. Se, por exemplo, tivermos duas amostras de petróleo de campos diferentes, a curva dos pontos de cortes das duas amostras apresentou o mesmo comportamento, entretanto seus percentuais volumétricos poderão ou não ser diferentes o que nos permite diferenciar um óleo leve de um óleo pesado.

Na Figura 3.1 apresenta o comportamento do querosene de duas amostras de óleos crus diferente, sendo que numa faixa de temperatura de 315°F a 450°F os dois óleos apresentam sempre as mesmas especificações, no entanto o que os difere é o percentual volumétrico, pois um óleo apresenta uma natureza leve, ou seja mais hidrocarbonetos voláteis que se vaporizam rapidamente apresentando maior percentual volumétrico acumulado enquanto o outro uma natureza pesada com um menor percentual volumétrico acumulado pelo fato de apresentar menos voláteis.

**Figura 3.1: Pontos de corte do querosene de dois óleos crus**



Fonte: Szklo (2005)

### 3.1.3 Curvas ASTM (American Society for Testing and Materials)

Para se construir uma curva de destilação é necessário escolher um método conforme a natureza do óleo em estudo. Dentro desse contexto a ASTM desenvolveu métodos que consistem em construir essa curva de forma padronizada, tais como ASTM D-86, ASTM D-1160, ASTM D-2887. A diferença principal entre estes métodos envolve o tipo de aparato e as condições de operação de cada um.

O método ASTM D-86 é mais indicado para a destilação de gasolinas de motor, gasolinas de avião, naftas, querosenes, gasóleo, óleos combustíveis destilados, e similares a produtos petrolíferos. O equipamento trabalha em pressão atmosférica e um termômetro mede a temperatura sem correções. Os resultados são plotados em função da temperatura de ebulição versus porcentagem volumétrica (PERRY, 1963).

O método ASTM D-1160 é mais indicado para os produtos petrolíferos pesado que numa temperatura máxima de 750°F e pressões absolutas em faixas abaixo a 1 mmHg sejam parcialmente ou completamente vaporizados, e condensados na pressão de ensaio. Um termopar é utilizado para medir a temperatura. Os resultados são plotados em função da temperatura de ebulição versus porcentagem volumétrica (PERRY, 1963).

O método ASTM D-2887 é aplicado a todas as frações de petróleo com um ponto de ebulição final de 1000°F ou inferior, a pressão atmosférica, mas é limitado a amostras que tenham pelo menos 100°F de ponto de ebulição inicial. Para descrever os intervalos de ebulição das frações de hidrocarbonetos sem ambiguidade o método utiliza a destilação simulada de cromatografia em gás. Os resultados da destilação simulada são plotados em função da temperatura de ebulição versus porcentagem de peso (PERRY, 1963).

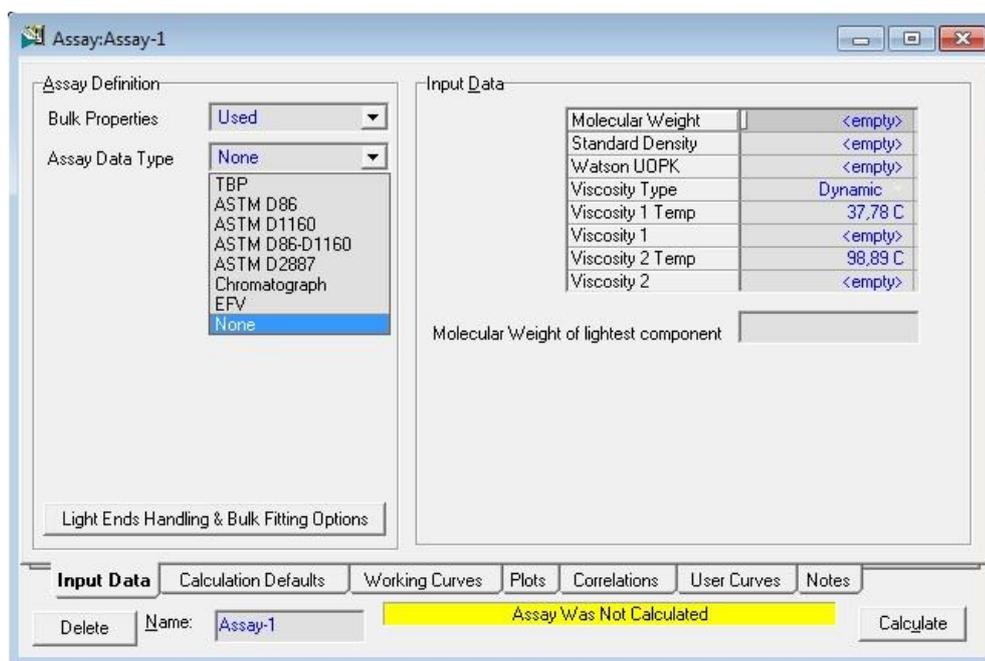
### 3.1.4 Curvas PEV

A curva PEV, como já vista no capítulo 2, tem como objetivo representar o ponto de ebulição das frações do óleo na pressão de destilação. As temperaturas na curva equivalem ao equilíbrio líquido-vapor no momento da condensação. A análise da curva PEV é bastante demorada, tornando-se assim um método com um custo elevado e dificilmente utilizado. Porém seus resultados apresentam uma alta precisão e exatidão.

### 3.1.5 Caracterização do resíduo de petróleo SENZA no software *UniSim® Design R430*

Para iniciar a caracterização no *UniSim® Design R430* ou *Aspen HYSYS®* é necessário primeiro escolher o modelo termodinâmico em *Fluid Pkgs*, no nosso caso foi escolhido o PR. Se as análises preliminares do óleo fornecer dados de componentes leves conhecidos, então seleciona-se *Components* e insere-se os compostos. Caso contrário entramos em *Oil Manager* e em seguida em *Oil Environment* para começar o processo de caracterização. Em seguida ‘entramos em *Assay/Add* onde inserimos os dados das análises preliminares do óleo como mostra a Figura 3.2.

**Figura 3.2: Modulo de caracterização do óleo**



Fonte: *Aspen HYSYS®*

Os ensaios preliminares de laboratório para a caracterização do petróleo são muito importantes, pois é através desses parâmetros que podemos estimar outras propriedades presentes no óleo. É necessário de no mínimo dois destes parâmetros, o ponto de ebulição e a densidade, mas se todos estes parâmetros presente na Figura 3.2 forem fornecidos os resultados da caracterização apresentariam suas propriedades mais estável e com um menor erro. Os resultados da caracterização estão presentes no apêndice.

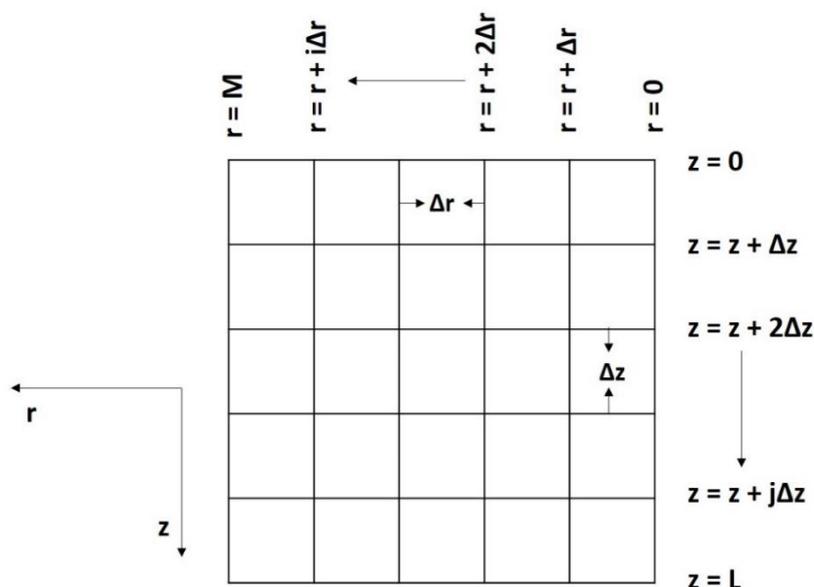
### 3.2 Resolução das equações matemáticas dos perfis de temperatura e concentração

As variáveis fundamentais na resolução das equações matemática para a modelagem da destilação molecular de filme descendente são: temperatura, concentração, pressão de vapor, viscosidade da mistura, taxa de evaporação, difusividade, espessura do filme e velocidade do filme. Como ambos não são constantes em uma posição axial e radial no sistema, uma solução analítica seria uma saída inviável na resolução dessas equações. Contudo uma solução numérica através das equações diferenciais seria uma alternativa de resolvermos essas equações.

As equações dos perfis de temperatura e concentração, foram definidas a partir das coordenadas cilíndricas o que resulta em equações diferenciais parciais (EDP) de ordem dois, grau zero e do tipo parábola de coeficientes lineares. Uma condição inicial e condições de contorno é necessário para solucionar as EDP.

Na literatura vários autores como Kawala e Stephan (1989), Batistella (1996) e Zuñiga (2009) utilizaram a técnica de diferenças finitas para resolver o sistema de EDP, a técnica consiste em montar uma malha ou rede de pontos nodais ocupados por variáveis independentes em uma certa região de interesse. Na destilação molecular a região de interesse em construir essa malha seria a filme liquido formado e que escoa de forma descendente através do evaporador.

**Figura 3.3: Malha de nós por diferenças finitas**



Fonte: O autor

As coordenadas  $r$  e  $z$  são as variáveis independentes nas posições radial e axial, respectivamente, enquanto  $\Delta r$  e  $\Delta z$  as distâncias entre os pontos nodais nas posições  $r$  e  $z$  respectivamente.

Na resolução por diferenças finitas as coordenadas são definidas por  $i$  e  $j$ , sendo  $i$  a variação na direção radial e  $j$  a variação na direção axial. Assim numa solução analítica do perfil da temperatura, por exemplo,  $T = T(r, z)$  teria uma representação discreta em diferenças finitas de  $T = T(i, j)$ .

Resolvendo a Equação 2.11, para o perfil de temperatura, pelo método de diferenças finitas implícitas:

$$\begin{aligned} W_z \left( \frac{T_{r,z+\Delta z} - T_{r,z}}{\Delta z} \right) &= \frac{\alpha_{mis}}{r} \left( \frac{T_{r+\Delta r,z+\Delta z} - T_{r-\Delta r,z+\Delta z}}{2\Delta r} \right) \\ &+ \alpha_{mis} \left( \frac{T_{r+\Delta r,z+\Delta z} - 2T_{r,z+\Delta z} + T_{r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Rearranjando a Equação 3.1:

$$\begin{aligned} T_{r,z} &= \left[ \frac{\alpha_{mis}\Delta z}{W_z\Delta r} \left( \frac{1}{2r} - \frac{1}{\Delta r} \right) \right] T_{r-\Delta r,z+\Delta z} + \left( 1 + \frac{2\alpha_{mis}\Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) T_{r,z+\Delta z} \\ &- \left[ \frac{\alpha_{mis}\Delta z}{W_z\Delta r} \left( \frac{1}{2r} + \frac{1}{\Delta r} \right) \right] T_{r+\Delta r,z+\Delta z} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Condição de contorno inicial em  $z = 0$ :

$T_{i,0} = T_0$  (temperatura na entrada do evaporador) em  $j = 0$  e  $0 < i \leq M$ .

Condição de contorno  $r = R$  (evaporador isolado):

$$W_z = \left( \frac{T_{r,z+\Delta z} - T_{r,z}}{\Delta z} \right) = \alpha_{mis} \left( \frac{2T_{r+\Delta r,z+\Delta z} - 2T_{r,z+\Delta z}}{\Delta r^2} \right) \quad \text{Eq. 3.3}$$

Rearranjando a Equação 3.3:

$$T_{r,z} = \left( 1 + \frac{2\alpha_{mis}\Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) T_{r,z+\Delta z} - \left( \frac{2\alpha_{mis}\Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) T_{r+\Delta r,z+\Delta z} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Condição de contorno (evaporador com aquecimento):

$T_{0,j} = T_w$  (temperatura na parede do evaporador); em  $i = 0$  e  $0 \leq j \leq L$ .

Condição de contorno  $r = R + S$  (superfície de evaporação):

$$\begin{aligned}
 W_z \left( \frac{T_{r,z+\Delta z} - T_{r,z}}{\Delta z} \right) &= \frac{\alpha_{mis}}{r} \left( - \frac{\sum(\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}} \right) \\
 &+ \alpha_{mis} \left( \frac{- \frac{2\Delta r \sum(\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{\lambda_{mis}} - 2T_{r,z+\Delta z} + 2T_{r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 3.5}$$

Rearranjando a Equação 3.5:

$$\begin{aligned}
 T_{r,z} &= \frac{\alpha_{mis} \Delta z \sum(\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{W_z \lambda_{mis}} \left( \frac{1}{r} + \frac{2}{\Delta r} \right) - \left( \frac{2\alpha_{mis} \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) T_{r-\Delta r,z+\Delta z} \\
 &+ \left( 1 + \frac{2\alpha_{mis} \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) T_{r,z+\Delta z}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 3.6}$$

Atribuindo:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A} &= \frac{\alpha_{mis} \Delta z}{W_z \Delta r}; \quad \mathbf{B} = \frac{1}{2r} - \frac{1}{\Delta r}; \quad \mathbf{C} = \frac{2\alpha_{mis} \Delta z}{\Delta r^2 W_z}; \quad \mathbf{D} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{\Delta r}; \\
 \mathbf{E} &= \frac{\alpha_{mis} \Delta z \sum(\dot{G}_q \Delta H_q^{vap})}{W_z \lambda_{mis}} \left( \frac{1}{r} + \frac{2}{\Delta r} \right)
 \end{aligned}$$

Expressamos a equação de temperatura em diferenças finitas como:

- Substituindo na Equação 3.2:

$$T_{i,j} = \mathbf{A} \mathbf{B} T_{i-1,j+1} + (1 + \mathbf{C}) T_{i,j+1} - \mathbf{A} \mathbf{D} T_{i+1,j+1}
 \tag{Eq. 3.7}$$

- Substituindo na Equação 3.4

$$T_{i,j} = (1 + \mathbf{C}) T_{i,j+1} - \mathbf{C} T_{i+1,j+1}
 \tag{Eq. 3.8}$$

- Substituindo na Equação 3.6:

$$T_{i,j} = E - CT_{i-1,j+1} + (1 + C)T_{i,j+1} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Resolvendo a Equação 2.13, para o perfil de concentração, pelo método de diferenças finitas implícitas:

$$\begin{aligned} W_z \left( \frac{C_{q r, z+\Delta z} - C_{q r, z}}{\Delta z} \right) \\ = \frac{D_q}{r} \left( \frac{C_{q r+\Delta r, z+\Delta z} - C_{q r-\Delta r, z+\Delta z}}{2\Delta r} \right) \\ + D_q \left( \frac{C_{q r+\Delta r, z+\Delta z} - 2C_{q r, z+\Delta z} + C_{q r-\Delta r, z+\Delta z}}{\Delta r^2} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Rearranjando a Equação 3.10:

$$\begin{aligned} C_{q r, z} = \left[ \frac{D_q \Delta z}{W_z \Delta r} \left( \frac{1}{2r} - \frac{1}{\Delta r} \right) \right] C_{q r-\Delta r, z+\Delta z} + \left( 1 + \frac{2D_q \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) C_{q r, z+\Delta z} \\ - \left[ \frac{D_q \Delta z}{W_z \Delta r} \left( \frac{1}{2r} + \frac{1}{\Delta r} \right) \right] C_{q r+\Delta r, z+\Delta z} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.11}$$

Condição de contorno inicial em  $z = 0$ :

$C_{q i, 0} = C_{q 0}$  (concentração na entrada do evaporador) em  $j = 0$  e  $0 < i \leq M$ .

Condição de contorno  $r = R$  (evaporador isolado):

$$W_z = \left( \frac{C_{q r, z+\Delta z} - C_{q r, z}}{\Delta z} \right) = D_q \left( \frac{2C_{q r+\Delta r, z+\Delta z} - 2C_{q r, z+\Delta z}}{\Delta r^2} \right) \quad \text{Eq. 3.12}$$

Rearranjando a Equação 3.12:

$$C_{q r, z} = \left( 1 + \frac{2D_q \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) C_{q r, z+\Delta z} - \left( \frac{2D_q \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) C_{q r+\Delta r, z+\Delta z} \quad \text{Eq. 3.13}$$

Condição de contorno  $r = R + S$  (superfície de evaporação):

$$\begin{aligned}
 & W_z \left( \frac{C_{q\ r,z+\Delta z} - C_{q\ r,z}}{\Delta z} \right) \\
 &= \frac{D_q}{r} \left( - \frac{\dot{G}_q - C_q M_q \Sigma \left( \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q} \right) \\
 &+ D_q \left( \frac{-2\Delta r \left( \frac{\dot{G}_q - C_q M_q \Sigma \left( \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right)}{\rho_{mis} D_q} \right) - 2C_{q\ r,z+\Delta z} + 2C_{q\ r-\Delta r,z+\Delta z}}{\Delta r^2} \right)
 \end{aligned} \tag{Eq. 3.14}$$

Rearranjando a Equação 3.14:

$$\begin{aligned}
 C_{q\ r,z} = & \frac{\left( \dot{G}_q - C_q M_q \Sigma \left( \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right) \right) \Delta z}{W_z \rho_{mis}} \left( \frac{1}{r} - \frac{2}{\Delta r} \right) - \left( \frac{2D_q \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) C_{q\ r-\Delta r,z+\Delta z} \\
 & + \left( 1 + \frac{2D_q \Delta z}{\Delta r^2 W_z} \right) C_{q\ r,z+\Delta z}
 \end{aligned} \tag{Eq. 3.15}$$

Atribuindo:

$$\begin{aligned}
 I = & \frac{D_q \Delta z}{W_z \Delta r} \left( \frac{1}{2r} - \frac{1}{\Delta r} \right); \quad N = \frac{D_q \Delta z}{W_z \Delta r} \left( \frac{1}{2r} + \frac{1}{\Delta r} \right); \quad F = \frac{2D_q \Delta z}{\Delta r^2 W_z}; \\
 X = & \frac{\left[ \dot{G}_q - C_q M_q \Sigma \left( \frac{\dot{G}_v}{M_v} \right) \right] \Delta z}{\rho_{mis} W_z} \left( \frac{1}{r} - \frac{2}{\Delta r} \right)
 \end{aligned}$$

Expressamos a equação de concentração em diferenças finitas como:

- Substituindo na Equação 3.11:

$$C_{q\ i,j} = IC_{q\ i-1,j+1} + (1 + F)C_{q\ i,j+1} - NC_{q\ i+1,j+1} \tag{Eq. 3.16}$$

- Substituindo na Equação 3.13:

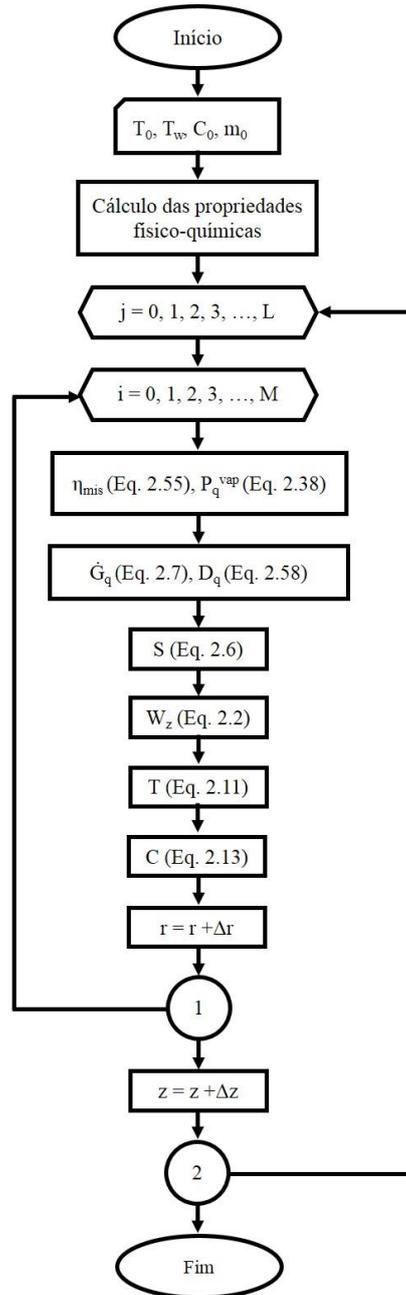
$$C_{q\ i,j} = (1 + F)C_{q\ i,j+1} - FC_{q\ i+1,j+1} \quad \text{Eq. 3.17}$$

- Substituindo na Equação 3.15:

$$C_{q\ i,j} = X - FC_{q\ i-1,j+1} + (1 + F)C_{q\ i,j+1} \quad \text{Eq. 3.18}$$

A Figura 3.4 representa o diagrama de blocos para a resolução das equações da modelagem matemática do destilador molecular de filme descendente, utilizando o VBA for Excel®.

**Figura 3.4: Diagrama de blocos para o processo de resolução das equações da modelagem e simulação da destilação molecular**



---

*Capítulo 4*

**Resultados e Discussões**

---

## 4 Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização das espécies de hidrocarbonetos estudadas no sentido de validar as correlações aplicadas, bem como a modelagem da destilação molecular.

### 4.1 Validação nos cálculos das propriedades físico-químicas, termodinâmicas e de transporte dos resíduos de petróleo

As Tabelas 4.1 a 4.3 apresentam os valores de propriedades físico-químicas estimadas a partir das correlações utilizadas comparando com os dados experimentais encontrados no banco *DIPPR*<sup>®</sup>.

**Tabela 4.1: Validação da temperatura e pressão crítica**

Componentes	T <sub>c</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	Erro	P <sub>c</sub> (bar)	P <sub>c</sub> (bar)	Erro
	DIPPR <sup>®</sup>	Correlação		DIPPR <sup>®</sup>	Correlação	
n-docosano	787	778	-0,0109	10,60	9,36	-0,1170
n-pentacosano	812	804	-0,0102	9,50	8,07	-0,1500

Fonte: O autor

**Tabela 4.2: Validação do fator acêntrico e volume molar**

Componentes	$\omega_q$	$\omega_q$	Erro	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	Erro
	DIPPR <sup>®</sup>	Correlação		DIPPR <sup>®</sup>	Correlação	
n-docosano	0,97	1,01	0,0361	399,08	527,76	0,32
n-pentacosano	1,11	1,10	-0,0003	452,65	605,84	0,34

Fonte: O autor

**Tabela 4.3: Validação da entalpia de vaporização e pressão de vapor**

Componentes	$\Delta H_{\text{vap}}$ (J/mol)	$\Delta H_{\text{vap}}$ (J/mol)	Erro	P <sub>vap</sub> (bar)	P <sub>vap</sub> (bar)	Erro
	DIPPR <sup>®</sup>	Correlação		DIPPR <sup>®</sup>	Correlação	
n-docosano	59685	60120,99	0,0073	$1,97 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-6}$	0,6854
n-pentacosano	64034	64117,80	0,0013	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$	0,8942

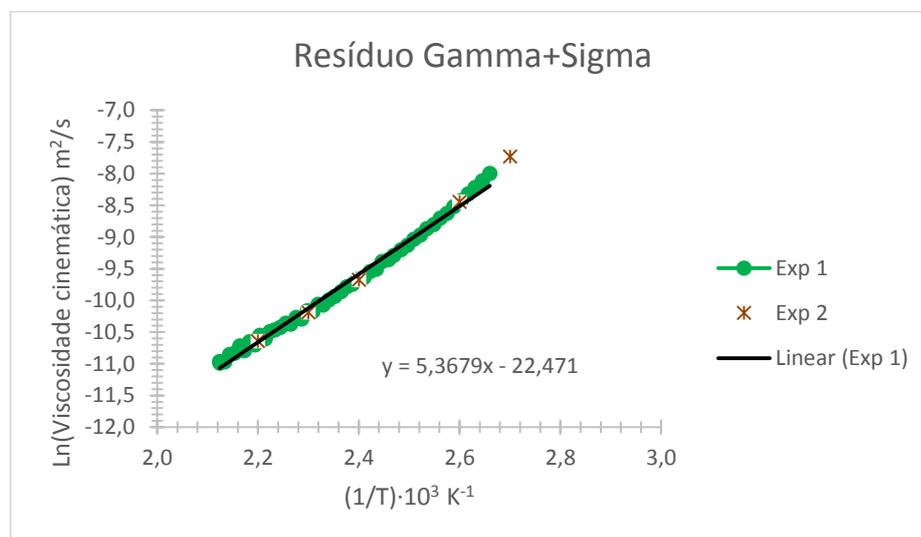
Fonte: O autor

Os erros descritos nas Tabelas 4.1 a 4.3 demonstram validação das propriedades físico-químicas consideradas importantes para o cálculo do modelo. Os componentes utilizados para a validação foram o n-docosano e o n-pentacosano, a escolha destes componentes se deu pelo tamanho da cadeia que se aproxima da do óleo em estudo. Estas propriedades foram validadas a partir de valores experimentais presentes em uma base de dados no *DIPPR*<sup>®</sup> e os valores calculados através dos métodos para estimar os valores destas propriedades para os hidrocarbonetos, conforme descrito no capítulo 2.

## 4.2 Validação das constantes da equação da viscosidade

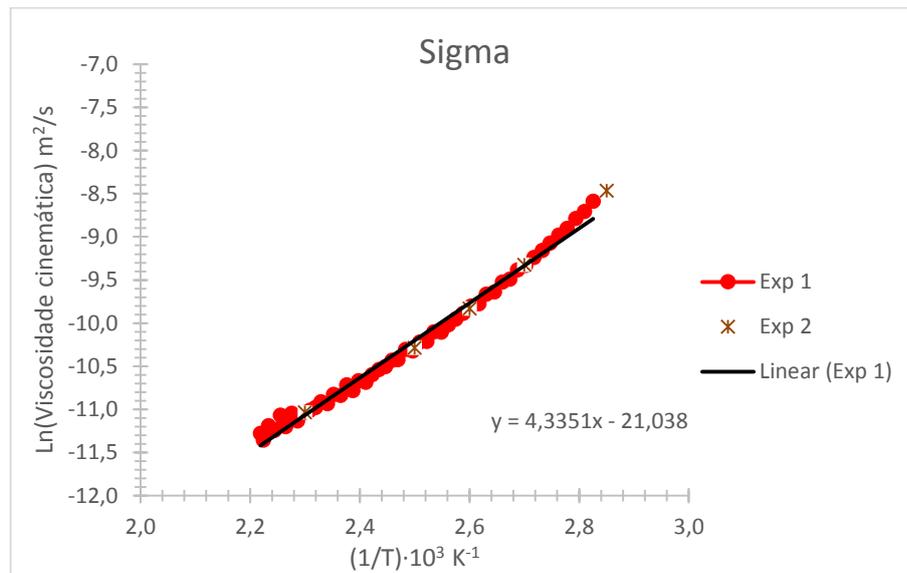
Zuñiga (2009) definiu os parâmetros de P1 a P6 da Equação 2.55 da viscosidade através dos resultados da viscosidade cinemática de quatro óleos diferentes, identificados pelos nomes fantasia: Gamma+Sigma, Sigma, Zeta, Delta, numa faixa de temperatura de 80 a 210°C.

**Figura 4.1: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Gamma+Sigma (ZUÑIGA, 2009)**



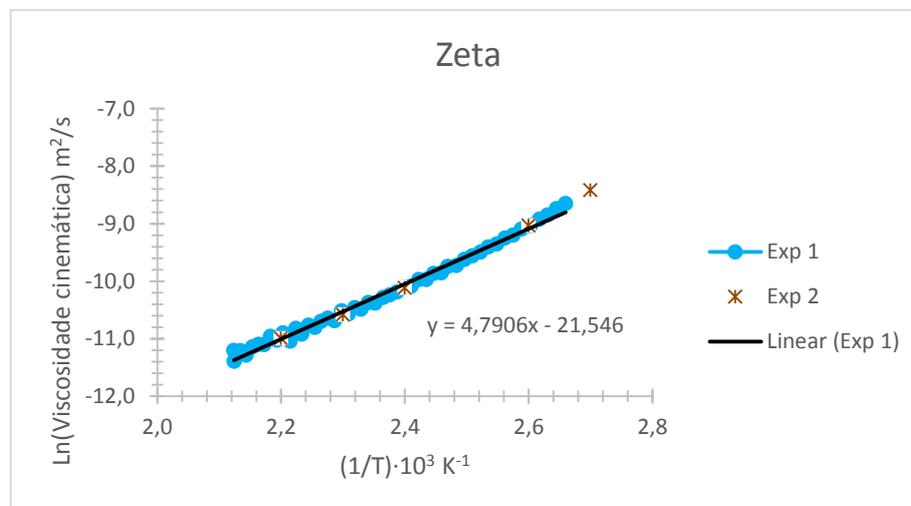
Fonte: O autor

**Figura 4.2: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Sigma (ZUÑIGA, 2009)**



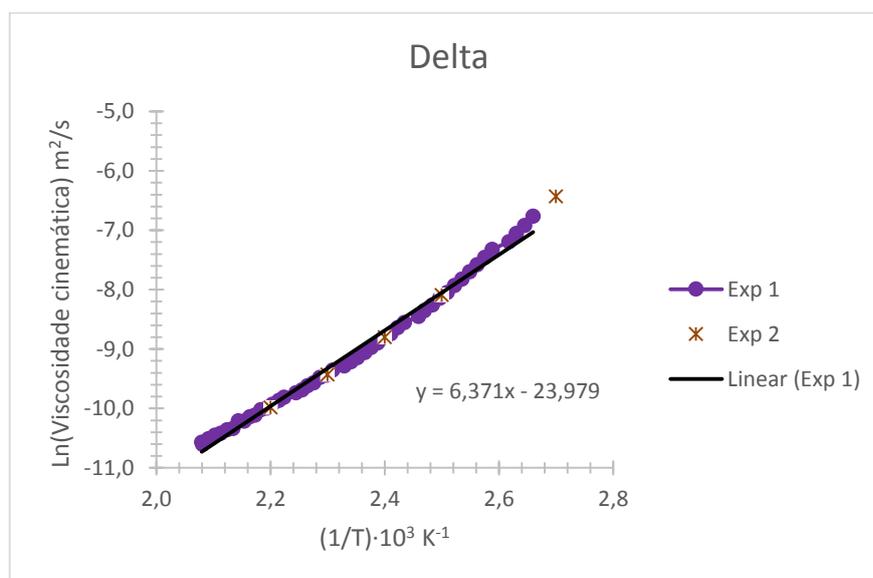
Fonte: O autor

**Figura 4.3: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Zeta (ZUÑIGA, 2009)**



Fonte: O autor

**Figura 4.4: Reprodução dos dados experimentais de viscosidade cinemática e os dados preditos para o resíduo Delta (ZUÑIGA, 2009)**



Fonte: O autor

Nas Figuras de 4.1 a 4.4 observa-se que os quatro tipos de resíduos de petróleo estudado por Zuñiga (2009) apresentam a mesma tendência e os mesmos comportamentos. Em cada figura foi comparado os dados experimentais (Exp 1) com os validados pela equação de ajuste correlação (Exp 2).

Zuñiga (2009) utilizou o método dos mínimos quadrados em um software de resolução de equações não lineares foram definidos os parâmetros P1 – P6 através do ajuste dos valores de viscosidade versus o inverso da temperatura (Equação 2.55).

**Tabela 4.4: Valores dos parâmetros da Equação 2.55**

Resíduo	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>	P <sub>5</sub>	P <sub>6</sub>	R <sup>2</sup>
Gamma+Sigma	$1,795 \cdot 10^{-10}$	3460	-0,3684	$-1,579 \cdot 10^5$	372,77	-0,212	0,991
Zeta	$4,177 \cdot 10^{-10}$	3391,35	-0,3684	$-1,580 \cdot 10^5$	372,55	-0,212	0,990
Sigma	$6,164 \cdot 10^{-10}$	3762,38	-0,3684	$-1,579 \cdot 10^5$	372,78	-0,212	0,988
Delta	$3,344 \cdot 10^{-11}$	3365,81	-0,3684	$-1,578 \cdot 10^5$	372,90	-0,212	0,990
Média	$3,118 \cdot 10^{-10}$	3494,88	-0,3684	$-1,579 \cdot 10^5$	372,75	-0,212	-

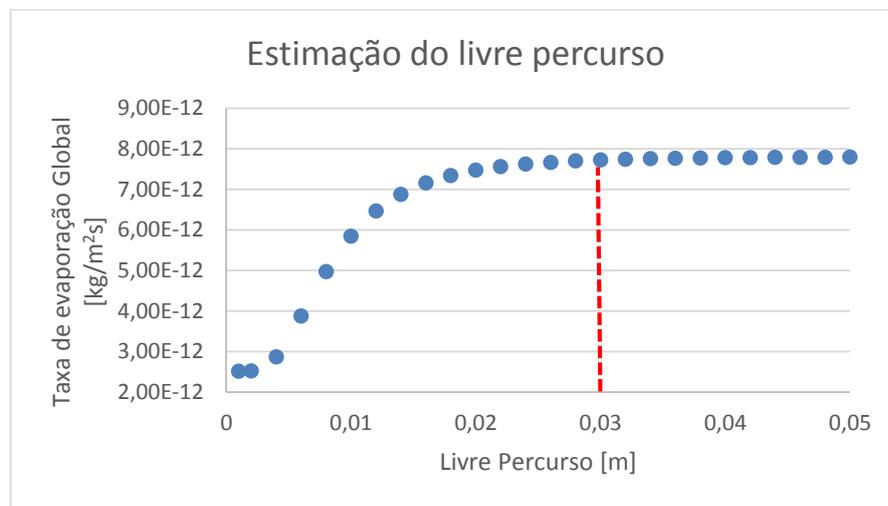
Fonte: Zuñiga (2009)

Observa-se que os valores dos parâmetros P1 a P6 da equação da viscosidade permanece praticamente constante para todos os resíduos estudados, o que permitiu estabelecer um valor único para cada parâmetro através de uma média (ZUÑIGA, 2009).

### 4.3 Resultado do cálculo do livre percurso médio das moléculas

O livre percurso médio das moléculas foi calculado a partir da Tabela A II de contribuição de grupos das cadeias de hidrocarbonetos presentes no óleo. O resultado foi de 0,11 m o que indica uma coerência com sua definição de que o mesmo deve ser maior que a distância entre a superfície do condensador e evaporador. Entretanto, podemos estimar esse valor através de sua análise com a taxa de evaporação global, Figura 4.5.

**Figura 4.5: Gráfico do livre percurso médio das moléculas pela taxa de evaporação global**



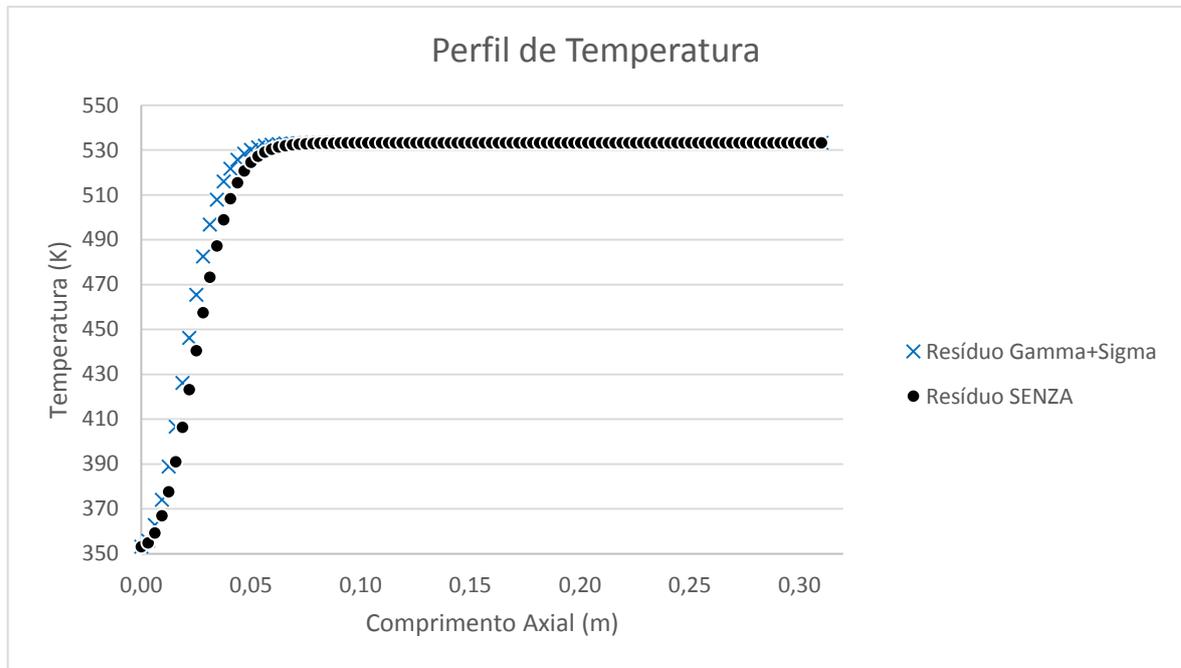
Fonte: O autor

O valor do livre percurso médio das moléculas quando estimado em função da taxa de evaporação global se estabiliza a partir de 0,03 m, o que permite utilizar esse valor para o cálculo das propriedades físico-químicas.

#### 4.4 Perfil da temperatura em função do comprimento do evaporador

A Figura 4.6 descreve o comportamento da temperatura na superfície do filme.

**Figura 4.6:** Gráfico do perfil de temperatura com o comprimento do evaporador



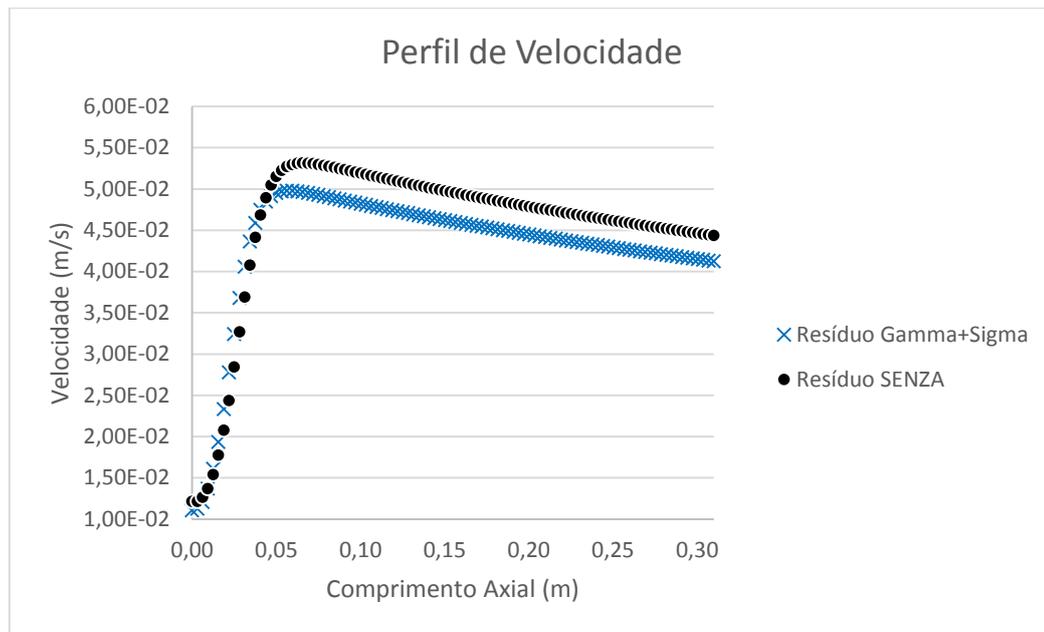
Fonte: O autor

Observa-se que a tendência do perfil de temperatura na superfície do filme a partir de 0,1 m coincide a obtida por Zuñiga (2009). A distorção dos valores iniciais de temperatura entre 0 e 0,1 m se deve a natureza do óleo em estudo ser mais leve do que o de literatura (Resíduo Gamma+Sigma). Cabe ressaltar que os valores da literatura (Zuñiga, 2009) foram também reproduzidos.

## 4.5 Perfil de velocidade e espessura do filme em função do comprimento do evaporador

A Figura 4.7 descreve o comportamento da velocidade filme líquido na superfície do evaporador.

**Figura 4.7:** Gráfico do perfil de velocidade com o comprimento do evaporador

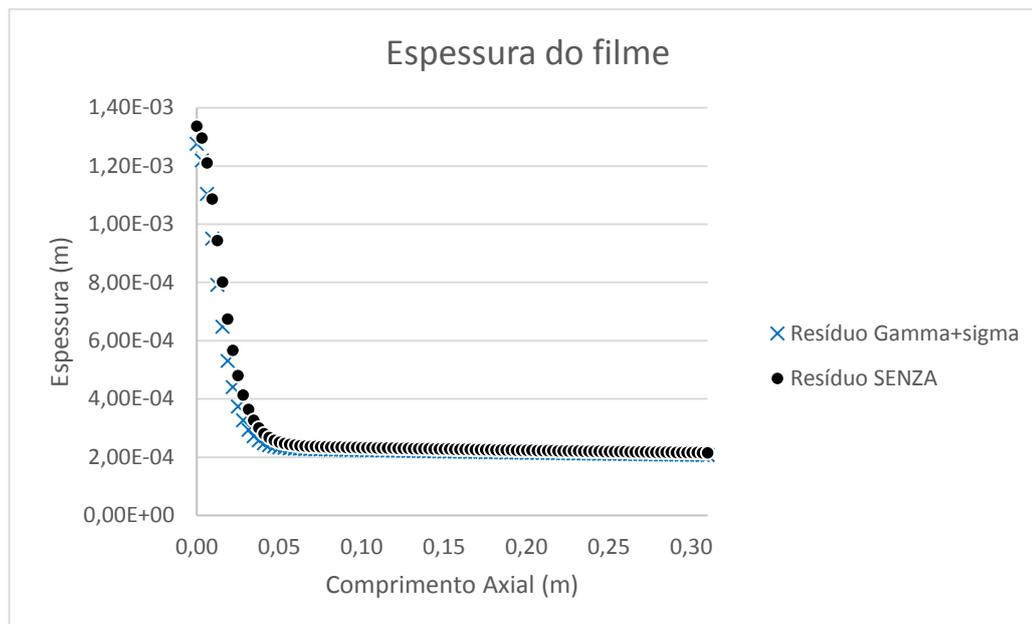


Fonte: O autor

Observa-se que o perfil de velocidade na Figura 4.7 apresenta coerência nos resultados, visto que em um comprimento inicial ( $z = 0$ ), parede do evaporador, a velocidade é a mínima e quando o fluído tende ao comprimento máximo ( $z = L$ ) em um determinado ponto a velocidade tende ao seu valor máximo e em seguida apresenta um pequeno decréscimo, fenômeno explicado pelos efeitos de atrito da parede do evaporados e do condensador como representado na Figura 2.4.

A pequena diferença apresentada entre o perfil de velocidade do resíduo SENZA e o do perfil de velocidade do resíduo Gamma+Sigma de Zuñiga (2009) se deve a natureza do óleo.

Observa-se na Figura 4.8 que a medida que o resíduo de petróleo escoar no evaporador a espessura do filme diminui. Essa diminuição é causada pela evaporação dos pseudo-componentes mais voláteis, gerando assim um aquecimento mais rápido do resíduo até a saída do evaporador.

**Figura 4.8: Gráfico da espessura do filme com o comprimento do evaporador**

Fonte: O autor

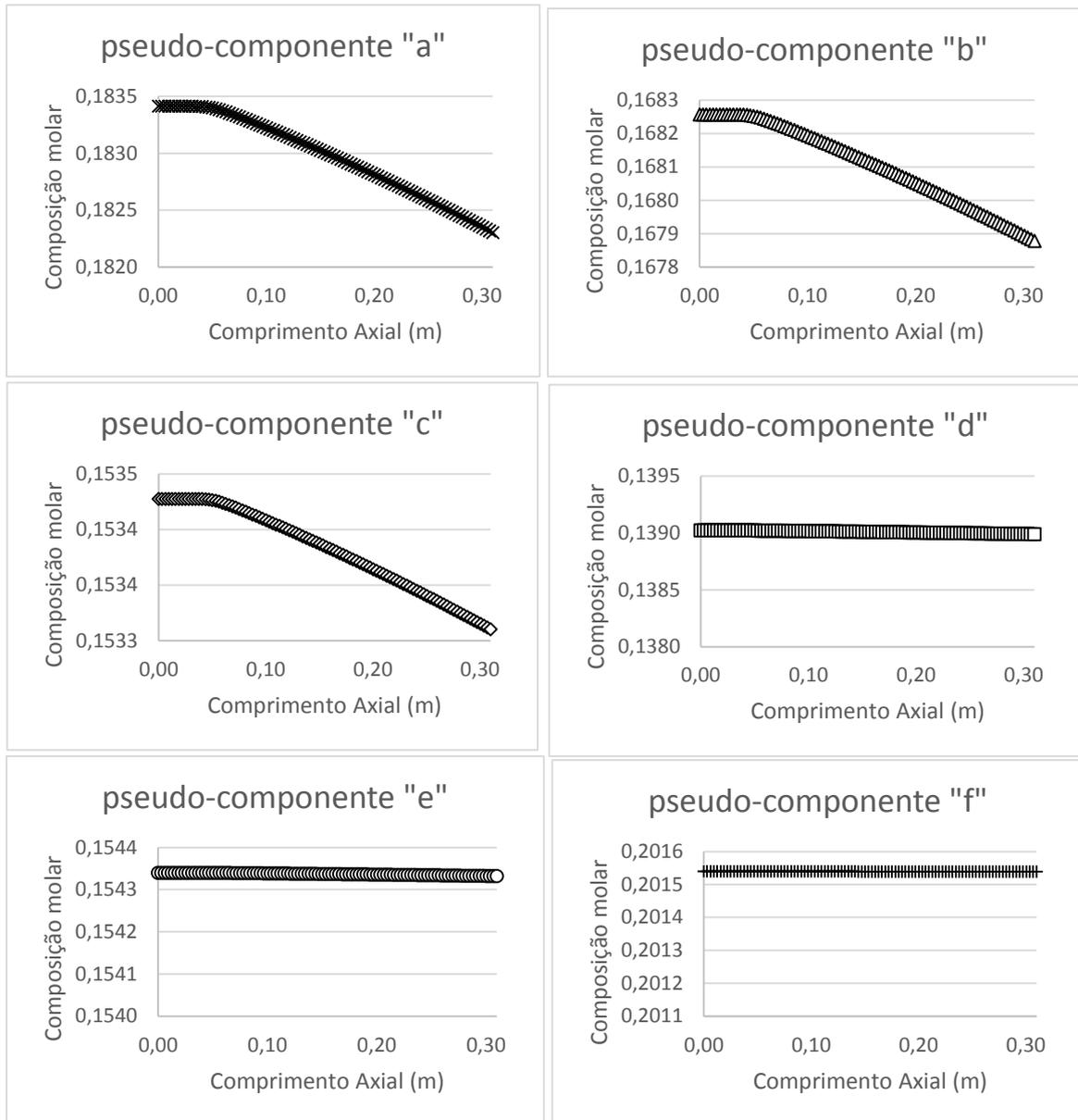
A pequena diferença apresentada entre a espessura do filme no resíduo SENZA e a espessura do filme no resíduo Gamma+Sigma de Zuñiga (2009) se deve a natureza do óleo.

#### 4.6 Perfil de concentração em função do comprimento do evaporador

A Figura 4.9 descreve o comportamento da concentração filme líquido na superfície do evaporador.

Observa-se que os perfis de concentração dos pseudo-componentes (a, b, c, d, e, f, agrupados de acordo com a densidade °API) na superfície do filme em função do seu comprimento variam. Analisando os gráficos dos pseudo-componentes “a”, “b”, “c” percebe-se que a medida que o comprimento aumenta suas concentrações tendem a diminuir, este fenômeno pode ser explicado por serem componentes mais voláteis. Porém os gráficos dos pseudo-componentes “d”, “e”, “f” não variam significativamente, isso é justificado por serem componentes de cadeias mais longas.

**Figura 4.9:** Gráfico do perfil de concentração com o comprimento do evaporador



Fonte: O autor

---

*Capítulo 5*

**Conclusões Gerais**

---

## 5 Conclusões gerais

Os resultados da caracterização com o software *UniSim<sup>®</sup> Design R420* foram satisfatórios permitindo agrupar os componentes pesados gerados em pseudo-grupos (a, b, c, d, e, f), facilitando assim os seus cálculos das propriedades físico-químicas. Pode-se concluir que esses resultados foram validados com componentes de alta massa molecular conhecidos na literatura.

A utilização da ferramenta *Office Excel<sup>®</sup>* na resolução dos cálculos de propriedades físico-químicas e perfis de temperatura e concentração no filme foi de fundamental importância. Isto devido ao ambiente de cálculo desenvolvido no *Visual Basic<sup>®</sup> for Excel<sup>®</sup>* através da implementação de rotinas para resolver as equações diferenciais parciais, no caso utilizando o método de diferenças finitas, visando gerar os perfis de temperatura e concentração de interesse.

O programa de simulação desenvolvido no *Visual Basic<sup>®</sup> for Excel<sup>®</sup>* é considerado como produto final deste trabalho, pois é uma ferramenta capaz de descrever complexos fenômenos do processo presente no destilador molecular de filme descendente.

O perfil de temperatura aumenta progressivamente à medida que seu comprimento cresce, atingindo um valor máximo na saída do evaporador.

Percebeu-se que o perfil de velocidade aumenta com o aumento do comprimento do evaporador. Seu valor é máximo no centro, entre o evaporador e o condensador.

O resultado do comportamento da espessura do filme em função do comprimento do evaporador apresenta um decréscimo, o que nos permite concluir uma grande influência do perfil de temperatura que por sua vez está também correlacionado com o perfil de concentração.

Os resultados de perfis de concentração variam com o aumento do comprimento do evaporador, fenômeno este explicado pela presença de voláteis que se vaporizam mais facilmente levando a um aumento rápido da temperatura na saída do evaporador.

---

*Capítulo 6*

**Referências Bibliográficas**

---

## 6 Referências Bibliográfica

AMIN, M. B.; BEG, S. A. **Kinematic viscosity temperature behavior of heavy TBP-fractions (455°C+) of Arabian crude oils.** Fuel Science and Technology International, v. 11, n.10, p. 1425-1439, 1993.

AMIN, M. B.; MADDOX, R. N. **Estimating Viscosity versus Temperature.** Hydrocarbon Process, v. 59, p. 131, 1980.

Aspen HYSYS® V8.5 Dynamics.2014. Aspen Technology, INC, Burlington.

BALLESTEROS, J. A.; ZUÑIGA, L. L.; JARDINI, A.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L. C. **Determinação experimental da capacidade calorífica de petróleos pesados e dos produtos obtidos a partir da destilação molecular usando Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).** In: RIO OIL & GÁS, EXPO AND CONFERENCE, Rio de Janeiro, 2008.

BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R. **Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film.** Computer Chemical Engineering, v. 20, Suppl, p 19-24, 1996.

BATISTELLA, C. B. e WOLF MACIEL, M. R. **Recovery of carotenoids from palm oil by molecular distillation.** Computer Chemical Engineering. v. 22, Suppl, p 52-60, 1998.

BATISTELLA, C. B. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

BATISTELLA, C. B. **Tecnologia da destilação molecular: da modelagem matemática à obtenção de dados experimentais aplicada a produtos de química fina.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL M. R. W.; MACIEL FILHO, R. **Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a Simulator Under condition of non ideality of the vapor phase.** Computer and Chemical Engineering, v. 24, p. 1309- 1315, 2000.

BATISTELLA, C. B.; MORAES E. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. **Molecular distillation. Rigorous modeling and simulation for recovering vitamin E from vegetal oils.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 98-100, p. 1187- 1206, 2002.

BHANDARKAR, M.; FERRON, J.R. **Transport Process in Thin Liquid Films during High-Vacuum.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 27, p. 1016, 1988.

BHANDARKAR, M. **Ph.D. Thesis**, University of Rochester, Rochester, NY, 1988.

BODUSZYNSKI, M. M.; ALTGELT, K.H. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions.** Marcel Dekker, Inc., NY, 1994.

BOSE, A.; PALMER, H.J. **Influence of Heat and Mass Transfer Resistances on the Separation Efficiency in Molecular Distillations.** Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 23, p. 459-465, 1984.

BRANDÃO P, U. **Uso da técnica de destilação simulada de alta temperatura para extrapolação da curva de ponto de ebulição verdadeiro de petróleos.** Boletim Técnico Petrobrás, v. 45, n. ¾, p. 343-349, 2002.

BRONSTED, J.N.; HEVESY, G. **The Separation of the Isotopes of Mercury.** Nature, v. 56, p. 114, 1920.

BURCH, C.R. **Oils, Greases, and High Vacua.** Nature, v. 72, p. 729, 1928.

BURROWS, G. **Molecular Distillation.** Oxf. Univ. Press (Oxford), 1960.

CVENGROŠ, J.; LUTIŠAN, J.; MICOV, M. **Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator.** Chemical Engineering Journal, v. 78, p. 61-67, 2000.

FERREIRA A. A.; AQUINO-NETO F. R. **A destilação simulada na indústria do petróleo.** Revisão, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FERRON, J. R. **Evaporation and Condensation of Mixture under Rarefied Conditions.** Ind. Eng. Chem. Fund., v. 25, p. 594-602, 1986.

GOMEZ-NIETO, M.; THODOS, G. **Generalized Vapor Pressure Equation for Nonpolar Substances.** Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 17, p. 45-51, 1978.

GREENBERG, D.B. **A Theoretical and Experimental Study of the Centrifugal Molecular Still.** AJCHE J., v. 18, p. 269-276, 1972.

GUO, X.; WANG, S.; GUO, Z.; LIU, G.; LUO, Z.; CEN, K. **Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation.** Applied Energy, v. 87, p. 2892-2898, 2010(a).

GUO, Z.; WANG, S.; GU, Y.; LI, X.; LUO, Z. **Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation.** Separation and Purification Technology, v. 76, p. 52-57, 2010(b).

HEIDEGGER, W.J.; BOUDART, M., **Interfacial Resistance to Evaporation.** Chem Eng. Sei., v. 17, p. 1-10, 1962.

HICKMAN, K.C.D.; TREVOY, D.J. **Studies in High Vacuum Evaporation.** Ind. Eng. Chem., v. 44, p. 1882-1888, 1952.

HICKMAN, K.C.D. **High-vacuum short-Path distillation** – a review. Chemical Reviews, v. 34, p. 51-106, 1943.

HICKMAN, K.C.D. **Identification of Vitamins by Molecular Distillation.** Nature, v. 88, p. 881- 882, 1936.

ISHIKAWA, H.; INUZUKA, M.; MORI, H.; HIRAOKA, S.; YAMADA, I. **Numerical Analysis of Separation Efficiency in a Centrifugal Molecular Still.** I.CHEM.E. Symposium Series, 2, B167-B173, 1992.

KAWALA, Z. **A dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns.** Int. Chem. Eng., v 14, p. 536-543, 1974.

KAWALA, Z. **Modeling of Short-Path High Vacuum Distillation.** I.CHEME. Symposium Series, 2, B195-B203, 1992.

KAWALA, Z., **Kinetik der ObelJlachenverdampfung unter den Bedingungen der Molekulardestillation** (in Polish). Wydawnictwo Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw 1983.

KAWALA, Z.; STEPHAN, K., **Evaporation rate and separation factor of molecular distillation in a falling film apparatus.** Chemical Engineering & Technology, v. 12, p. 406-413, 1989.

LANGMUIR, I. **The Vapor Pressure of Metallic Tungsten.** Phys. Rev. Ser.2, v. 2, p. 329-342, 1913.

LENOIR, J. M.; HIPKIN, H. G. **Measured Enthalpies of Eight Hydrocarbon Fractions.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 18, n. 2, p. 195-202, 1973.

LOPES, M. S.; WINTER, A.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R.; MEDINA, L. **Curvas de destilação obtidas pelo processo de destilação molecular (PEV-Ponto de Ebulição Verdadeiro).** 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

LOPES, M. S.; WINTER, A.; BATISTELLA, C. B.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; MEDINA, L. **Análise estatística das frações pesadas de petróleo processadas através da destilação molecular.** 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

LUCENA, I. L. **Influência de tensoativos não iônicos na destilação molecular de petróleo.** Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia de Processos, Natal/RN, Brasil 2013.

LUTIŠAN, J.; CVENGROŠ, J.; MICOV, M. **Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator.** Chemical Engineering Journal, v. 85, p. 225-234, 2002.

MAA, J.R.; TSAY, S.Y. **The Separation Efficiency of the Molecular Distillation.** J. Vac. Sei. Tech., v. 10, p. 472-477, 1973.

MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R.; BATISTELLA, C. B. **Framol II: caracterização de petróleos pesados e ultra-pesados por destilação molecular, visando otimização e desenvolvimento de processos de refino.** Relatório científico, Campinas: DPQ-UNICAMP, 2006b.

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

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

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

MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. **Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art**. Oil & Gas Science and Technology. Paris, v. 62, n. 1, p. 7–32, 2007.

MICOV, M.; LUTIŠAN, J.; CVENGROŠ, J. **Balance equations for molecular distillation**. Separation Science and Technology. v. 32, n. 18, p. 3051-3066, 1997.

O'DONNELL, R. J. **Predict thermal expansion of petroleum**. Hydrocarbon Processing, California, v. 59, p.229-231, 1980.

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A., **Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculation by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state**. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. v. 23, p. 163-170, 1984.

PERRY, J. H. **Chemical Engineer Handbook**, 4th Ed, McGraw-Hill Book Company, 1963.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. 1980, **Manual de Engenharia Química**, Seção 13. Ed. Guanabara dois. Rio de Janeiro, 1980.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill, 2004.

RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. ASTM international Standards Worldwide, 2005.

RUCKENSTEIN, E.; HASSINK, W.J.; GOURISANKAR, S. M. **The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation of Ideal Binary Liquid Mixtures**. Sep. Sei. Tech., v. 18, p. 523-545, 1983.

SALES-CRUZ, M.; GANI, R. **Short-path evaporation for chemical product modeling, analysis and design**. In: European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15, 2005.

SALES-CRUZ, M.; GANI, R. **Computer-aided modelling of short-path evaporation for chemical product purification, analysis and design.** Chemical Engineering Research and Design. v. 84, part A, p. 583-594, 2006.

SANTOS, P. S. D. **Extensão da curva do ponto de ebulição verdadeiro para petróleos pesados nacionais através do processo de destilação molecular.** 2005, 187p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SBAITE, P. **Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular.** Tese de Doutorado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2005.

SBAITE, P.; BATISTELLA, C. B.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C. J. G.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; GOMES, A.; MEDINA, L.; KUNERT, R. **True boiling point extended curve of vacuum residue through molecular distillation.** Science and Technology. v. 21, n. 3-4, p. 265-274, 2006.

SZKLO; ALEXANDRE, S. **Fundamentos do refino do petróleo.** 1ª Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2ª edição, Petrobras, Rio de Janeiro, 2001.

UniSim® Design R430 – Honeywell Users Group, 2014.

VETERE, A. **New correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds.** The Chemical Engineering Journal. v. 17, p. 157-162, 1979.

WAUQUIER, J. P. **1 Pétrole brut Produits pétroliers Schémas de fabrication.** Le Raffinage du Pétrole. Éditions Technip, Paris, 1994.

XUBIN, Z.; CHUNJIAN, X.; MING, Z. **Modeling of falling film molecular distillator.** Separation Science and Technology. v. 40, p. 1371-1386, 2005.

ZUÑIGA L. L.; LIMA, N. M. N.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELLA, C. B.; MANCA, D.; MANENTI, F.; MEDINA, L. C. **Modeling and simulation of molecular distillation process for heavy petroleum fractions.** Chemical Engineering Transactions, Roma, v. 17, p.1639-1644, (Pôster apresentado no ICHEAP9, International Conference; 2009 maio 10-13; Roma) 2009a.

ZUÑIGA, L. L. **Modelagem e simulação do processo de destilação molecular e determinação experimental aplicado a resíduos pesados de petróleos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ZUÑIGA, L. L.; LIMA, N. M. N.; BATISTELLA, C. B.; WOLF, M. M. R.; MACIEL F. R.; MEDINA, L. **Correlação para prever as massas moleculares de cortes pesados de petróleo.** Revista Petro & Química, maio, p.67-72, 2008.

---

# Apêndice

---

## Apêndice

**Tabela A I: Dados de entrada para o Destilador Molecular estudado**

Parâmetro	Valor	Unidade
Área da superfície de evaporação	0,083	m <sup>2</sup>
Comprimento do evaporador	0,31	m
Distância entre as superfícies de evaporação e condensação	0,022	m
Pressão de vácuo	0,1	Pa
Pressão residual	101325	Pa
Raio interno do evaporador	0,042	m
Raio interno do condensador	0,02	m
Temperatura da parede do evaporador 260 °C	533,15	K
Temperatura de entrada	353,15	K
Taxa de alimentação típica	2,44·10 <sup>-03</sup>	kg/s
Const. dos gases (R <sub>g</sub> )	8314,46	J/kmol K
F	0,3226	
Ka	1,28387	
n	5	
β	0,03	m
f <sub>asc</sub> ·M	663,066	
Massa específica da mistura (ρ <sub>mis</sub> )	851,6	kg/m <sup>3</sup>
Aceleração gravitacional (g)	9,812	m <sup>2</sup> /s
Divisão do comprimento	100	
Divisão do raio	20	
Cond. Térmica da mistura a destilar	0,211739	W/m.K
Calor específico da mistura a destilar	1474,872	J/kg.K
Difusividade térmica de mistura a destilar	1,69·10 <sup>-07</sup>	m <sup>2</sup> /s
Temperatura max. De evaporação	623,15	K

Fonte: O autor

---

# **Anexo**

---

## Anexo

**Tabela A II: Parâmetros de contribuição de grupos para volume molar de líquidos saturados**

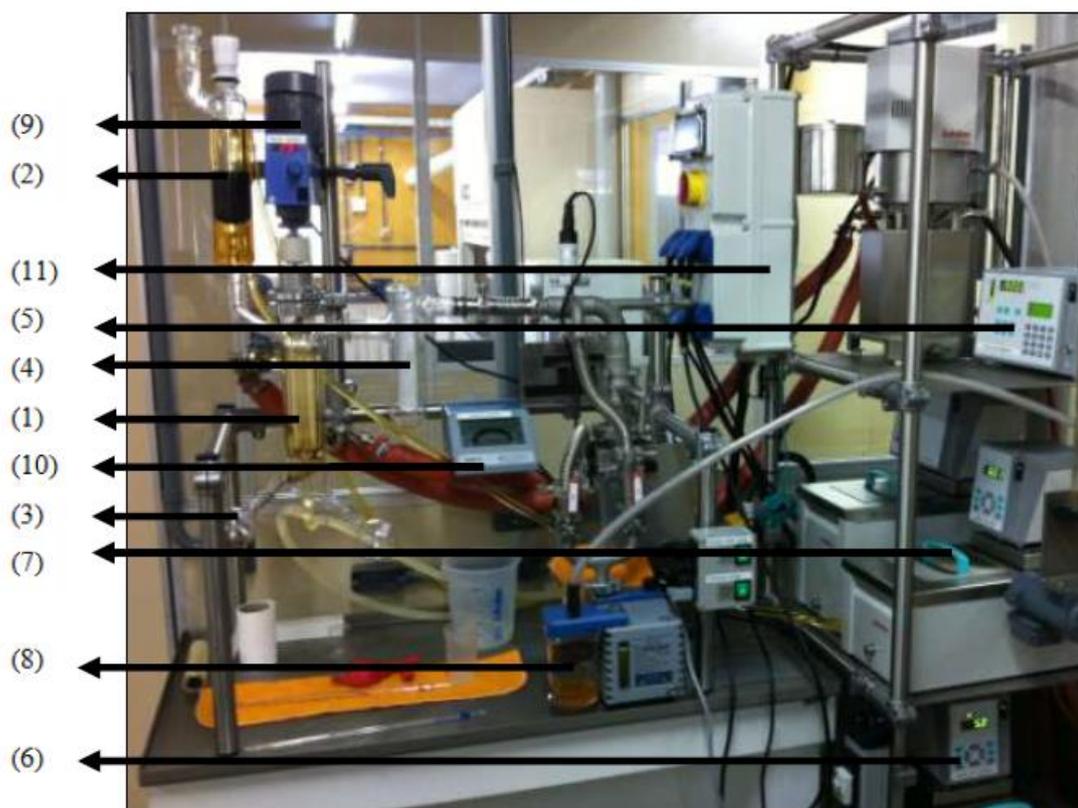
No.	Group	A, cm <sup>3</sup> /mol	10 <sup>3</sup> B, cm <sup>3</sup> /(mol K)	10 <sup>5</sup> C, cm <sup>3</sup> /(mol K <sup>2</sup> )
1	CH <sub>3</sub>	18.960	45.58	0
2	CH <sub>2</sub>	12.520	12.94	0
3	CH	6.297	-21.92	0
4	C	1.296	-59.66	0
5	ACH	10.090	17.37	0
6	ACCH <sub>3</sub>	23.580	24.43	0
7	ACCH <sub>2</sub>	18.160	-8.589	0
8	ACCH	8.925	-31.86	0
9	ACC	7.369	-83.60	0
10	CH <sub>2</sub> =	20.630	31.43	0
11	CH=	6.761	23.97	0
12	C=	-0.3971	-14.10	0
13	CH <sub>2</sub> OH	39.460	-110.60	23.31
14	CHOH	40.920	-193.20	32.21
15	ACOH	41.20	-164.20	22.78
16	CH <sub>3</sub> CO	42.180	-67.17	22.58
17	CH <sub>2</sub> CO	48.560	-170.40	32.15
18	CHCO	25.170	-185.60	28.59
19	CHOH	12.090	45.25	0
20	CH <sub>3</sub> COO	42.820	-20.50	16.42
21	CH <sub>2</sub> COO	49.730	-154.10	33.19
22	CHCOO	43.280	-168.70	33.25
23	COO	14.230	11.93	0
24	ACCOO	43.060	-147.20	20.93
25	CH <sub>3</sub> O	16.660	74.31	0
26	CH <sub>2</sub> O	14.410	28.54	0
27	CHOH	35.070	-199.70	40.93
28	COO	30.120	-247.30	40.69
29	CH <sub>2</sub> Cl	25.29	49.11	0
30	CHCl	17.40	27.24	0
31	CCl	37.62	-179.1	32.47
32	CHCl <sub>2</sub>	36.45	54.31	0
33	CCl <sub>3</sub>	48.74	65.53	0
34	ACCl	23.51	9.303	0
35	Si	86.71	-555.5	97.90
36	SiO	17.41	-22.18	0

Fonte: POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL (2004)

A Figura A I representa o destilador molecular de filme descendente KDL-1. A planta KDL-1 básica possui os seguintes itens:

1. Parte de destilação, evaporador com condensador interno, ambos encamisados,
2. Recipiente de alimentação com válvula dosadora;
3. Frascos de coleta de resíduo e destilado;
4. Armadilha para coleta dos compostos voláteis;
5. Unidade de aquecimento do evaporador;
6. Unidade de resfriamento do condensador;
7. Unidade de aquecimento do frasco de alimentação;
8. Conjunto de sistema de bombas de vácuo: bomba de difusão e bomba rotatória;
9. Sistema de agitação composta por um motor de agitação e palhetas rotativas;
10. Display de pressão;
11. Sistema de distribuição de energia

**Figura A I: Foto do destilador molecular de filme descendente KDL-1 (NUPEG/UFRN)**



Fonte: Lucena (2013)

Na Figura A II apresenta-se uma visão interna do destilador molecular KDL-1. Observa-se as palhetas do agitador, o evaporador e o condensador. Também, verifica-se detalhadamente os recipientes de coleta do resíduo e do destilado. O sistema de bombas é composto por uma bomba mecânica (rotatória) e uma bomba difusora, conforme descrição anterior (LUCENA, 2013).

**Figura A II: Foto do evaporador e condensador do KDL-1**



Fonte: Lucena (2013)