



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo de Metodologias para Conversão entre Curvas ASTM D-86 e TBP

Autor: Rochele Teribele Novakoski

Orientador: Paula Bettio Staudt

Coorientador: Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, dezembro de 2015

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Metodologias experimentais de análise	3
2.1.1 True Boiling Point (TBP)	3
2.1.2 ASTM D-86	3
2.1.3 ASTM D-2887	4
2.2 Importância e limitações dos métodos	5
2.3 Modelos para conversão de dados ASTM D-86 em TBP	5
2.3.1 Edmister-Pollock (1948)	5
2.3.2 Método de Riazzi-Daubert	7
2.3.3 Método de Daubert	8
2.3.4 Incertezas e erros associados aos métodos	10
2.4 Modelo de Distribuição Estatístico de Riazzi	11
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Origem dos dados experimentais utilizados	14
3.2 <i>Software</i> utilizado nas análises	14
3.3 Verificação da influência dos parâmetros no modelo de distribuição de Riazzi	14
3.4 Determinação dos valores de T_0 , A_T e B_T a partir dos dados experimentais	15
3.5 Modelos testados ao longo do trabalho	15
3.5.1 Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86	16
3.5.2 Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86	16
3.5.3 Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86	16
3.5.4 Não Linear: T_0 e A_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 e A_T da ASTM D-86	17
3.5.5 Abordagem alternativa para T_0	17
4 Resultados	19
4.1 Verificação do Modelo de Distribuição de Riazzi	19
4.2 Aproximação de T_0 pelo <i>Solver</i>	20
4.3 Verificação da influência de A_T , B_T e T_0	20
4.3.1 Influência de A_T no Modelo de Distribuição de Riazzi	21
4.3.2 Influência de B_T no Modelo de Distribuição de Riazzi	21

4.3.3	Influência de T_0 no Modelo de Distribuição de Riazzi	22
4.4	Verificação dos métodos propostos	23
4.4.1	Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86	23
4.4.2	Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86	24
4.4.3	Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86	25
4.4.4	Não Linear: T_0 e A_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 e A_T da ASTM D-86	27
4.4.5	Abordagem alternativa para T_0	30
5	Conclusões	32
5.1	Trabalhos Futuros	32
6	Referências	33
7	Apêndice – Curvas obtidas pelo modelo da seção 3.5.4	35

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Idanir e Tania, e ao meu irmão Emanuel por todo o apoio e incentivo dados ao longo de minha trajetória. Vocês são meus exemplos e é a vocês que devo quem sou.

Ao meu namorado, Iuri, pelo carinho, paciência, companheirismo e conselhos dados ao longo do período de graduação.

Aos professores Paula e Rafael, pela oportunidade, atenção e ensinamentos dados ao longo do trabalho.

A toda minha família, em especial aos meus tios Ildo e Miriam, por todo o apoio e carinho proporcionados ao longo de minha graduação.

A todas minhas amigas, em especial Analise e Natália, pelo carinho e conselhos proporcionados ao longo dos últimos anos.

À UFRGS e ao Departamento de Engenharia Química, pelo ensino de qualidade proporcionado durante minha graduação e pela oportunidade de ter convivido com professores e colegas maravilhosos.

Resumo

Hoje, visando o melhor aproveitamento da matéria-prima disponível e, conseqüentemente, o melhor retorno econômico, refinarias em todo mundo lançam mão de ferramentas que possibilitem o monitoramento e caracterização periódica dos óleos a serem processados. Existem inúmeras técnicas experimentais que permitem estas análises, sendo as principais: *True Boiling Point* (TBP), ASTM D-86 e ASTM D-2887 (*Simulated Distillation by Gas Chromatography* - SD). Destas, a que resulta em uma medida mais direta da composição é a análise TBP. Contudo, esta técnica requer um elevado tempo de análise (até 48 horas) e possui um alto custo associado, não sendo, desta forma, uma ferramenta viável para ser utilizada para monitoramento diário da qualidade tanto da matéria-prima quanto de produtos. A metodologia ASTM D-86, por sua vez, apresenta resultados em 45 minutos de análise, sendo mais simples e com baixo custo. Entretanto, a curva de destilação resultante apresenta uma faixa menor de temperaturas de ebulição do que é visto na realidade. Desta forma, para que possa ser utilizada como uma ferramenta de monitoramento diário, é necessário que sejam usadas equações de “correção”, ou seja, modelos matemáticos que permitam a conversão dos dados obtidos pela ASTM D-86 em TBP. Hoje, ainda existem incertezas acerca da assertividade de modelos propostos na literatura. Por isso, no presente trabalho foram estudados métodos alternativos que possibilitem esta conversão. Tomando como base o modelo de distribuição de Riazi, que descreve a curva de destilação obtida por qualquer método em função apenas de três parâmetros, foram propostas equações com base em dados experimentais encontrados na literatura para 33 petróleos nas quais os parâmetros da equação para a análise TBP são determinados como funções destes mesmos parâmetros, mas calculados a partir dos dados experimentais ASTM D-86. As curvas finais de destilação TBP aproximadas pelo modelo de conversão proposto foram comparadas tanto com valores experimentais quanto com a curva obtida por um dos modelos clássicos de conversão publicados na literatura (Riazi-Daubert) sendo que o método proposto apresentou uma aproximação melhor do que este. Contudo, para validação completa do novo método, mais análises são necessárias. Entre elas: expansão e aplicação do modelo a novos conjuntos de dados e utilização de um modelo de distribuição que caracterize a gravidade específica em função da fração de óleo destilada.

Palavras-chave: Conversão, TBP, ASTM D-86.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Consumo final observado no ano de 2014 (a) por fonte de energia e (b) consumo de petróleo e seus derivados em 2014 separado por setor.....	1
Figura 1.2: Gráfico mostrando as diferenças existentes entre as curvas de destilação obtidas pelos métodos <i>True Boiling Point</i> (TBP), ASTM D-86 e ASTM D-2887 (SD – <i>Simulated Distillation by Gas Chromatography</i>).	2
Figura 2.1: Gráfico exemplificando a definição de ponto de corte.....	6
Figura 2.2: Gráfico desenvolvido por Edmister e Pollock para conversão entre técnicas. ...	7
Figura 2.3: Formato da curva de destilação obedecido pelos óleos e representado pelo modelo estatístico de Riazi.....	12
Figura 4.1: Representação dos dados TBP na forma linearizada para o petróleo Tunesian. Dados experimentais de NEDELICHEV et al. (2011).	19
Figura 4.2: Comparação entre dados experimentais (pontos em azul) e curvas calculadas a partir de A_T e B_T determinados pelos dados experimentais (curva vermelha) para as técnicas (a) TBP e (b) ASTM D-86 com dados do petróleo Tunesian. Dados experimentais de NEDELICHEV et al. (2011).	20
Figura 4.3: Curvas de destilação TBP simuladas para o óleo Iraqui, na qual foram mantidos constantes os valores de T_0 e B_T e variou-se o valor de A_T . A curva azul é a que resulta do maior valor do parâmetro enquanto que a verde se relaciona com um A_T igual a 1, o menor valor.	21
Figura 4.4: Curvas de destilação TBP simuladas para o óleo Iraqui, na qual foram mantidos constantes os valores de T_0 e A_T e variou-se o valor de B_T	22
Figura 4.5: Curvas de destilação TBP simuladas para o óleo Iraqui, na qual foram mantidos constantes os valores de B_T e A_T e variou-se o valor de T_0	22
Figura 4.6: Gráficos representando a dispersão dos dados calculados pelas equações (a) 3.1, (b) 3.2 e (c) 3.3 em torno da diagonal.	23
Figura 4.7: Gráficos representando o quão próximos se encontram os valores calculados pelo modelo de (a) $T_{0,TBP}$, (b) $A_{T,TBP}$ e (c) $B_{T,TBP}$ dos valores experimentais.....	24
Figura 4.8: Comparação entre o modelo não-linear proposto, o modelo de Riazi-Daubert e os dados experimentais para os óleos (a) Tunesian e (b) Tuapse.....	25
Figura 4.9: Gráfico comparativo entre valores calculados e experimentais do parâmetro T_0	26
Figura 4.10: Gráficos comparativos entre valores calculados e experimentais dos parâmetros (a) A_T e (b) B_T	26
Figura 4.11: Comparação entre o modelo proposto, Riazi-Daubert e dados experimentais para os óleos (a) Tunesian e (b) Tuapse.	26
Figura 4.12: Comparação entre os valores experimentais e calculados de (a) T_0 e (b) A_T para todos os óleos.....	28
Figura 4.13: Comparação entre as curvas do modelo proposto, o modelo de Riazi-Daubert e dados experimentais para o petróleo Tunesian.....	28
Figura 4.14: Comparação entre as curvas do modelo proposto, o modelo de Riazi-Daubert e dados experimentais para o petróleo Tuapse.....	29

Figura 4.15: Comparação entre as curvas do modelo proposto, o modelo de Riazi-Daubert e dados experimentais para o petróleo Buzachinmski.	29
Figura 4.16: Dispersão encontrada em torno da diagonal para $T_{0,TBP}$ calculada a partir da equação alternativa.	31

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Tabela contendo os valores de temperatura obtidos pela ASTM D-86 e os valores da diferença e temperatura TBP obtidos pelo método de Edmister.	6
Tabela 2.2: Coeficientes utilizados no modelo de conversão de Riazi-Daubert.	8
Tabela 2.3: Coeficientes utilizados no modelo de conversão proposto por Daubert.....	9
Tabela 2.4: Tabela mostrando a diferença média absoluta encontrada por Daubert entre os valores de temperatura TBP obtidas por seu método e as encontradas experimentalmente.	10
Tabela 4.1: Resultados obtidos após uso do <i>Solver</i> para estimar T_0	20
Tabela 4.2: Resumo dos valores dos parâmetros utilizados nos testes.....	21
Tabela 4.3: Coeficientes encontrados para as equações 3.1, 3.2 e 3.3.	23
Tabela 4.4: Coeficientes encontrados para o modelo não-linear.	24
Tabela 4.5: Relação dos coeficientes encontrados para o novo modelo proposto.	25
Tabela 4.6: Coeficientes das equações de conversão para T_0 e A_T	27
Tabela 4.7: Diferenças encontradas entre as temperaturas experimentais e aproximadas pelos dois modelos para o petróleo Tuapse (valores absolutos).....	29
Tabela 4.8: Diferenças encontradas entre as temperaturas experimentais e aproximadas pelos dois modelos para o petróleo Buzachinmski (valores absolutos).	30
Tabela 4.9: Diferenças médias encontradas entre as temperaturas experimentais e aproximadas pelos dois modelos para os óleos analisados (valores absolutos).	30

Lista de Símbolos

i – percentual volumétrico ou mássico vaporizado acumulado – ponto de corte

$T_{i,desejada}$ – temperatura de ebulição determinada em função de dados experimentais, K

$T_{i,disponível}$ – temperatura de ebulição experimental usada como base para conversão, K

a' – parâmetro associado ao método de conversão de Riaz-Daubert

b' – parâmetro associado ao método de conversão de Riaz-Daubert

c' – parâmetro associado ao método de conversão de Riaz-Daubert

SG – gravidade específica

T_{TBP} – temperatura obtida ou associada ao método TBP, K

T_{D86} – temperatura obtida ou associada ao método ASTM D-86, K

$T_{TBP,50}$ – temperatura aproximada para o método TBP associada à 50 % de vaporização, K

$T_{D86,50}$ – temperatura experimental medida pelo método ASTM D-86 associada à 50 % de vaporização, K

Δ_{TBPi} – valor do acréscimo de temperatura que deve ser somado ou subtraído da $T_{TBP,50}$ associado a cada ponto de corte, K

Δ_{D86i} – valor do acréscimo de temperatura que deve ser somado ou subtraído da $T_{D86,50}$ associado a cada ponto de corte i , K

A', B' – parâmetros do modelo de conversão de Daubert associados a cada ponto de corte i

$T_{TBP,0}$ – temperatura de ebulição TBP para 0 % vaporizado, K

$T_{TBP,10}$ – temperatura de ebulição TBP para 10 % vaporizado, K

$T_{TBP,30}$ – temperatura de ebulição TBP para 30 % vaporizado, K

$T_{TBP,70}$ – temperatura de ebulição TBP para 70 % vaporizado, K

$T_{TBP,90}$ – temperatura de ebulição TBP para 90 % vaporizado, K

$T_{TBP,100}$ – temperatura de ebulição TBP para 100 % vaporizado, K

Δ_{TBP1} – acréscimo associado ao ponto de corte 1 para TBP, K

Δ_{TBP2} – acréscimo associado ao ponto de corte 2 para TBP, K

Δ_{TBP3} – acréscimo associado ao ponto de corte 3 para TBP, K

Δ_{TBP4} – acréscimo associado ao ponto de corte 4 para TBP, K

Δ_{TBP5} – acréscimo associado ao ponto de corte 5 para TBP, K

Δ_{TBP6} – acréscimo associado ao ponto de corte 6 para TBP, K

P^* - número adimensional – associado a temperatura, massa molar ou gravidade específica

P – variável dependente do modelo de distribuição de Riazi

P_0 – variável associada ao início da análise

A, B – parâmetros da equação específicos para cada propriedade analisada

x^* - fração acumulada não vaporizada

x – fração acumulada vaporizada

T_i – temperatura de ebulição associada a cada fração vaporizada i , K

T_0 – temperatura de ebulição associada ao início da análise, K

A_T, B_T – parâmetros do modelo de distribuição de Riazi associados a temperatura

x_i – fração vaporizada associada a cada ponto de corte

Y – variável dependente da equação de Riazi linearizada

X – variável independente da equação de Riazi linearizada

C_1 – coeficiente linear da equação de Riazi linearizada

C_2 – coeficiente angular da equação de Riazi linearizada

$T_{0,TBP}$ – temperatura de ebulição inicial para o método TBP, K

$A_{T,TBP}$ e $B_{T,TBP}$ – coeficientes da equação de Riazi associados à temperatura de ebulição para o método TBP

$T_{0,D86}$ – temperatura de ebulição inicial para o método ASTM D-86, K

$A_{T,D86}$ e $B_{T,D86}$ – coeficientes da equação de Riazi associados à temperatura de ebulição para o método ASTM D-86

$a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7, a_8$ – parâmetros das equações dos modelos propostos

b – termo independente das equações dos modelos propostos

Lista de Abreviaturas e Siglas

TBP – *True Boiling Point*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

SD – *Simulated Distillation by Gas Chromatography*

SG – *Specific Gravity*

IBP – *Initial Boiling Point*

FBP – *Final Boiling Point*

1 Introdução

A caracterização dos diferentes tipos de petróleo processados em uma petroquímica é de vital importância para a obtenção de um melhor retorno econômico. Isto ocorre pois a qualidade do óleo a ser processado irá determinar que produtos (ou frações) serão obtidas em maior ou menor quantidade. Além disso, o projeto do equipamento a ser utilizado para o fracionamento e extração da matéria-prima e a determinação das condições ideais de operação são diretamente dependentes das características da mesma, sendo que o conhecimento destas permite uma maior eficiência no processamento.

No Brasil, o petróleo e seus derivados ainda figuram como principal fonte de energia no País (Figura 1.1-a), sendo os setores de transporte e industrial os maiores consumidores destes (Figura 1.1-b) (EPE, 2015). Por ser uma fonte energética tão comum hoje, poucos se perguntam sobre sua origem. Sabe-se que o nascimento da indústria do petróleo deu-se na Pensilvânia Ocidental na segunda metade do século XIX (GUTHRIE, 1960). A disseminação do uso de combustíveis fósseis ocorreu ao longo do século XX devido ao desenvolvimento de mecanismos para combustão interna. O avanço desta tecnologia influenciou diretamente no surgimento e expansão de técnicas de refino do óleo cru (JONES e PUJADO, 2006).

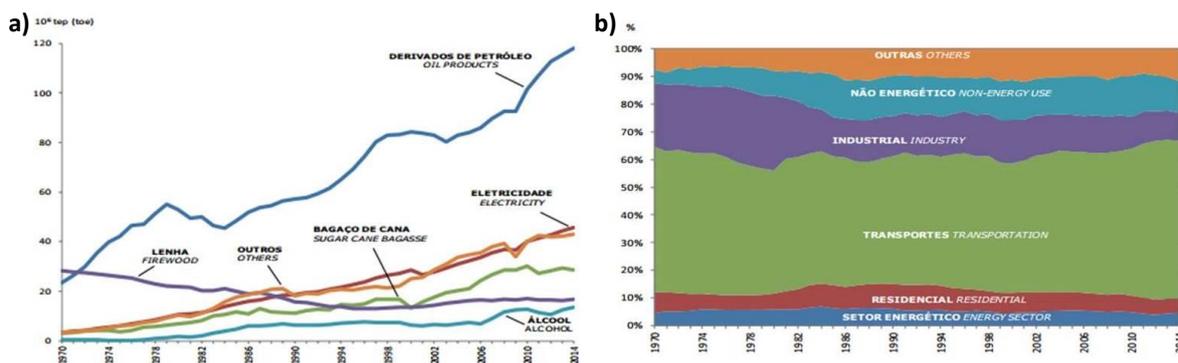


Figura 1.1: Consumo final observado no ano de 2014 (a) por fonte de energia e (b) consumo de petróleo e seus derivados em 2014 separado por setor.

Fonte: Adaptado de EPE, 2015.

O petróleo é composto por uma mistura de hidrocarbonetos dos mais diversos tamanhos, desde apenas um (metano) até mais de 300 átomos de carbono. Além destes, há sempre a presença de algumas impurezas como compostos com enxofre, nitrogênio e metais (JONES e PUJADO, 2006; CARREÓN-CALDERÓN et al., 2012). Desta forma, o petróleo não possui um valor único que caracterize suas propriedades físico-químicas (diferentemente de substâncias puras). No caso destes óleos, os valores de suas principais propriedades como temperatura de ebulição, peso específico, massa molar e outras são representadas, normalmente, por curvas dependentes da fração do óleo vaporizada (RIAZI, 2005).

No caso da temperatura de ebulição, a curva que representa o óleo em questão varia da temperatura de ebulição do composto mais leve presente na mistura (conhecida como IBP – *Initial Boiling Point*) até a temperatura do composto menos volátil (também chamada FBP – *Final Boiling Point*). As temperaturas intermediárias são associadas a fração da mistura que foi evaporada até aquele ponto (por exemplo: $T_{50\%}$ corresponde à

temperatura observada no momento em que 50 % da amostra do óleo foi evaporada) (RIAZI e DAUBERT, 1986; RIAZI, 2005).

No caso de refinarias, conhecer a curva de ebulição do petróleo (ou da fração a ser processada) é de extrema importância. É esta curva que fornece a informação suficiente para determinação do ponto de operação ideal da unidade de destilação visando o maior rendimento possível nos produtos com maior retorno econômico (NEDELICHEV et al., 2011; PLAZAS TOVAR et al., 2012).

Ao longo dos anos várias metodologias de análise capazes de fornecer esta curva foram desenvolvidas. As mais conhecidas e utilizadas no dia-a-dia das refinarias são: *True Boiling Point* (TBP), ASTM D-86 e ASTM D-2887 (MENDEZ; et al., 2007; NEDELICHEV et al., 2011; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014).

Cada uma destas técnicas possui características específicas, sendo que a TBP é conhecida por ser a que apresenta uma inferência mais próxima da mistura. Contudo, é um método caro e que requer um tempo de análise elevado. As outras duas técnicas ASTM são mais práticas para o uso como uma ferramenta de monitoramento diário pois são mais rápidas e possuem um custo menor. Neste contexto, o método ASTM D-86 seria o que mais se enquadraria nestas características dado sua simplicidade. Contudo, ambas apresentam um desvio com relação à realidade (TBP) conforme mostra a Figura 1.2. Por isso, técnicas de conversão entre métodos experimentais são necessárias. Na literatura é possível encontrar algumas destas, sendo as principais: Edmister-Pollock (EDMISTER e POLLOCK, 1948), Riazi-Daubert (RIAZI e DAUBERT, 1986) e Daubert (DAUBERT, 1994). Entretanto, ainda existe uma incerteza sobre a assertividade destas técnicas de conversão. Por isso, neste trabalho será feito um estudo com relação a estas incertezas e se tentará uma proposta de melhoria a conversão entre ASTM D-86 e TBP.

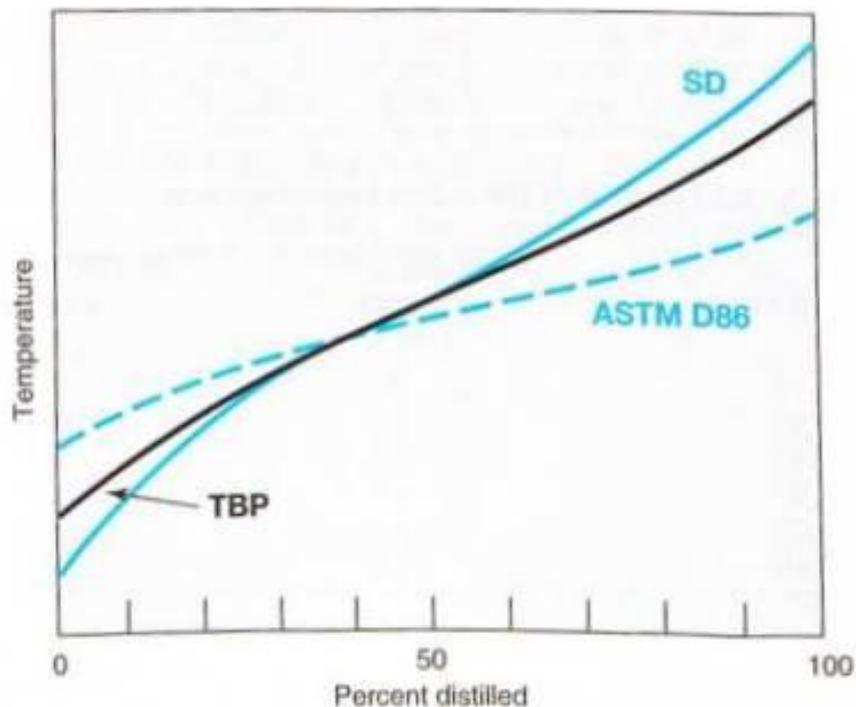


Figura 1.2: Gráfico mostrando as diferenças existentes entre as curvas de destilação obtidas pelos métodos *True Boiling Point* (TBP), ASTM D-86 e ASTM D-2887 (SD – *Simulated Distillation by Gas Chromatography*).

Fonte: adaptada de DAUBERT, 1994.

2 Revisão Bibliográfica

De forma a obter o maior retorno econômico possível a partir de uma determinada matéria-prima em uma refinaria, a mesma deve ser caracterizada para que as condições de operação proporcionem a melhor extração possível. Existem diversas metodologias de análise, sendo que cada uma possui sua particularidade. As principais são: *True Boiling Point* (TBP), ASTM D-86 e ASTM D-2887 (NEDELICHEV et al., 2011; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014).

2.1 Metodologias experimentais de análise

2.1.1 *True Boiling Point* (TBP)

A análise conhecida como *True Boiling Point* (TBP) é a que fornece os dados mais importantes para modelagem de colunas de destilação de refinarias. Isto ocorre pois os resultados de separação obtidos no experimento se aproximam muito de uma separação completa (NEDELICHEV et al., 2011), ou seja, a curva consiste em uma representação dos pontos de ebulição dos compostos praticamente puros (JONES e PUJADO, 2006), dando uma melhor medida da “composição” da mistura. Originalmente, o experimento consistia em uma coluna de destilação com alta taxa de refluxo (normalmente 5:1) na qual eram utilizados de 15 a 100 pratos teóricos de forma a obter a melhor separação possível entre os componentes do óleo (RIAZI, 2005; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014). Hoje, esta curva também pode ser obtida indiretamente através de técnicas de espectrometria de massa (JONES e PUJADO, 2006).

As principais desvantagens deste método são o elevado tempo necessário para finalizar a análise (aproximadamente 48 horas) e o custo. Estes fatores dificultam a utilização do método TBP como uma ferramenta para acompanhamento diário da qualidade do óleo a ser processado e dos produtos que estão sendo gerados (RIAZI, 2005; NEDELICHEV et al., 2011; STRATIEV et al., 2014).

2.1.2 ASTM D-86

A análise ASTM D-86 é conhecida por ser um dos métodos de análise mais simples e antigos que se conhece. O procedimento consiste em uma unidade de destilação atmosférica em escala laboratorial que utiliza 100 mL de amostra. Nesta, a amostra líquida é levada a ebulição enquanto que os vapores produzidos são condensados. Conforme a destilação vai acontecendo, as temperaturas do vapor são anotadas e graficadas em função da recuperação de destilado (JONES e PUJADO, 2006). O ensaio pode ser realizado em até 45 minutos e seu resultado é apresentado em uma curva de temperatura *versus* fração vaporizada (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 2005; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014).

Contudo, devido à natureza de sua análise, o método não é indicado para óleos que possuam gases muito leves ou compostos mais pesados por possuir limitação de temperatura máxima de operação, em geral 250 °C (RIAZI, 2005; SATYRO e YARRANTON, 2009). De acordo com a literatura, as temperaturas correspondentes ao ponto inicial de ebulição e 100 % de vaporização são considerados os menos confiáveis da análise (JONES e PUJADO, 2006; RIAZI, 2005). Como neste tipo de análise usa-se apenas um estágio de equilíbrio sem refluxo, não se tem uma boa separação dos componentes do óleo, o que faz com que o IBP seja maior e o FBP seja menor do que o que seria encontrado em uma análise TBP (JONES e PUJADO, 2006). No caso de óleos mais pesados, por exemplo,

valores de temperatura acima de 70 % de vaporização não são reportados devido às incertezas acerca das mesmas, uma vez que pode ter-se a quebra, ou seja, craqueamento dos constituintes mais pesados, resultando em temperaturas que não representam o valor que o composto puro teria (RIAZI, 2005).

Este método apresenta diversas vantagens, sendo as principais: a simplicidade da análise, o menor custo envolvido e o tempo requerido para finalizá-la (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 2005). Entretanto, a grande desvantagem do mesmo é que os resultados obtidos não representam os valores reais de temperatura de ebulição, conforme apresentado na Figura 1.2. Por isso, é necessário utilizar uma equação que permita a correção destes valores, transformando-os em TBP (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 2005; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014).

2.1.3 ASTM D-2887

Outro método que pode ser utilizado para determinar a curva de destilação é o descrito pela ASTM D-2887 (*Simulated Distillation by Gas Chromatography*). Este consiste em uma cromatografia gasosa (GC) baseada na volatilidade dos compostos presentes na mistura, na qual um conjunto de alcanos normais de pontos de ebulição conhecidos são utilizados para calibrar o equipamento. O método pode ser utilizado para frações de petróleo com uma pressão de vapor baixa o suficiente para que seja possível a coleta das amostras destes em temperatura ambiente (frações mais leves), um valor de FBP inferior à 538 °C e uma faixa de temperaturas de ebulição superior à 55 °C (RIAZI, 2005). A curva de destilação simulada (SD) do óleo desejado é obtida tendo como base a relação existente entre o tempo de retenção e a temperatura de ebulição (STRATIEV et al., 2014). Por ser uma cromatografia gasosa, os resultados são mostrados normalmente em base mássica e não volumétrica, que é a mais comum para o teste original (SATYRO e YARRANTON, 2009). Quando comparada com a curva de ebulição obtida pela ASTM D-86, percebe-se que a gerada pelo método SD apresenta um valor de IBP inferior e de FBP superior àquela (RIAZI, 2005).

Este método resulta em uma faixa de destilação próxima mas não igual a encontrada pelo experimento TBP. Desta forma, em geral considera-se que a técnica experimental baseada em cromatografia gasosa não pode ser tomada como equivalente à TBP e, por ter uma tendência considerada mais parafínica, assume-se que existem incertezas associadas aos resultados gerados a partir de uma amostra com alto teor de compostos aromáticos (STRATIEV et al., 2014). Em 1994 Daubert propôs uma equação que possibilita a conversão dos valores encontrados pela ASTM D-2887 em TBP. Contudo, existem algumas incertezas com relação a esta equação, sendo que alguns autores indicam a necessidade de comprovação do método (STRATIEV et al., 2014). Em 2014 Stratiev e sua equipe analisaram e compararam os resultados obtidos por meio da ASTM D-2887 quando aplicada a diversas frações de petróleo (desde mais parafínicas até amostras com alto teor de compostos aromáticos) com as curvas TBP geradas para as mesmas frações, tendo encontrado valores pequenos de desvios absolutos. Contudo, apesar dos fatores citados e de ser considerado um método relativamente simples e seguro, ainda é necessário que as curvas de destilação obtidas pela ASTM D-2887 sejam analisadas com mais detalhes, de forma a verificar sua relação com a curva obtida pela TBP.

2.2 Importância e limitações dos métodos

Devido à alta rotatividade de matérias-primas em refinarias é importante que se tenha uma metodologia que permita a identificação da qualidade desta como uma rotina diária. Para ser viável, esta ferramenta deve apresentar resultados que estejam de acordo com a realidade, deve possuir um custo baixo e ser de rápida execução (NEDELICHEV et al., 2011; STRATIEV et al., 2010).

O método que apresenta os resultados mais próximos da realidade devido à melhor separação das substâncias, é o *True Boiling Point*. Contudo, este experimento é o que possui o maior tempo de execução e o maior custo associado, não sendo considerado como uma ferramenta de monitoramento diário de qualidade para óleos (NEDELICHEV et al., 2011; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014, 2010).

Neste contexto, os métodos ASTM D-86 e ASTM D-2887 surgem como alternativas devido à suas características: são mais simples, apresentam resultados em um menor tempo de análise (com relação à D-86, o experimento dura em média 45 minutos (NEDELICHEV et al., 2011)) e possuem um menor custo associado. Contudo, apesar de boas aproximações, ambos apresentam resultados deslocados com relação à TBP, conforme mostra a Figura 1.2 (DAUBERT, 1994; NEDELICHEV et al., 2011; SATYRO e YARRANTON, 2009; STRATIEV et al., 2014, 2010). Apesar do método SD gerar uma curva próxima dos valores obtidos pela TBP, ainda existem incertezas associadas ao método e aos resultados que devem ser investigadas mais detalhadamente.

A alternativa encontrada para combinar as qualidades dos métodos mais simples com os resultados mais próximos do real foi desenvolver equações que permitam a conversão (ou correção) dos resultados obtidos por técnicas experimentais como a D-86 e D-2887 para TBP. Diversos estudos nesta linha podem ser encontrados na literatura (DAUBERT, 1994; EDMISTER e POLLOCK, 1948; GEDDES, 1941; NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI e DAUBERT, 1986; STRATIEV et al., 2014). O primeiro a ter sido incluído no API Data Book foi o método gráfico desenvolvido por Edmister e Pollock (EDMISTER e POLLOCK, 1948). Ao longo dos anos, diversas outras metodologias surgiram, sendo os métodos de Riazi-Daubert (RIAZI e DAUBERT, 1986) e Daubert (DAUBERT, 1994) os principais.

2.3 Modelos para conversão de dados ASTM D-86 em TBP

2.3.1 Edmister-Pollock (1948)

O método Edmister-Pollock foi um dos primeiros métodos a ser incorporado no API Data Book (EDMISTER e POLLOCK, 1948; RIAZI, 2005). É um método gráfico desenvolvido pelos pesquisadores Edmister e Pollock em 1948 a partir do qual a curva TBP é obtida basicamente por meio da determinação gráfica das diferenças existentes entre as temperaturas TBP e ASTM D-86 associadas à 50 % de vaporização e diferentes pontos de corte (NEDELICHEV et al., 2011). Ponto de corte é definido como a temperatura que representa os limites (superior e inferior) para que uma fração seja produzida, conforme mostra a Figura 2.1. Neste caso, por exemplo, a fração que possui um limite superior de ponto de corte de 100 °C, será produzida com um rendimento de 20 % de todo o óleo processado. Para a fração adjacente, o rendimento será de 10 % (JONES e PUJADO, 2006).

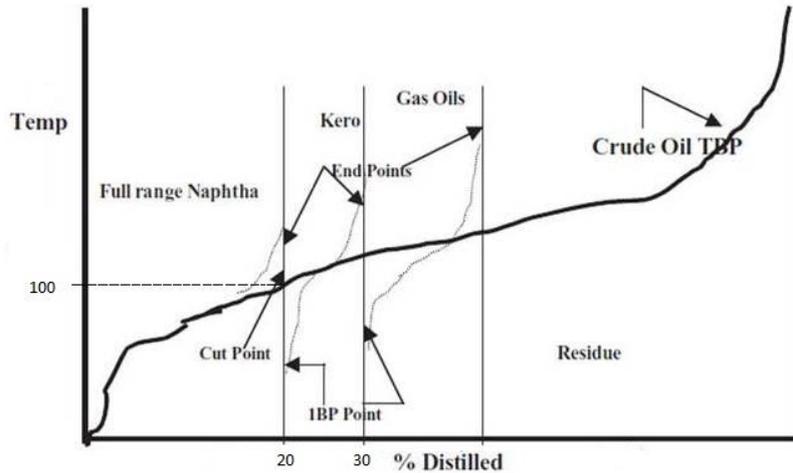


Figura 2.1: Gráfico exemplificando a definição de ponto de corte.
Fonte: adaptado de JONES e PUJADO, 2006.

O processo de conversão consiste em algumas etapas. Inicialmente, é feita a aproximação da temperatura TBP correspondente à 50 % de vaporização em função da temperatura correspondente à mesma fração mas obtida pelo método ASTM D-86. Por meio do gráfico apresentado na Figura 2.2 determina-se qual o valor da diferença de temperatura entre o valor que se teria caso o experimento tivesse sido conduzido pela técnica TBP e o que foi medido experimentalmente pelo método ASTM D-86 (JONES e PUJADO, 2006; NEDELICHEV et al., 2011).

A mesma figura é utilizada para determinar a diferença de temperatura TBP para pontos de corte específicos. Esta diferença é uma função do delta obtido para os mesmos pontos de corte no experimento ASTM D-86. Desta forma, por meio do gráfico são obtidas as diferenças para as frações volumétricas correspondentes à: 0 – 10 %, 10 – 30 %, 30 – 50 %, 50 – 70 %, 70 – 90 % e 90 – 100 %. Partindo do valor de $T_{50\%}$ obtido inicialmente e usando os valores das diferenças determinadas pela Figura 2.2, as temperaturas associadas a vaporização de 0, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 90 % e 100 % são obtidas e assim a curva TBP é traçada (JONES e PUJADO, 2006; NEDELICHEV et al., 2011). A Tabela 2.1 é um exemplo de resultado obtido por esta técnica de conversão.

Tabela 2.1: Tabela contendo os valores de temperatura obtidos pela ASTM D-86 e os valores da diferença e temperatura TBP obtidos pelo método de Edmister.

Fonte: adaptada de JONES e PUJADO, 2006.

	ASTM D-86 (°F)	TBP $\Delta^{\circ}F$	TBP (°F)
IBP	424	61	361
10 % vol	453	52	423
30 % vol	484	52	475
50 % vol	502		507
70 % vol	504	31	538
90 % vol	536	41	579
FBP	570	40	619

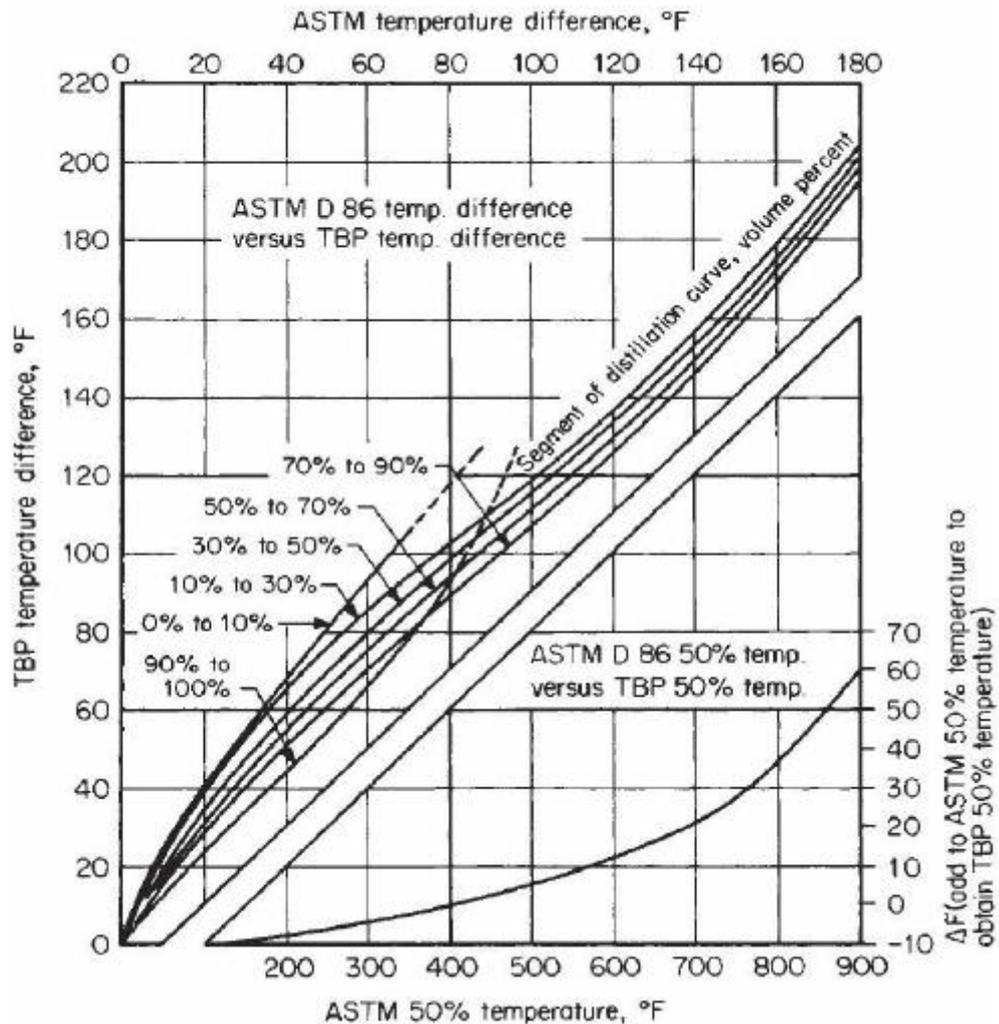


Figura 2.2: Gráfico desenvolvido por Edmister e Pollock para conversão entre técnicas.
Fonte: adaptado de NEDELICHEV et al., 2011.

2.3.2 Método de Riazi-Daubert

Desenvolvido nos anos de 1986 por Mohammad Riazi e Thomas Daubert (RIAZI e DAUBERT, 1986; RIAZI, 2005), o método de Riazi-Daubert se baseia em uma equação geral não linear que pode ser utilizada para conversão de diversos métodos (por exemplo ASTM D-86 ou SD) em TBP. Nesta equação, a temperatura associada ao método desejado é função da temperatura disponível (para um mesmo percentual volumétrico vaporizado) e da gravidade específica (SG) de acordo com:

$$T_{i,desejada} = a' \left(T_{i,disponível} \right)^{b'} SG^{c'} \quad (2.1)$$

onde i corresponde ao percentual volumétrico para o qual se deseja fazer a conversão de temperaturas, a' , b' e c' são parâmetros específicos para cada conversão entre métodos desejada. $T_{i,desejada}$ e $T_{i,disponível}$ são as temperaturas em Kelvin que se deseja obter e que foi obtida experimentalmente, respectivamente, para um determinado percentual volumétrico destilado e SG corresponde à gravidade específica da fração à 15,5 °C (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 2005).

Para o caso específico da conversão entre ASTM D-86 e TBP, o parâmetro c' é igual a zero, o que reduz a equação a:

$$T_{TBP} = a'(T_{D86})^{b'} \quad (2.2)$$

Como no caso da equação geral, a' e b' são parâmetros específicos para conversão entre estes dois métodos e as temperaturas (em Kelvin) estão associadas a um mesmo percentual volumétrico destilado (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 2005).

Para cada ponto de corte da curva de destilação existem valores de a' e b' associados. Estes foram obtidos por meio de dados experimentais por Riazi e Daubert e encontram-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Coeficientes utilizados no modelo de conversão de Riazi-Daubert.

Fonte: adaptado de RIAZI, 2005.

<i>% Volumétrico</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>
0	0,9177	1,0019
10	0,5564	1,0900
30	0,7617	1,0425
50	0,9013	1,0176
70	0,8821	1,0226
90	0,9552	1,0110
95	0,8177	1,0355

2.3.3 Método de Daubert

Em 1994, Daubert publicou outro estudo no qual apresentava o resultado de uma nova metodologia para conversão dos dados D-86 em TBP tendo utilizado em sua análise dados experimentais provenientes da literatura (DAUBERT, 1994). Para determinação de quais deveriam ser as equações utilizadas, o pesquisador considerou que dois critérios deveriam ser respeitados:

1. As curvas correspondentes a cada método deveriam ter um formato específico, apresentado na Figura 1.2. Nesta análise o autor pontuou que para pequenas frações destiladas, os valores de temperatura correspondentes à ASTM D-86 devem ser superiores à TBP enquanto que para frações maiores do que 50 % a situação se inverte.
2. Todas as curvas de ebulição geradas por diferentes métodos possuem um ponto em comum. Após análises gráficas, determinou-se que este ponto é o que corresponde à 50 % de vaporização.

A partir destes critérios, definiu-se que as equações de conversão de temperatura associadas aos valores específicos de fração vaporizada deveriam partir deste ponto de encontro: 50 % destilado. A partir deste valor base, as outras temperaturas da curva TBP são obtidas por meio da soma ou subtração de incrementos associados a cada ponto de corte (DAUBERT, 1994).

Após análises envolvendo a igualdade entre as $T_{50\%}$ associadas aos métodos D-86 e TBP, testes de relações lineares, quadráticas, cúbicas e exponenciais, o autor chegou ao formato final para a equação que relaciona estas temperaturas. A mesma é dada por:

$$T_{TBP,50} = 0,87180(T_{D86,50})^{1,0258} \quad (2.3)$$

sendo que $T_{TBP,50}$ corresponde à temperatura aproximada para TBP a 50% de vaporização e $T_{D86,50}$ é a temperatura para 50 % de volume destilado medida experimentalmente pela ASTM D-86.

Conforme dito, as demais temperaturas são funções de incrementos associados à $T_{50\%}$. Desta forma, as mesmas são encontradas pela soma ou subtração destes a temperatura de 50 %. Os mesmos são dados por:

$$\Delta_{TBP_i} = A'(\Delta_{D86_i})^{B'} \quad (2.4)$$

sendo i o número correspondente ao ponto de corte desejado, A' e B' parâmetros associados a cada ponto de corte e Δ_{TBP} e Δ_{D86} os valores dos incrementos. Todas as temperaturas neste método são dadas em Fahrenheit.

Para cada ponto de corte é associada uma equação:

$$T_{TBP,0} = T_{TBP,50} - \Delta_{TBP_4} - \Delta_{TBP_5} - \Delta_{TBP_6} \quad (2.5)$$

$$T_{TBP,10} = T_{TBP,50} - \Delta_{TBP_4} - \Delta_{TBP_5} \quad (2.6)$$

$$T_{TBP,30} = T_{TBP,50} - \Delta_{TBP_4} \quad (2.7)$$

$$T_{TBP,70} = T_{TBP,50} + \Delta_{TBP_3} \quad (2.8)$$

$$T_{TBP,90} = T_{TBP,50} + \Delta_{TBP_3} + \Delta_{TBP_2} \quad (2.9)$$

$$T_{TBP,100} = T_{TBP,50} + \Delta_{TBP_3} + \Delta_{TBP_2} + \Delta_{TBP_1} \quad (2.10)$$

Os valores de A' e B' para cada ponto de corte encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Coeficientes utilizados no modelo de conversão proposto por Daubert.

Fonte: adaptado de DAUBERT, 1994.

<i>i</i>	<i>Ponto de corte</i>	<i>A'</i>	<i>B'</i>
1	100 % a 90 %	0,11798	1,6606
2	90 % a 70 %	3,0419	0,75497
3	70 % a 50 %	2,5282	0,82002
4	50 % a 30 %	3,0305	0,80076
5	30 % a 10 %	4,9004	0,71644
6	10 % a 0 %	7,4012	0,60244

2.3.4 Incertezas e erros associados aos métodos

Embora os métodos citados sejam bons, todos apresentam erros e incertezas associados. De acordo com Riazi (2005), o método desenvolvido por Edmister-Pollock apresenta um desvio absoluto médio (diferença entre a temperatura TBP obtida experimentalmente e por meio da utilização do método de conversão) de 7 °C enquanto que o método desenvolvido por Riazi e Daubert apresenta um desvio de 5 °C. Com relação ao método desenvolvido por Daubert em 1994, o desvio médio encontrado para a aproximação da temperatura de 50 % de vaporização fica próximo de 4,7 °C, conforme mostra a Tabela 2.4 Os resultados obtidos para temperaturas associadas a 30 %, 50 % e 70 % de vaporização são consideradas os mais confiáveis, uma vez que possuem os menores desvios com relação à temperatura experimental (DAUBERT, 1994; RIAZI, 2005). Além disso, outra deficiência apresentada por todos os métodos descritos é o fato de serem dependentes, exclusivamente, de relações empíricas.

Tabela 2.4: Tabela mostrando a diferença média absoluta encontrada por Daubert entre os valores de temperatura TBP obtidas por seu método e as encontradas experimentalmente.

Fonte: adaptado de DAUBERT, 1994.

<i>% Volumétrico Destilado</i>	Δ (médio °F) ($TBP_{convers\tilde{a}o} - TBP_{experimental}$)
0	21,9
10	9,0
30	5,7
50	4,7
70	5,6
90	7,1
100	4,2

Em um trabalho recente, Nedelchev et al. (2011) estudaram a aplicabilidade destes três métodos de conversão. Para isto, determinaram experimentalmente as curvas de destilação de acordo com as técnicas TBP e ASTM D-86 para um conjunto de 33 diferentes petróleos. A partir dos dados experimentais obtidos pela ASTM D-86, definiram curvas TBP encontradas por meio dos três métodos de conversão citados. Em seguida, analisaram a diferença entre as temperaturas obtidas desta maneira e os resultados experimentais.

De acordo com seus resultados, os métodos de conversão utilizados não produziram resultados satisfatórios. Segundo os autores, para que um método seja considerado satisfatório, deve-se observar um desvio máximo de 10 °C na temperatura de ebulição para cada fração evaporada (NEDELICHEV et al., 2011). Considerando este critério como verdadeiro, nenhum dos métodos estudados apresentou uma curva de destilação TBP dentro do limite. Desta forma, o grupo de pesquisadores sugere que uma nova metodologia para conversão seja desenvolvida (NEDELICHEV et al., 2011).

2.4 Modelo de Distribuição Estatístico de Riazzi

Alguns anos após a publicação dos primeiros métodos de conversão, Riazzi verificou, em 1989, que algumas propriedades físicas do petróleo (como gravidade específica, massa molecular e temperaturas de ebulição) são bem descritas por um modelo estatístico conhecido como Modelo de Distribuição Estatístico de Riazzi (RIAZI, 1989). O mesmo foi desenvolvido a partir da análise das propriedades associadas a um conjunto de dados de 68 frações de petróleo compostas por moléculas com mais de 7 carbonos. Analisando graficamente o comportamento de cada propriedade em função de massa acumulada ou fração molar, o pesquisador chegou a uma equação geral capaz de descrever as mesmas, cuja forma é dada por:

$$P^* = \left[\frac{A}{B} \ln \left(\frac{1}{x^*} \right) \right]^{1/B} \quad (2.11)$$

sendo que:

$$P = \frac{P - P_0}{P_0} \quad (2.12)$$

$$x^* = 1 - x \quad (2.13)$$

Neste caso, P pode ser substituído por temperatura de ebulição, massa molar ou gravidade específica, x é a fração acumulada molar, mássica ou volumétrica, P₀ é um parâmetro associado ao início da análise, sendo próprio para cada propriedade analisada e A e B são parâmetros específicos de cada propriedade, sendo que A varia para cada óleo analisado e B possui um valor característico para cada propriedade mas é constante para todas as amostras (RIAZI, 1989).

Possuir uma ferramenta que permita a caracterização de um óleo qualquer é de suma importância, pois, devido às limitações intrínsecas de aparelhos e metodologias experimentais, boa parte das análises possuem um limite máximo de temperatura de operação. Ao se considerar especificamente o caso das curvas de temperatura de ebulição, sabe-se que os valores associados às frações vaporizadas mais elevadas são de difícil obtenção experimental devido ao motivo citado. O mesmo ocorre com T₀, sendo que o que se consegue medir, neste caso, é a temperatura relativa à primeira gota condensada - IBP (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 1997; STRATIEV et al., 2014). Por estes motivos é importante saber que a curva de destilação é bem descrita por uma equação estatística, pois permite que estes valores sejam obtidos por meio da extrapolação da curva gerada pela equação, que no caso específico da temperatura de ebulição é dada por:

$$\frac{T_i - T_0}{T_0} = \left[\left(\frac{A_T}{B_T} \right) \ln \left(\frac{1}{1 - x_i} \right) \right]^{1/B_T} \quad (2.14)$$

sendo A_T e B_T parâmetros associados à temperatura de ebulição e ao tipo de óleo analisado, T_i é a temperatura associada à fração destilada e x_i é a fração destilada acumulada.

Para determinação das temperaturas associadas a cada fração vaporizada, basta que seja feito um rearranjo da equação 2.14, o que resulta em:

$$T_i = T_0 \left[\left(\frac{A_T}{B_T} \right) \ln \left(\frac{1}{1-x_i} \right) \right]^{1/B_T} + T_0 \quad (2.15)$$

Segundo as análises feitas por Riazi, B_T pode ser considerado igual a 1,5. Com isso, a curva torna-se dependente apenas de dois parâmetros: A_T e T_0 . Para determinação destes termos, a equação 2.14 pode ser linearizada, reduzindo-se a:

$$Y = C_1 + C_2 X \quad (2.16)$$

onde:

$$Y = \ln \left(\frac{T_i - T_0}{T_0} \right) \quad (2.17)$$

$$X = \ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-x_i} \right) \right) \quad (2.18)$$

Pela forma linearizada, A_T e B_T são dados por:

$$B_T = \frac{1}{C_2} \quad (2.19)$$

$$A_T = B_T \exp(C_1 B_T) \quad (2.20)$$

Desta forma, os valores de A_T e T_0 podem ser facilmente determinados a partir de dados experimentais. Para isto, pode-se utilizar, por exemplo, a ferramenta *Solver* do Excel. Nela, basta que seja maximizado o valor do coeficiente de determinação (r^2) variando os valores de A_T e T_0 . Caso a utilização de $B_T = 1,5$ não resulte em um bom ajuste para o conjunto de dados a ser analisado, o mesmo pode ser determinado utilizando o mesmo procedimento usado para A_T e T_0 .

A curva de destilação representada pela equação 2.15 possui o formato apresentado na Figura 2.3. Independente da técnica experimental utilizada na análise (TBP, ASTM D-86 ou SD), a curva apresentará qualitativamente a mesma forma. O que irá diferenciar uma da outra é o tamanho da faixa de ebulição, ou seja, o tamanho da diferença entre os valores de IBP e FBP (NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 1989, 2005).

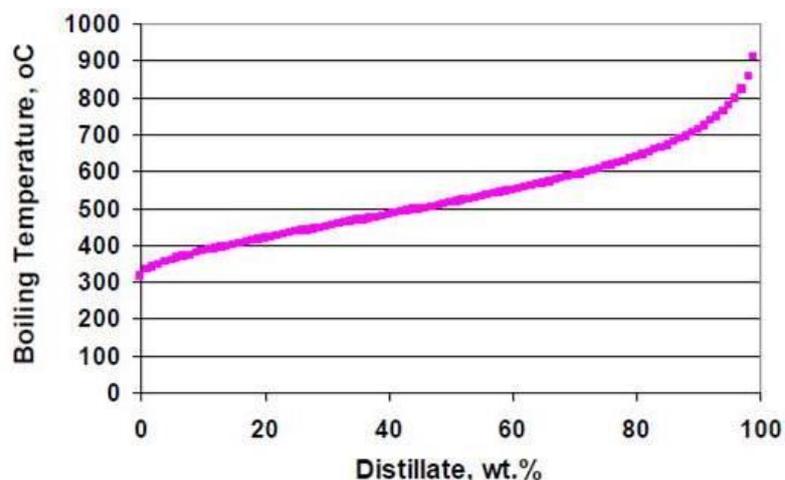


Figura 2.3: Formato da curva de destilação obedecido pelos óleos e representado pelo modelo estatístico de Riazi.

Fonte: adaptado de NEDELICHEV et al., 2011.

Conforme dito, a equação 2.15 pode ser extrapolada para que sejam determinadas as temperaturas de ebulição associadas às frações destiladas mais elevadas (maiores que 70 %, por exemplo) que por limitações de aparelhos muitas vezes não são medidas experimentalmente. Para que isto possa ser feito, em um primeiro momento são determinados os valores de A_T , T_0 e B_T (caso não seja considerado igual a 1,5) utilizando os dados experimentais disponíveis para o óleo em questão. Os parâmetros são encontrados a partir da metodologia descrita, utilizando as equações 2.17, 2.18, 2.19 e 2.20. A partir destes parâmetros e utilizando a equação 2.15, são determinados os valores de T_i associados às frações mais pesadas.

Além das aplicações citadas, a equação do modelo de distribuição de Riazi pode ser utilizada como base para a proposição de novos modelos de conversão entre técnicas experimentais justamente por representar de forma satisfatória a curva de ebulição encontrada por qualquer método de análise experimental. No caso da conversão entre TBP e ASTM D-86, uma abordagem possível consiste na proposição de equações para os parâmetros A_T , B_T e T_0 associados à TBP como funções destes mesmos parâmetros, mas determinados a partir de dados experimentais gerados a partir da ASTM D-86. Com isso, seria reduzida a dependência às relações exclusivamente empíricas, uma vez que a base do método de conversão seria dada por uma relação estatística.

3 Materiais e Métodos

3.1 Origem dos dados experimentais utilizados

Considerando as incertezas associadas aos métodos experimentais publicados na literatura e a possibilidade da utilização da equação 2.14 como base para a conversão entre métodos experimentais, este trabalho tem como objetivo a proposição de equações que permitam a determinação dos parâmetros A_T , B_T e T_0 da TBP como funções destes mesmos parâmetros calculados a partir de dados experimentais resultantes de análises ASTM D-86 realizadas em diferentes óleos.

Para testes e proposição de novos modelos, foi utilizado um conjunto de dados publicados na literatura por Nedelchev et al. (2011). Nele, os autores realizaram análises TBP e ASTM D-86 para um conjunto de 33 amostras de diferentes petróleos. O experimento TBP foi realizado em uma coluna Fisher AUTODEST 800 de acordo com as metodologias indicadas pela ASTM D-2892 (para a destilação atmosférica) e ASTM D-5236 (para a destilação a vácuo). Já o experimento ASTM D-86 foi realizado de acordo com o previsto pelo método, sendo 300 °C a temperatura máxima analisada.

Os resultados obtidos pelos autores para a análise TBP foram reportados em função do percentual mássico enquanto que para a análise ASTM D-86 estão em percentual volumétrico.

3.2 Software utilizado nas análises

Para realização das análises das equações propostas, foi utilizado o suplemento do Excel *Solver*. Esta ferramenta permite a maximização, minimização ou aproximação de um valor específico de uma célula objetivo por meio da variação de um grupo de células (chamadas variáveis de decisão). Ao problema, podem ser adicionadas restrições, limitando a variação das células associadas às variáveis de decisão. A utilização do Excel no presente trabalho se justifica pela facilidade no tratamento e pelo grande volume de dados e alternativas de modelos a serem estudados.

Basicamente, o Solver funciona ajustando os valores das variáveis de decisão de forma a respeitar as restrições impostas e produzindo o resultado pretendido para a célula objetivo. Este suplemento possui três algoritmos utilizados para solução do problema (OFFICE SUPPORT). Cabe ao usuário definir qual se enquadra melhor no problema em questão. São eles:

- ❖ Gradação Reduzida Generalizada (GRG) Não Linear: utilizado para problemas simples não lineares;
- ❖ LP Simplex: utilizado para problemas lineares;
- ❖ Evolucionário: melhor método para ser utilizado caso se tenha um problema complexo.

3.3 Verificação da influência dos parâmetros no modelo de distribuição de Riazi

De modo a verificar como cada um dos termos presentes no modelo de distribuição de Riazi influencia na curva como um todo, foi feita uma análise variando um dos termos enquanto os outros foram mantidos constantes. Com base nisto, toda a curva de

destilação foi determinada para valores fixos de percentual volumétrico destilado. Foram feitos gráficos comparando o efeito causado por diferentes A_T s, B_T s e T_0 s.

3.4 Determinação dos valores de T_0 , A_T e B_T a partir dos dados experimentais

Os dados experimentais utilizados nas análises reportavam valores de IBP. Contudo, conforme consta na literatura, este valor é muito difícil de ser medido e nem sempre representa o real valor de T_0 . A temperatura que normalmente é reportada como IBP se refere à primeira gota condensada ou então à temperatura de ebulição do composto mais leve que acredita-se existir na amostra. Por isso, é indicado que a mesma seja encontrada por meio da utilização da equação 2.16, que é a forma linearizada da equação 2.14

Neste trabalho, o valor de T_0 foi aproximado por meio da ferramenta *Solver*. Para isto, inicialmente foram determinados os valores de C_1 e C_2 utilizando os dados experimentais, (considerando T_0 igual ao valor de IBP dado no artigo) e as funções do Excel *intercepção* e *inclinação*, respectivamente. Tendo os valores destas constantes, A_T e B_T foram determinados pelas equações 2.20 e 2.19.

Em um segundo momento, utilizou-se a ferramenta *Solver* para maximizar o valor do coeficiente de determinação (r^2), variando o valor de T_0 . A partir do novo valor de T_0 , A_T e B_T foram calculados automaticamente.

3.5 Modelos testados ao longo do trabalho

Conforme determinado pela análise dos métodos de conversão existentes na literatura, ainda existem incertezas sobre a assertividade dos mesmos e, por isso, novas equações devem ser propostas e analisadas. Neste trabalho, optou-se por utilizar a equação 2.14 como base para o novo modelo de conversão. Para isso, foram sugeridas equações que façam a aproximação dos parâmetros A_T , B_T e T_0 para o método TBP como funções destes mesmos parâmetros, mas definidos a partir de dados experimentais obtidos pela ASTM D-86. Estas equações propostas foram substituídas na equação 2.15 de forma a obter toda a curva TBP como uma função dos valores experimentais ASTM D-86.

Tendo sido traçada a curva, seus valores foram comparados com os experimentais e com os obtidos por meio do modelo de conversão proposto por Riazi-Daubert. Em todas as análises, considerou-se que o valor da gravidade específica é constante e igual para todas as frações de um mesmo óleo. Os modelos sugeridos para os parâmetros foram:

- ❖ Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86;
- ❖ Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86;
- ❖ Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86;
- ❖ Não Linear: T_0 e A_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 e A_T da ASTM D-86. Neste caso B_T foi considerado fixo e seu valor foi utilizado tanto para estimar os dados TBP quanto ASTM D-86.

Para proposição dos modelos, utilizou-se dados em percentual mássico para TBP e percentual volumétrico para ASTM D-86. Por isso, todos os modelos sugeridos partem do pressuposto que o usuário irá utilizar os dados de fração vaporizada nesta unidade.

3.5.1 Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86

Visando partir de uma abordagem mais simples, analisou-se, inicialmente, um modelo linear para cada parâmetro. Para isto, foram propostas as seguintes equações:

$$T_{0,TBP} = a_1 T_{0,D86} + a_2 A_{T,D86} + a_3 B_{T,D86} + b \quad (3.1)$$

$$A_{T,TBP} = a_1 A_{T,D86} + a_2 B_{T,D86} + a_3 T_{0,D86} + b \quad (3.2)$$

$$B_{T,TBP} = a_1 A_{T,D86} + a_2 B_{T,D86} + a_3 T_{0,D86} + b \quad (3.3)$$

As constantes a_1 , a_2 , a_3 e b de cada uma das equações foram determinadas por meio da utilização do *Solver*. Tendo como base os valores de $A_{T,TBP}$, $B_{T,TBP}$ e $T_{0,TBP}$ experimentais, minimizou-se o erro quadrado entre estes e os valores aproximados pelas equações 3.1, 3.2 e 3.3, sendo que os coeficientes das equações foram considerados como variáveis de decisão.

Após determinadas as equações de conversão associadas a cada um dos parâmetros do modelo de distribuição de Riazi, as mesmas foram substituídas neste de forma a traçar a curva de destilação TBP completa, como função dos dados experimentais ASTM D-86. Por fim, analisou-se a proximidade entre os resultados fornecidos pelo modelo proposto e os experimentais. Também foi feita a comparação com os valores obtidos por meio do modelo de conversão de Riazi-Daubert.

3.5.2 Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86

A segunda abordagem proposta consistiu em um modelo não linear no qual os parâmetros da equação de Riazi são dados por:

$$T_{0,TBP} = a_1 T_{0,D86}^{a_2} + a_3 A_{T,D86}^{a_4} + a_5 B_{T,D86}^{a_6} + b \quad (3.4)$$

$$A_{T,TBP} = a_1 A_{T,D86}^{a_2} + a_3 B_{T,D86}^{a_4} + a_5 T_{0,D86}^{a_6} + b \quad (3.5)$$

$$B_{T,TBP} = a_1 A_{T,D86}^{a_2} + a_3 B_{T,D86}^{a_4} + a_5 T_{0,D86}^{a_6} + b \quad (3.6)$$

Neste caso, também utilizou-se o *Solver* para determinar os coeficientes das equações, tendo como célula objetivo o erro quadrado (diferença entre o valor dos parâmetros TBP aproximados pelas equações propostas e os experimentais). Uma vez determinados os coeficientes, as equações foram aplicadas no modelo de distribuição de Riazi e seu resultado foi comparado com os dados experimentais e os encontrados a partir do modelo de conversão de Riazi-Daubert.

3.5.3 Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86

Em seguida, optou-se por verificar se a gravidade específica pode ter influência no modelo de conversão a ser proposto. Para isto, optou-se por incluir um termo a mais nas equações 3.4, 3.5 e 3.6, dependente de SG. As mesmas se resumem a:

$$T_{0\text{TBP}} = a_1 T_{0\text{D86}}^{a_2} + a_3 A_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_4} + a_5 B_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_6} + a_7 \text{SG}^{a_8} + b \quad (3.7)$$

$$A_{\text{T}_{\text{TBP}}} = a_1 A_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_2} + a_3 B_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_4} + a_5 T_{0\text{D86}}^{a_6} + a_7 \text{SG}^{a_8} + b \quad (3.8)$$

$$B_{\text{T}_{\text{TBP}}} = a_1 A_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_2} + a_3 B_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_4} + a_5 T_{0\text{D86}}^{a_6} + a_7 \text{SG}^{a_8} + b \quad (3.9)$$

Da mesma maneira, os coeficientes das equações foram determinados a partir do uso do *Solver*. Em seguida, traçou-se a curva de destilação TBP completa (a partir dos dados experimentais ASTM D-86) e seu resultado foi comparado com os valores experimentais e os obtidos pelo modelo de conversão de Riazi-Daubert.

3.5.4 Não Linear: T_0 e A_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 e A_T da ASTM D-86

Para finalizar, decidiu-se manter B_T constante (em concordância com o que foi encontrado na literatura (RIAZI, 1989)) para ambas as técnicas experimentais. A partir disto, sem linearizar a equação 2.14 e considerando B_T igual a 1,6, utilizou-se o *Solver* para reestimar os valores de A_T e T_0 (TBP e ASTM D-86) para cada um dos óleos. Para isto, minimizou-se o somatório dos erros quadrados entre as temperaturas experimentais associadas a cada fração vaporizada e as mesmas temperaturas obtidas pelo modelo de Riazi, tendo como células variáveis os valores de A_T e T_0 .

A partir dos novos valores de A_T e T_0 , foram propostas as seguintes equações não lineares:

$$T_{0\text{TBP}} = a_1 T_{0\text{D86}}^{a_2} + a_3 A_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_4} + a_5 \text{SG}^{a_6} + b \quad (3.10)$$

$$A_{\text{T}_{\text{TBP}}} = a_1 A_{\text{T}_{\text{D86}}}^{a_2} + a_3 T_{0\text{D86}}^{a_4} + a_5 \text{SG}^{a_6} + b \quad (3.11)$$

Utilizou-se o método já descrito para determinar os valores dos coeficientes das equações. Em seguida, traçou-se a curva de destilação TBP para que o resultado obtido pudesse ser comparado com os dados experimentais e os aproximados pelo modelo de Riazi-Daubert.

3.5.5 Abordagem alternativa para T_0

Visando encontrar a equação que melhor representa a conversão para T_0 , foi proposto um modelo alternativo para o mesmo. Para isto, considerou-se que as curvas de destilação obtidas pelas técnicas TBP e ASTM D-86 possuem um ponto em comum: a temperatura associada a 50 % de vaporização. Partindo-se desta consideração, chegou-se a:

$$T_{0\text{TBP}} = \frac{T_{50\% \text{D86}}}{N+1} \quad (3.12)$$

onde:

$$N = \left[0,693 \left(\frac{A_{\text{T}_{\text{TBP}}}}{B_T} \right) \right]^{1/B_T} \quad (3.13)$$

Sendo que $A_{\text{T}_{\text{TBP}}}$ é dado pela equação 3.11 e B_T é um valor constante pré-estabelecido.

Neste caso, a curva de destilação TBP foi obtida por meio da substituição dos parâmetros dados pelas equações 3.11 e 3.12. Como já descrito, comparou-se o valor obtido a partir deste com os dados experimentais e aproximados por Riazi-Daubert.

4 Resultados

4.1 Verificação do Modelo de Distribuição de Riazi

Em um primeiro momento, foi feita uma análise de forma a verificar se os dados fornecidos por NEDELICHEV et al. (2011) eram bem representados pelo modelo de distribuição de Riazi. Para isto, utilizou-se a forma linearizada da equação por meio das equações 2.17 e 2.18. A partir destas, foram calculados os valores de X e Y para os 33 óleos e, em seguida, o valor do coeficiente de determinação (r^2).

Para os dados obtidos a partir da técnica TBP, 30 dos 33 petróleos estudados apresentaram um valor de r^2 maior do que 0,99. O menor valor observado foi de 0,978 para o óleo chamado Heavy Ural. Para os dados obtidos a partir da ASTM D-86, também foi observado que 30 dos 33 óleos apresentaram r^2 maior do que 0,99. O menor valor obtido foi para o petróleo Buzachinmski sendo igual a 0,975. Para todos os cálculos feitos nesta seção, considerou-se T_0 igual ao valor fornecido no artigo. No caso da análise feita para TBP, este é igual a 261,45 K (corresponde ao ponto de ebulição do isobutano - composto mais leve que acredita-se estar presente em todos os óleos). Para a ASTM D-86, T_0 foi considerado igual ao valor do IBP. A representação gráfica da forma linearizada da equação 2.14 para o óleo Tunesian está na Figura 4.1.

Além disso, também foram feitos gráficos de temperatura em função da fração vaporizada acumulada para ambas as técnicas de forma a verificar se o formato da curva seguia o que estava indicado na literatura (DAUBERT, 1994; NEDELICHEV et al., 2011; RIAZI, 1989). Para isto, os valores de A_T e B_T foram calculados utilizando as equações 2.19 e 2.20 e a curva foi traçada considerando valores de percentual vaporizado aumentando de 10 em 10 %. As Figuras 4.2-a e 4.2-b apresentam os gráficos das curvas de destilação TBP e ASTM D-86 calculadas e experimentais para o óleo Tunesian.

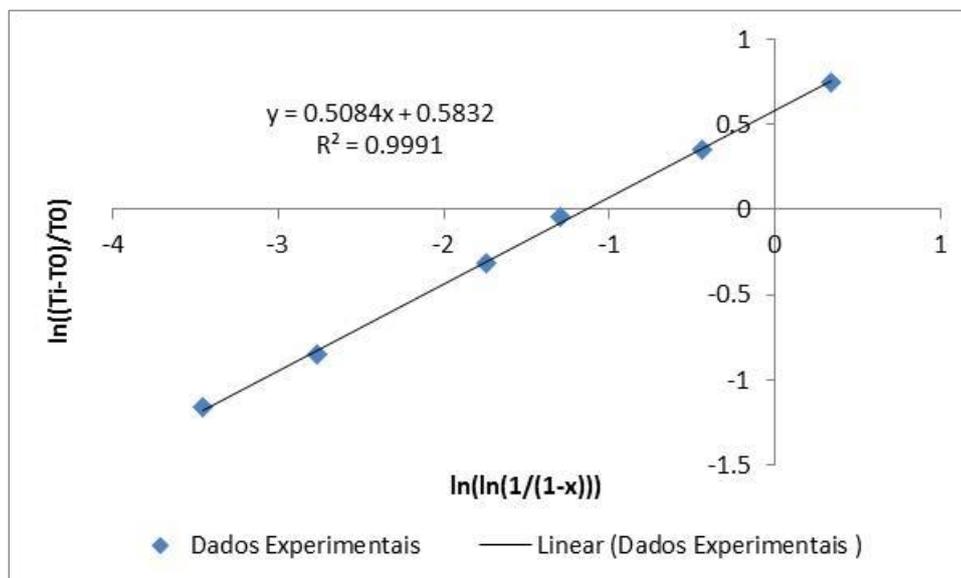


Figura 4.1: Representação dos dados TBP na forma linearizada para o petróleo Tunesian. Dados experimentais de NEDELICHEV et al. (2011).

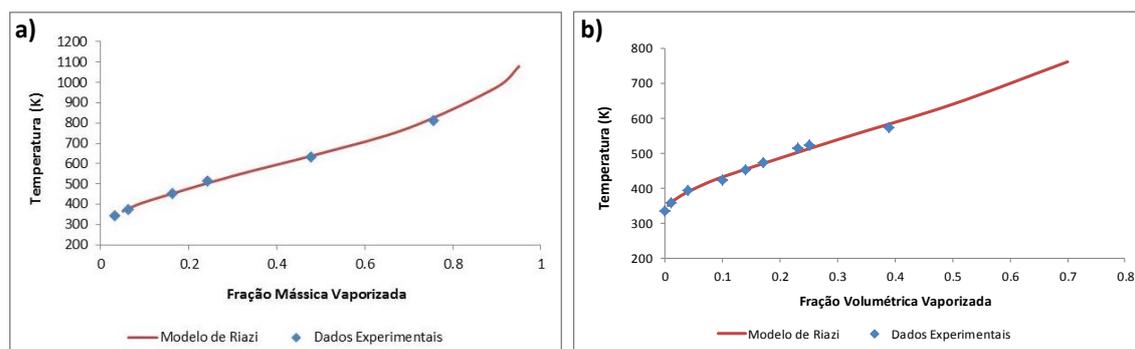


Figura 4.2: Comparação entre dados experimentais (pontos em azul) e curvas calculadas a partir de A_T e B_T determinados pelos dados experimentais (curva vermelha) para as técnicas (a) TBP e (b) ASTM D-86 com dados do petróleo Tunesian. Dados experimentais de NEDELICHEV et al. (2011).

4.2 Aproximação de T_0 pelo Solver

Conforme dito, é aconselhado na literatura que o valor de T_0 seja calculado por meio da própria equação de Riazi. Neste trabalho, isto foi feito utilizando a ferramenta *Solver* do Excel, maximizando r^2 e variando o valor de T_0 . Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos após uso do *Solver* para estimar T_0 .

Método	Condição	Sem Estimar T_0	Estimando T_0
TBP	Nº de dados com $r^2 > 0,999$	10	15
	Menor valor de r^2	0,978	0,980
ASTM D-86	Nº de dados com $r^2 > 0,999$	4	15
	Menor valor de r^2	0,975	0,976

Ao calcular T_0 a partir do *Solver*, observou-se que para o óleo Heavy Ural A_T passou a ter um valor muito superior ao dos outros óleos (sendo uma ordem de grandeza maior do que boa parte dos dados). Por este motivo, optou-se por não utilizá-lo para estimação dos coeficientes das equações de conversão. Desta forma, para todos os métodos propostos, as análises e aproximações foram feitas com base nos dados experimentais de 32 dos 33 petróleos.

4.3 Verificação da influência de A_T , B_T e T_0

Neste caso, optou-se por fazer uma análise gráfica na qual foram comparadas três curvas diferentes para cada parâmetro. Em cada gráfico, foram utilizados três valores diferentes para o parâmetro que estava sendo analisado e traçou-se uma curva para cada valor: a primeira foi feita tendo como base o valor original obtido pelos dados experimentais e as outras duas foram traçadas considerando um valor maior e outro menor do que o original, ambos arbitrados de forma a visualizar melhor o efeito produzido.

Para esta análise, foram utilizados os valores de A_T , B_T e T_0 originais do óleo Iraqui. Os dados experimentais utilizados para determinação destes parâmetros foram obtidos pelo método TBP, sendo que T_0 foi aproximado por meio do Suplemento *Solver*, a partir da

maximização de r^2 . A Tabela 4.2 apresenta todos os valores dos parâmetros utilizados no estudo.

Tabela 4.2: Resumo dos valores dos parâmetros utilizados nos testes.

	A_T	B_T	T_0
Valores Originais	2,8	1,57	271
Valores Superiores	7	3	320
Valores Inferiores	1	0,75	230

4.3.1 Influência de A_T no Modelo de Distribuição de Riazi

Como é possível ver na Figura 4.3, o valor de A_T tem influência na inclinação da curva. Quando maior o seu valor, maior é a inclinação da mesma, sendo que seu efeito é mais acentuado para frações acumuladas destiladas maiores do que 75 %.

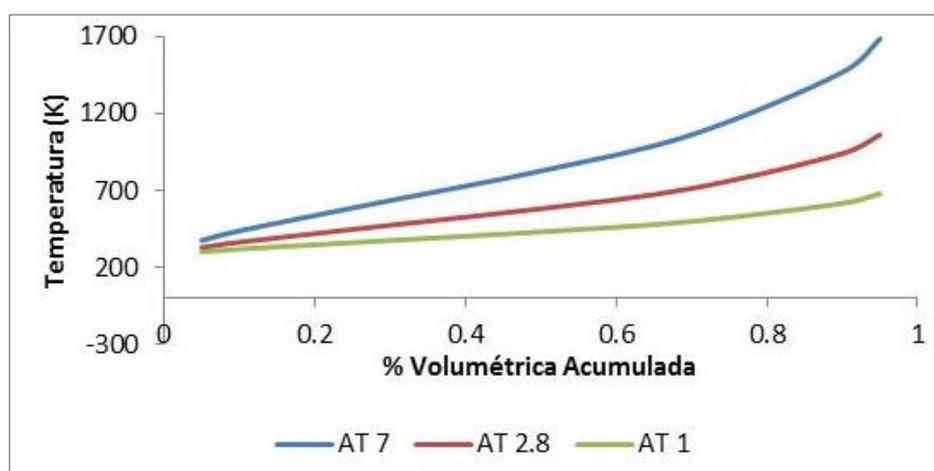


Figura 4.3: Curvas de destilação TBP simuladas para o óleo Iraqui, na qual foram mantidos constantes os valores de T_0 e B_T e variou-se o valor de A_T . A curva azul é a que resulta do maior valor do parâmetro enquanto que a verde se relaciona com um A_T igual a 1, o menor valor.

4.3.2 Influência de B_T no Modelo de Distribuição de Riazi

Da mesma maneira, verificou-se como B_T pode influenciar no modelo a ser proposto. Para isto, foram mantidos constantes os valores de T_0 e A_T e iguais aos valores originais e variou-se o valor de B_T .

A Figura 4.4 apresenta os resultados obtidos. Nela é possível ver, como esperado, que B_T também tem forte influência na inclinação da curva. Contudo, ao contrário de A_T , são valores menores de B_T que aumentam a inclinação. Isto vai ao encontro do que é expresso pela equação 2.19, que mostra que este parâmetro é inversamente proporcional à C_2 . Esta constante, por sua vez, corresponde à inclinação da curva linearizada. O fato de A_T e B_T possuírem o mesmo efeito sobre a curva pode ser explicado pela equação 2.20. Nela é possível ver que ambos são dependentes e por isso são responsáveis por afetar a mesma característica da curva do modelo de distribuição de Riazi: a inclinação.

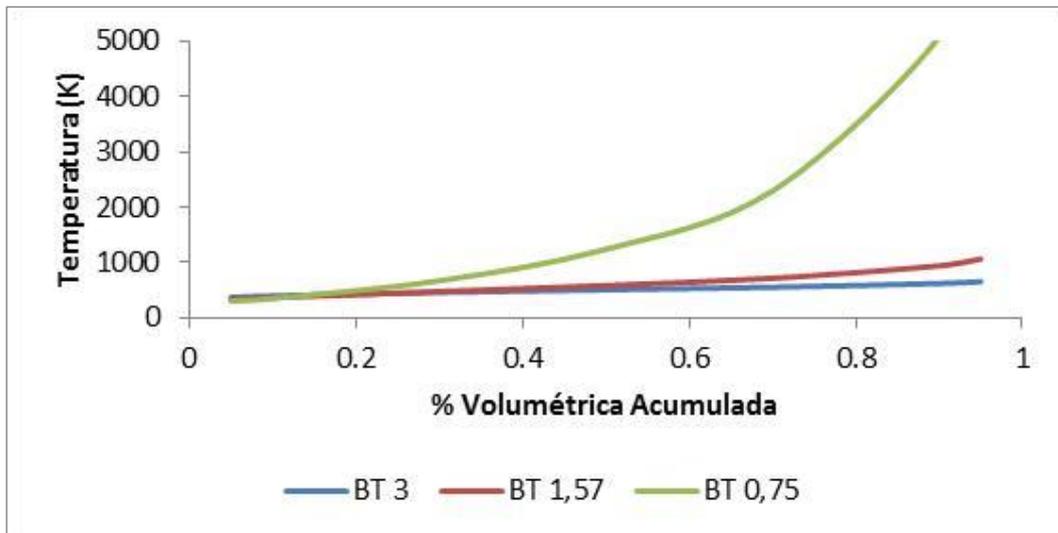


Figura 4.4: Curvas de destilação TBP simuladas para o óleo Iraqi, na qual foram mantidos constantes os valores de T_0 e A_T e variou-se o valor de B_T .

4.3.3 Influência de T_0 no Modelo de Distribuição de Riazi

Neste caso, foram mantidos constantes e iguais aos originais os valores de A_T e B_T . Como mostra a Figura 4.5, a mudança no valor de T_0 afeta apenas a localização da curva no eixo das ordenadas, ou seja, valores maiores e menores de temperatura inicial deslocam a curva no eixo y. Nela é possível ver que um valor de T_0 menor do que o original produziu uma curva abaixo da original enquanto que um valor maior resultou em uma curva localizada acima.

Este comportamento pode ser explicado pela equação 2.15 que é o rearranjo da equação 2.14, no qual é possível ver que T_0 funciona como um termo independente, sendo a temperatura associada a cada fração destilada representada da seguinte forma:

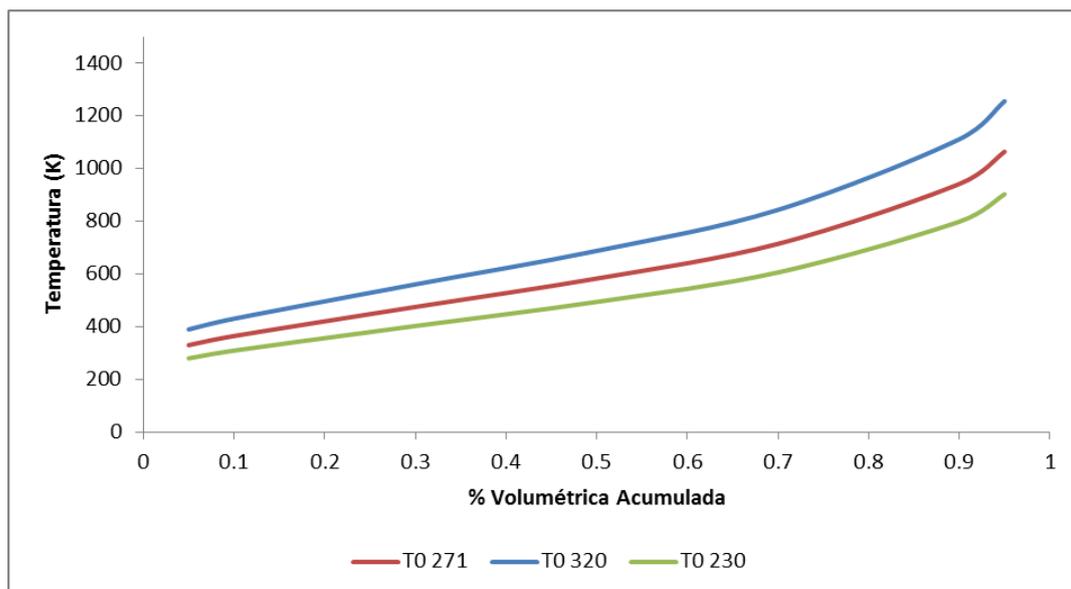


Figura 4.5: Curvas de destilação TBP simuladas para o óleo Iraqi, na qual foram mantidos constantes os valores de B_T e A_T e variou-se o valor de T_0 .

4.4 Verificação dos métodos propostos

4.4.1 Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções lineares de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86

Nesta primeira análise, foi proposto o modelo mais simples associado ao problema em questão. Para cada parâmetro, foram encontrados quatro coeficientes (a_1 , a_2 , a_3 e b) que descrevessem as equações 3.1, 3.2 e 3.3. A Tabela 4.3 contém todos os valores encontrados.

Tabela 4.3: Coeficientes encontrados para as equações 3.1, 3.2 e 3.3.

	a_1	a_2	a_3	b
$T_{0,TBP} = f(T_{0,D86}; A_{T,D86}; B_{T,D86})$	0,149	2,996	14,735	192,775
$A_{T,TBP} = f(T_{0,D86}; A_{T,D86}; B_{T,D86})$	0,933	0,751	0,046	-14,10
$B_{T,TBP} = f(T_{0,D86}; A_{T,D86}; B_{T,D86})$	0,050	0,156	0,005	-0,170

De posse dos coeficientes das equações, os valores de T_0 , A_T e B_T aproximados pelas mesmas foram comparados com os experimentais (com T_0 tendo sido encontrado pelo *Solver*) por meio de gráficos. De forma a confirmar se a equação sugerida proporciona um bom ajuste para os dados, ou seja, tomando como base os valores dos parâmetros obtidos pelos dados experimentais ASTM D-86, as equações 3.1, 3.2 e 3.3 devem resultar em valores de A_T , B_T e T_0 (TBP) próximos dos encontrados experimentalmente. Para isso, em um gráfico no qual as coordenadas eram os valores TBP experimentais e calculados, traçou-se uma diagonal e analisou-se a distribuição dos pontos em torno da mesma. Caso o modelo seja apropriado, espera-se encontrar uma distribuição ao longo da diagonal. A Figura 4.6 apresenta o que foi observado.

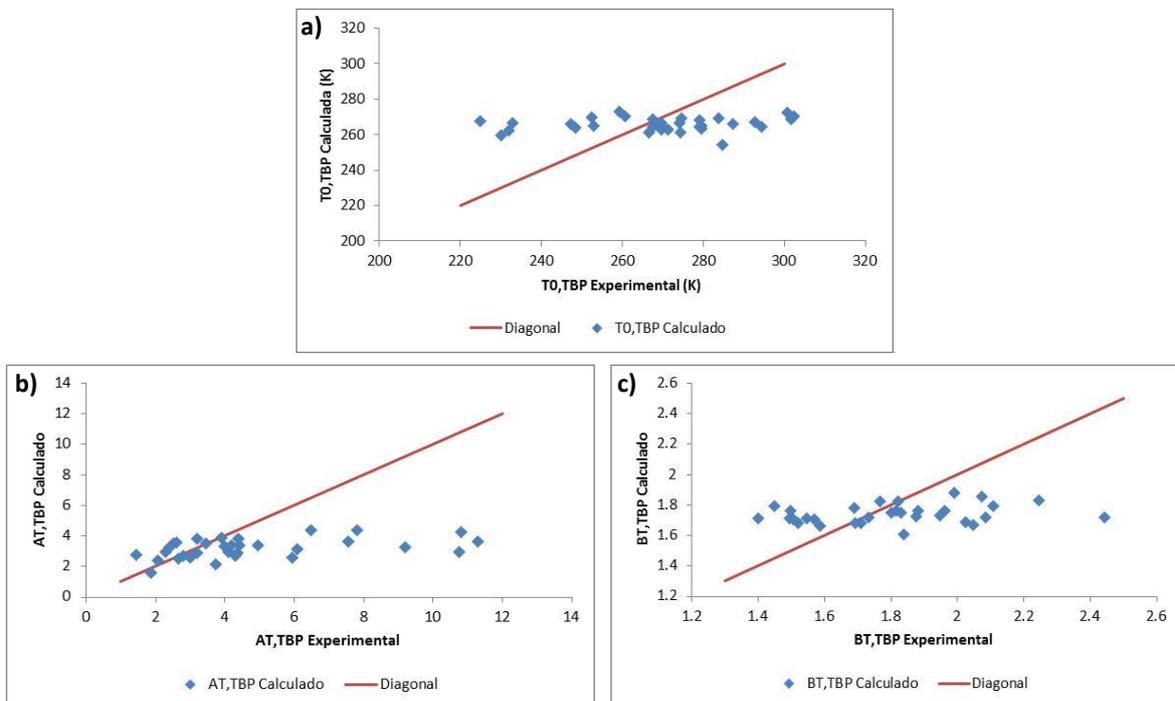


Figura 4.6: Gráficos representando a dispersão dos dados calculados pelas equações (a) 3.1, (b) 3.2 e (c) 3.3 em torno da diagonal.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.6 é possível concluir que o modelo linear proposto não é o mais indicado para que se faça a conversão dos dados ASTM D-86

em TBP. Caso o modelo fosse uma boa aproximação, seria esperado encontrar os dados dispersos em torno da diagonal. Neste caso, observou-se que, para todos os coeficientes, os dados calculados se concentram em uma linha horizontal, na qual apenas uma pequena fração da resposta observada é descrita pelo modelo.

4.4.2 Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções de T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86

Uma vez que o modelo linear não apresentou os resultados esperados, foi proposto um novo modelo, agora não linear, representado pelas equações 3.4, 3.5 e 3.6. A Tabela 4.4 apresenta os valores dos coeficientes obtidos.

Tabela 4.4: Coeficientes encontrados para o modelo não-linear.

Equação	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	b
T_0	12,007	0,482	$7,15 \times 10^{-5}$	11,799	61,195	0,266	4,054
$A_{T,TBP}$	4,930	0,475	-0,509	3,423	-0,438	-0,272	-1,435
$B_{T,TBP}$	0,330	0,563	0,489	0,818	-126,633	-734,801	0,633

Da mesma maneira, os valores dos parâmetros aproximados pelo novo modelo foram comparados com os experimentais, de modo a ver a dispersão em torno da diagonal. Por meio da Figura 4.7 é possível observar que, como no caso anterior, os dados ficaram concentrados em uma linha horizontal. Novamente, foram poucos os valores descritos adequadamente pela forma proposta.

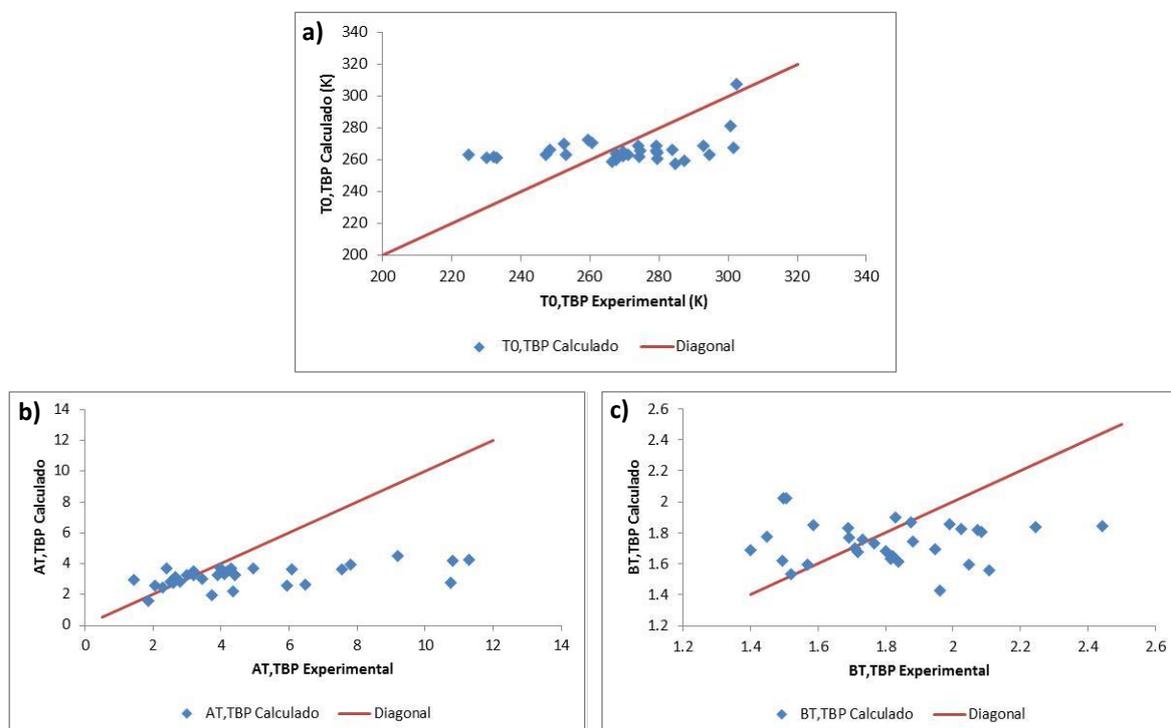


Figura 4.7: Gráficos representando o quão próximos se encontram os valores calculados pelo modelo de (a) $T_{0,TBP}$, (b) $A_{T,TBP}$ e (c) $B_{T,TBP}$ dos valores experimentais.

Mesmo tendo-se um primeiro indício de que o modelo proposto não era o mais adequado para a conversão da curva de destilação experimental ASTM D-86 em TBP, as equações 3.4, 3.5 e 3.6 com os coeficientes dados na Tabela 4.4 foram substituídas na equação 2.15. Com isso, a curva de destilação TBP completa foi traçada e comparada com

os respectivos dados experimentais. Além disso, também foi traçada a curva obtida por meio do modelo de conversão proposto por Riazi e Daubert em 1989 (equação 2.2). Para esta análise considerou-se que o valor de SG é constante e igual para todas as frações de um mesmo óleo. Desta forma, a fração volumétrica destilada é equivalente à fração mássica vaporizada. As curvas obtidas para os petróleos Tunesian e Tuapse encontram-se na Figura 4.8. Como é possível ver, o modelo proposto apresentou resultados piores do que o encontrado na literatura.

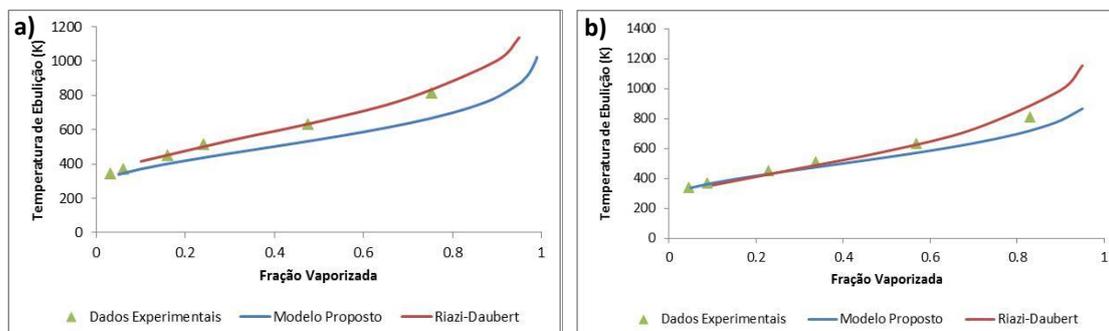


Figura 4.8: Comparação entre o modelo não-linear proposto, o modelo de Riazi-Daubert e os dados experimentais para os óleos (a) Tunesian e (b) Tuapse.

4.4.3 Não Linear: T_0 , A_T e B_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 , A_T e B_T da ASTM D-86

Buscando encontrar a equação que proporcionasse a melhor conversão entre os dados ASTM D-86 e TBP, um novo modelo não-linear foi proposto. Neste, todos os parâmetros são dependentes, também, da gravidade específica (SG). As equações propostas para esta análise (3.7, 3.8 e 3.9) resultaram nos coeficientes apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Relação dos coeficientes encontrados para o novo modelo proposto.

Coefficientes	$T_{0,TBP}$	$A_{T,TBP}$	$B_{T,TBP}$
a ₁	-0,700	$-2,1 \times 10^{-4}$	2,190
a ₂	-2,500	-19,312	-0,013
a ₃	73,982	$-5,3 \times 10^{-5}$	-0,040
a ₄	-1,708	17,216	-0,735
a ₅	2496,7	0,012	0,012
a ₆	0,039	0,914	0,823
a ₇	2888,9	235,73	79,844
a ₈	0,207	34,044	53,910
b	-5092,76	-0,386	-1,542

Mais uma vez, o modelo foi avaliado por meio da comparação com dados experimentais (Figuras 4.9 e 4.10). A partir delas é possível inferir que a adição de mais um termo dependente de SG nas equações não trouxe uma melhora significativa para B_T e T_0 . Já no caso de A_T , é possível ver que houve uma melhora nos dados. A dispersão passou a seguir uma tendência linear, sendo que, para valores menores do que 4, a

mesma se encontra em torno da diagonal. Isto indica que, para esta faixa, a equação proposta seria uma ferramenta adequada para a conversão entre os métodos, uma vez que gerou resultados com erros pequenos.

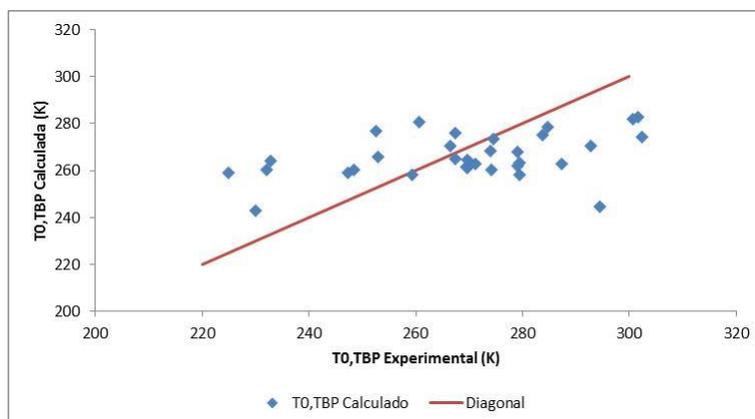


Figura 4.9: Gráfico comparativo entre valores calculados e experimentais do parâmetro T_0 .

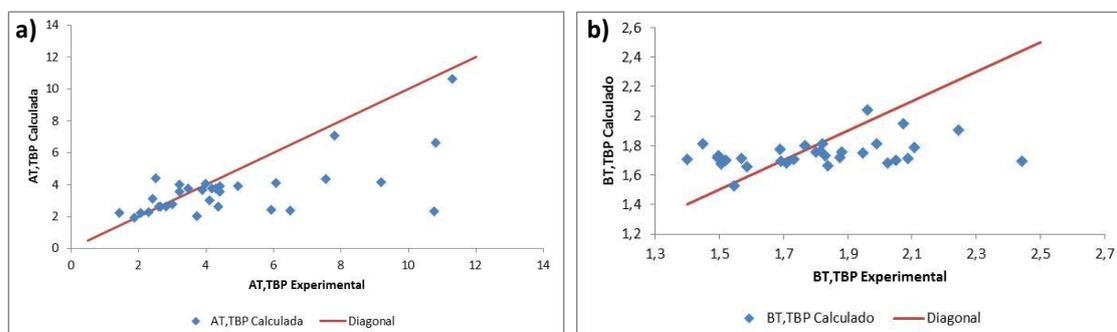


Figura 4.10: Gráficos comparativos entre valores calculados e experimentais dos parâmetros (a) A_T e (b) B_T .

Contudo, o objetivo do trabalho é desenvolver um método para que se possa traçar toda a curva de destilação TBP em função dos dados experimentais gerados pela ASTM D-86. Desta forma, avaliar os parâmetros separadamente não é suficiente para indicar se o modelo proposto é adequado para resolução do problema. Por isso, as equações propostas foram aplicadas na equação 2.15 de forma a produzir a curva completa para os óleos Tunesian (Figura 4.11-a) e Tuapse (Figura 4.11-b).

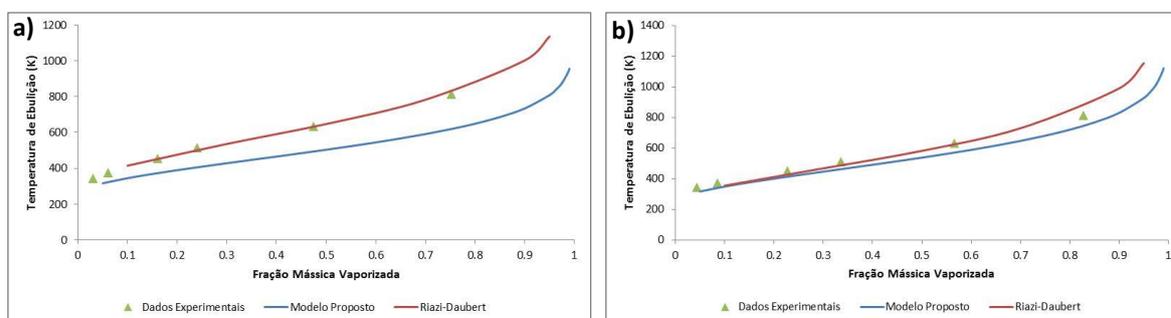


Figura 4.11: Comparação entre o modelo proposto, Riazi-Daubert e dados experimentais para os óleos (a) Tunesian e (b) Tuapse.

A análise da Figura 4.11 permite algumas conclusões:

- 1- O novo modelo proposto possui o formato desejado, uma vez que segue a mesma tendência da curva experimental e de Riazi-Daubert. Contudo, algumas melhorias são necessárias;
- 2- Como pode ser visto para os óleos Tunesian e Tuapse, a curva está deslocada no eixo y , o que indica que deve ser feito um ajuste ou um aprimoramento no modelo que faz a conversão de T_0 ;
- 3- A inclinação da curva ainda pode ser melhorada. Para isto, modificações devem ser feitas no modelo proposto para conversão de A_T .

4.4.4 Não Linear: T_0 e A_T da TBP como funções não lineares da gravidade específica (SG), T_0 e A_T da ASTM D-86

Seguindo o que é proposto por RIAZI (1989), nesta seção optou-se por manter B_T constante tanto para caracterização dos dados experimentais ASTM D-86 e TBP quanto para obtenção do modelo de conversão e utilização no mesmo. Riazi relatou em seu trabalho que o valor de B_T que melhor descreve a curva de ebulição é 1,5. Uma das consequências de se manter este parâmetro constante é que o modelo de distribuição de Riazi e, assim, as curvas de destilação passam a depender apenas de dois termos: A_T e T_0 . Após diversas análises gráficas, optou-se, neste trabalho, por usar um valor de B_T igual a 1,6 uma vez que corresponde a uma média entre todos os valores deste parâmetro encontrados a partir dos dados experimentais para as técnicas ASTM D-86 e TBP. Além disso, é um valor muito próximo do que é proposto na literatura.

Tendo B_T sido fixado, os valores dos outros dois parâmetros para os dados experimentais foram reestimados (utilizando o *Solver* e a equação não linearizada do modelo de distribuição de Riazi). A partir dos novos valores de A_T e T_0 , os coeficientes das equações 3.10 e 3.11 foram determinados. Os mesmos encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Coeficientes das equações de conversão para T_0 e A_T .

	$T_{0,TBP}$	$A_{T,TBP}$
a_1	4,810	0,576
a_2	0,711	0,684
a_3	1,276	-0,497
a_4	2,000	0,368
a_5	1,160	41,796
a_6	0,776	0,390
b	1,208	-33,606

As Figuras 4.12-a e 4.12-b apresentam os gráficos que relacionam os valores experimentais e calculados dos dois parâmetros. Por meio delas é possível ver que as equações propostas geraram resultados melhores do que nos itens anteriores. Neste caso, os dados encontram-se distribuídos ao longo da diagonal, o que indica que as equações sugeridas apresentam um bom ajuste para a conversão entre as técnicas experimentais.

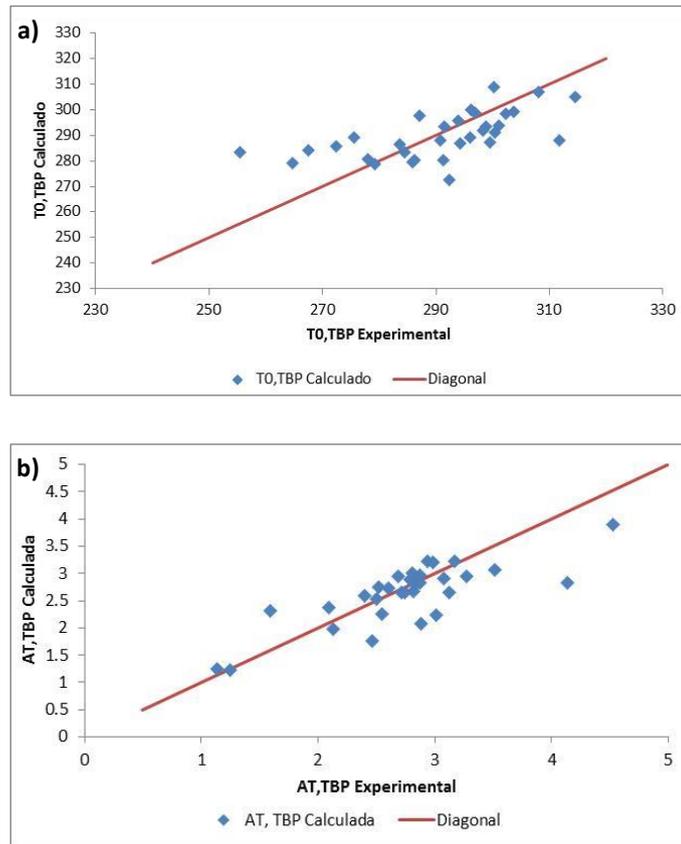


Figura 4.12: Comparação entre os valores experimentais e calculados de (a) T_0 e (b) A_T para todos os óleos.

Os gráficos mostrados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 resultam da aplicação das equações desenvolvidas nesta seção no modelo de distribuição de Riazi em 3 dos 32 petróleos analisados. Neles é possível ver que, para a maioria dos óleos estudados, os ajustes feitos nas equações de T_0 e A_T geraram curvas com resultados muito próximos dos experimentais. No apêndice, encontram-se os gráficos gerados para outros petróleos do conjunto estudado. Por meio da análise destes e da comparação entre valores dos desvios obtidos para o novo método de conversão proposto e o de Riazi-Daubert com relação às temperaturas experimentais foi possível observar que, para a maioria dos óleos analisados, os dados obtidos para o novo modelo apresentaram um ajuste aos dados experimentais melhor do que o gerado pelo modelo de Riazi-Daubert.

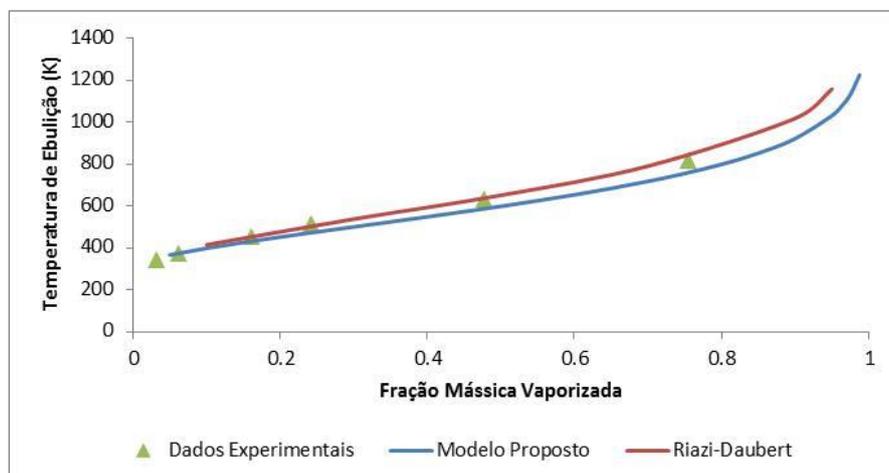


Figura 4.13: Comparação entre as curvas do modelo proposto, o modelo de Riazi-Daubert e dados experimentais para o petróleo Tunesian.

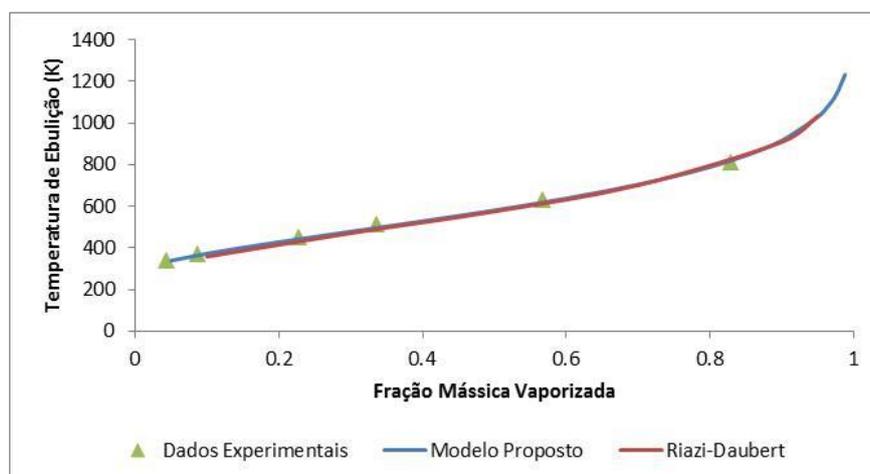


Figura 4.14: Comparação entre as curvas do modelo proposto, o modelo de Riazi-Daubert e dados experimentais para o petróleo Tuapse.

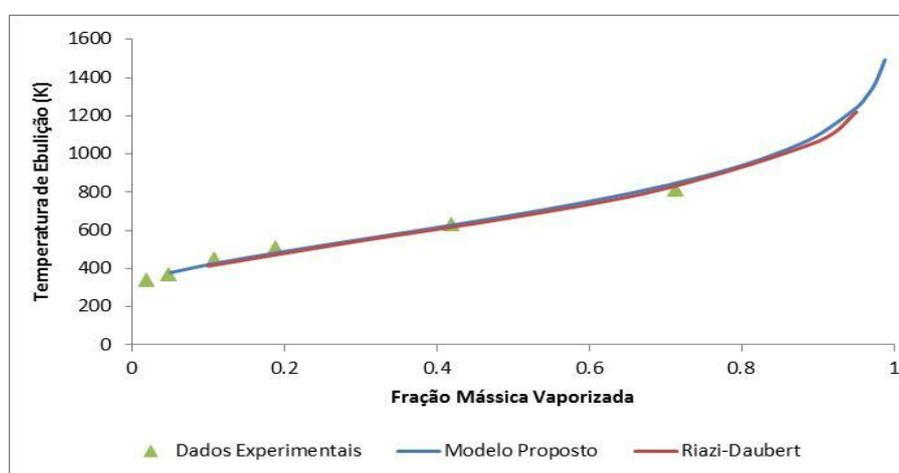


Figura 4.15: Comparação entre as curvas do modelo proposto, o modelo de Riazi-Daubert e dados experimentais para o petróleo Buzachinmski.

As Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 mostram um resumo dos desvios absolutos observados entre os valores experimentais (determinados a partir do valor de B_T igual a 1,6, T_0 e A_T aproximados pelo *Solver* de acordo com os dados experimentais) e os dois modelos de conversão: proposto neste trabalho e de Riazi-Daubert. As temperaturas dadas pelo último foram obtidas utilizando a equação 2.2, partindo do pressuposto que SG pode ser considerado constante e igual para todas as frações de um mesmo óleo. Os valores correspondentes às temperaturas ASTM D-86 foram determinadas usando a equação 2.15 e a mesma sequência de cálculos utilizados para as temperaturas TBP.

Tabela 4.7: Diferenças encontradas entre as temperaturas experimentais e aproximadas pelos dois modelos para o petróleo Tuapse (valores absolutos).

Fração Mássica Destilada	$\Delta(T_{exp} - T_{Mod Proposto})$	$\Delta(T_{exp} - T_{Riazi-Daubert})$
10%	10	25
30%	10	17
50%	9	14
70%	8	11
90%	7	15

Tabela 4.8: Diferenças encontradas entre as temperaturas experimentais e aproximadas pelos dois modelos para o petróleo Buzachinmski (valores absolutos).

<i>Fração Mássica Destilada</i>	$\Delta(T_{exp} - T_{Mod Proposto})$	$\Delta(T_{exp} - T_{Riazi-Daubert})$
10%	7	14
30%	3	10
50%	0	12
70%	4	11
90%	11	22

Tabela 4.9: Diferenças médias encontradas entre as temperaturas experimentais e aproximadas pelos dois modelos para os óleos analisados (valores absolutos).

<i>Fração Mássica Destilada</i>	$\Delta(T_{exp} - T_{Mod Proposto})$	$\Delta(T_{exp} - T_{Riazi-Daubert})$
10%	10	16
30%	15	17
50%	22	24
70%	31	32
90%	46	51

A análise preliminar destes dados indica que o método proposto e representado pelas equações 3.10 e 3.11 apresenta resultados mais próximos dos dados experimentais do que o modelo de Riazi-Daubert. Desta forma, seria uma alternativa para possibilitar o uso da técnica ASTM D-86 para monitoramento diário da qualidade da matéria-prima utilizada em refinarias. Com o uso do modelo proposto teria-se uma conversão confiável dos dados obtidos experimentalmente pela técnica ASTM D-86 para TBP, combinando a simplicidade e praticidade da primeira com os resultados mais próximos da realidade produzidos pela segunda. Além disso, boa parte dos óleos analisados apresentaram valores de desvios que se enquadram ou se aproximam da condição limite proposta por Nedelchev et al. (2011).

4.4.5 Abordagem alternativa para T_0

A equação 3.12 foi proposta de forma a buscar uma equação alternativa que produza um ajuste melhor para $T_{0,TBP}$. Por meio da relação dada pela equação 3.13, foram calculados valores de N para cada um dos óleos estudados. Em seguida, calculou-se o valor de $T_{0,TBP}$ associado a cada petróleo, sendo que estes estão representados na Figura 4.16.

A comparação dos resultados obtidos para esta análise com os encontrados na Figura 4.12 mostra que a nova aproximação de T_0 apresenta uma maior dispersão, o que indica que a equação proposta representa um número menor de dados do que a anterior. Desta forma, ao aplicar a equação 3.12 no modelo de distribuição de Riazi, os erros obtidos foram maiores do que os que se tem caso seja utilizada a equação 3.10 para fazer a conversão de $T_{0,D86}$ para $T_{0,TBP}$. Por isso, não foi considerada a mais adequada para este propósito.

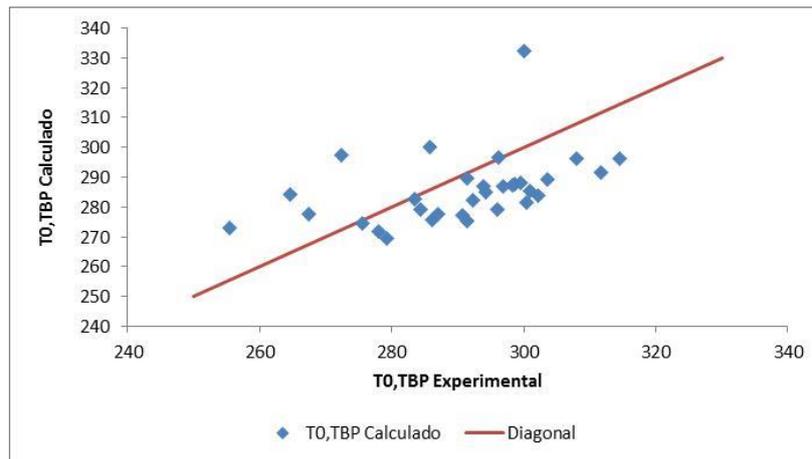


Figura 4.16: Dispersão encontrada em torno da diagonal para $T_{0,TBP}$ calculada a partir da equação alternativa.

5 Conclusões

A partir das análises feitas neste trabalho, foi possível concluir que, de fato, os dados experimentais obtidos por ambas as técnicas TBP e ASTM D-86 são bem descritos pelo modelo estatístico de distribuição de Riazi. Este modelo depende apenas de três parâmetros: A_T , B_T e T_0 . Esta é uma informação importante pois permite que sejam determinadas as temperaturas de ebulição associadas às frações mais pesadas do óleo, suprimindo os efeitos causados por limitações de operação dos aparelhos que realizam as análises. Para isto, os valores dos parâmetros da equação são aproximados a partir de uma faixa destilada reduzida, não sendo necessário que se proceda com a destilação até o final.

Além disso, após a análise crítica das novas equações de conversão propostas, foi possível encontrar uma relação que produza uma curva de destilação TBP em função de dados experimentais ASTM D-86 muito próxima dos dados reais. Nesta, o valor de B_T foi considerado constante e igual para ambas as técnicas experimentais e os parâmetros A_T e T_0 são funções não lineares de SG e dos parâmetros A_T e T_0 aproximados por meio dos dados experimentais ASTM D-86.

Adicionalmente, foram feitas comparações entre as temperaturas experimentais e os valores de temperatura de ebulição associadas à 10 %, 30 %, 50 %, 70 % e 90 % de vaporização aproximadas pelo novo modelo proposto e pelo modelo publicado na literatura. Percebeu-se que as diferenças encontradas entre o novo modelo e os dados experimentais foram menores do que as apresentadas pelo método publicado por Riazi-Daubert. Isto é um indicativo de que o novo modelo proposto apresenta bons resultados e pode ser uma alternativa para uso no monitoramento diário da qualidade de matéria-prima de refinarias.

5.1 Trabalhos Futuros

Dada a importância do uso destes modelos de conversão, são necessários mais estudos para validação das equações propostas neste trabalho. Para isto, sugere-se que as mesmas sejam aplicadas em um conjunto maior de dados, que englobem outros tipos de petróleos e análises feitas por outros autores. Também é preciso investir em um maior rigorismo nas técnicas de ajuste utilizadas, evitando a forma linearizada e utilizando diretamente a forma não linear da distribuição de Riazi.

Além disso, é indicado que as análises e validações sejam feitas considerando valores de SG específicos para cada fração destilada. Para isso, é necessário que sejam encontrados modelos de distribuição que caracterizem esta propriedade como uma função da fração destilada, da mesma forma como é feito com a temperatura de ebulição.

6 Referências

- CARREÓN-CALDERÓN, B. et al. Thermodynamic Characterization of Undefined Petroleum Fractions using Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 51, p. 14188–14198, 2012.
- DAUBERT, T. E. Petroleum fraction distillation interconversions. *Hydrocarbon Processing*, v. 73, n. 9, p. 75–78, 1994.
- EDMISTER, W.C., POLLOCK, D. H. Phase Relations for Petroleum Fractions. *Chem. Eng. Progr.*, v. 44, p. 905–926, 1948.
- EPE. Balanço energético nacional. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <[http://www.mme.gov.br/documents/10584/1143895/2.1+-+BEN+2015+-+Documento+Completo+em+Português+-+Inglês+\(PDF\)/22602d8c-a366-4d16-a15f-f29933e816ff?version=1.0](http://www.mme.gov.br/documents/10584/1143895/2.1+-+BEN+2015+-+Documento+Completo+em+Português+-+Inglês+(PDF)/22602d8c-a366-4d16-a15f-f29933e816ff?version=1.0)>.
- GEDDES, R. L. Computation of Petroleum Fractionation Estimation of ASTM Distillation Curves from True Boiling Point Distillation Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 33, n. 6, p. 795–801, 1941.
- GUTHRIE, V. B. *Petroleum Products Handbook*. First Edit, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960.
- JONES, D. S. J.; PUJADO, P. R. *Handbook of Petroleum Processing*. Springer, 2006.
- MENDEZ, A; MENEGHINI, R.; LUBKOWITZ, J. Physical and chemical characterization of petroleum products by GC-MS. *Journal of chromatographic science*, v. 45, n. 10, p. 683–9, 2007.
- NEDELICHEV, A. et al. Boiling point distribution of crude oils based on TBP and ASTM D-86 distillation data. *Petroleum and Coal*, v. 53, n. 4, p. 275–290, 2011.
- OFFICE SUPPORT. Definir e resolver um problema usando o solver. Disponível em: <<https://support.office.com/pt-br/article/Definir-e-resolver-um-problema-usando-o-Solver-9ed03c9f-7caf-4d99-bb6d-078f96d1652c?omkt=pt-BR&ui=pt-BR&rs=pt-BR&ad=BR>>. Acesso em: 3 nov. 2015.
- PLAZAS TOVAR, L. et al. Overview and computational approach for studying the physicochemical characterization of high-boiling-point petroleum fractions (350 °C+). *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'Institut Français du Pétrole Energies nouvelles*, v. 67, n. 3, p. 451–477, 2012.
- RIAZI, M. R. Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, n. 11, p. 1731–1735, 1989.

RIAZI, M. R. A Continuous Model for C7+ Fraction Characterization of Petroleum Fluids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 4299–4307, 1997.

RIAZI, M. R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. First Edit. American Society for Testing and Materials, 2005.

RIAZI, M. R.; DAUBERT, T. E. Analytical Correlations Interconvert Distillation Curve Types. *Oil & Gas Journal*, v. 84, p. 50–57, 1986.

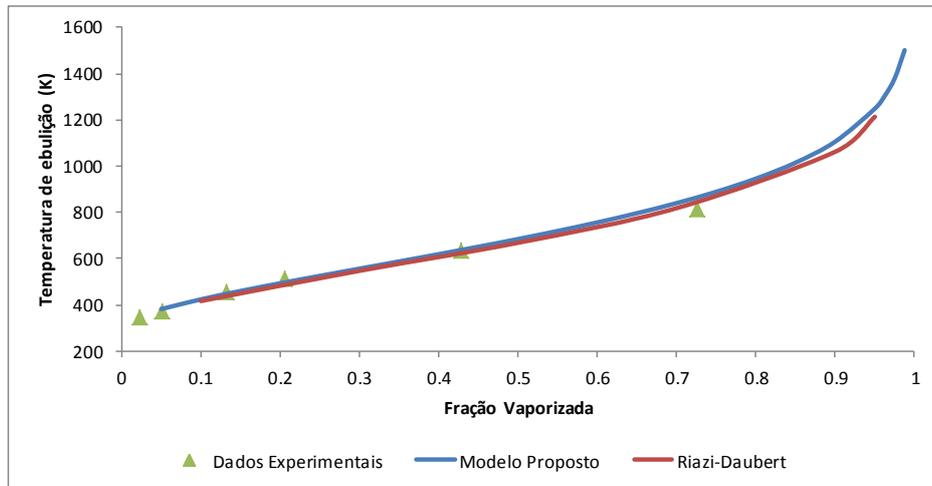
SATYRO, M. A.; YARRANTON, H. Oil characterization from simulation of experimental distillation data. *Energy and Fuels*, v. 23, n. 8, p. 3960–3970, 2009.

STRATIEV, B. D. S. et al. Evaluation of Approaches for Conversion of ASTM into TBP Distillation Data of Oil Fractions. *Oil Gas European Magazine*, n. 4, p. 216–221, 2014.

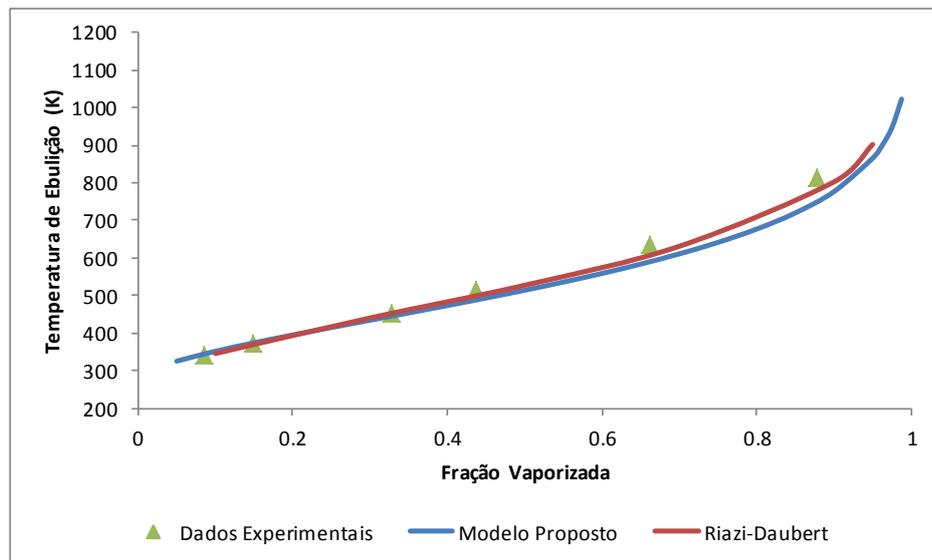
STRATIEV, D. et al. Evaluation of crude oil quality. *Petroleum & Coal*, v. 52, n. 1, p. 35–43, 2010.

7 Apêndice – Curvas obtidas pelo modelo da seção 3.5.4

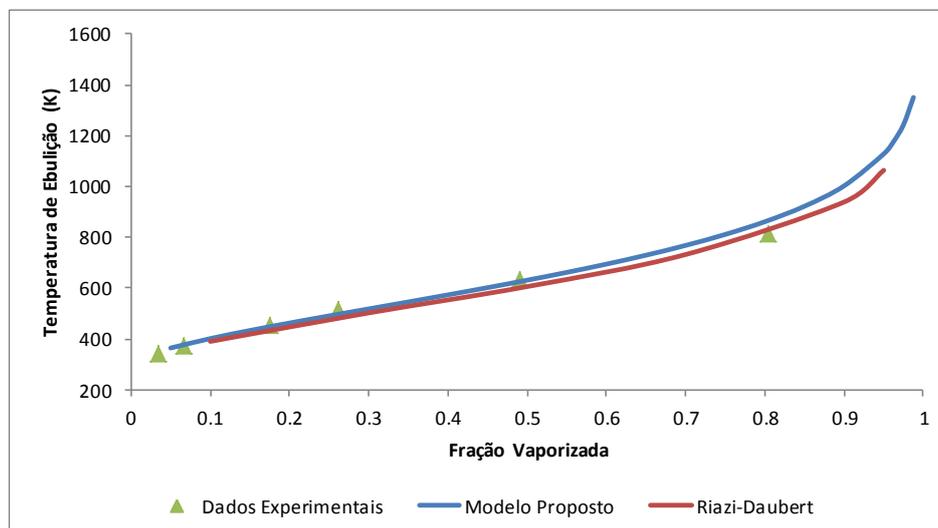
- Libyan 1



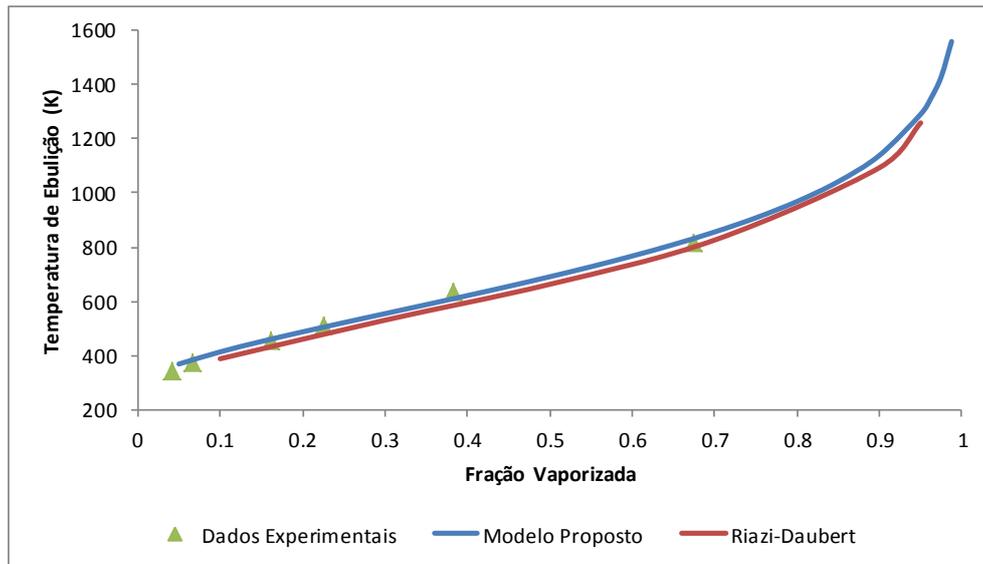
- Libyan 2



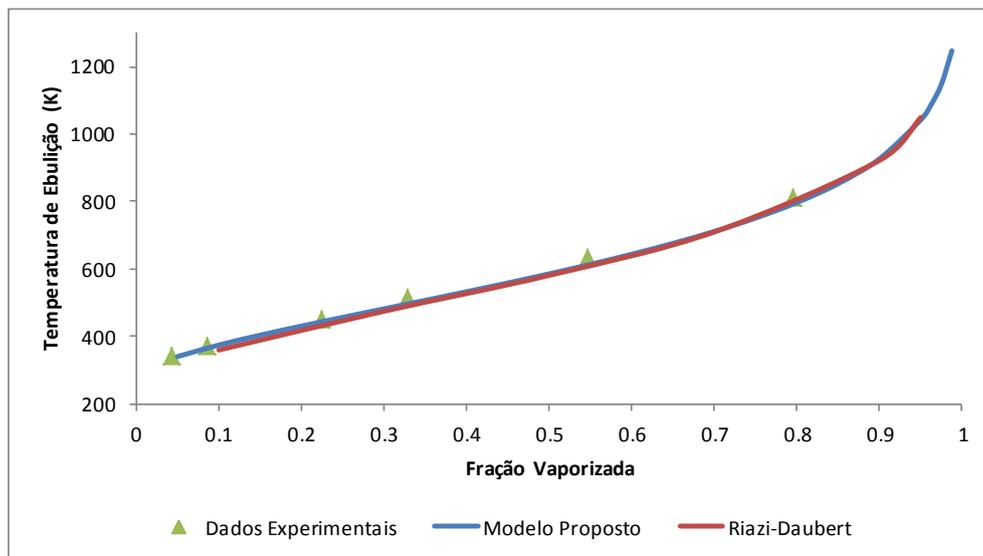
- Gulf of Suez



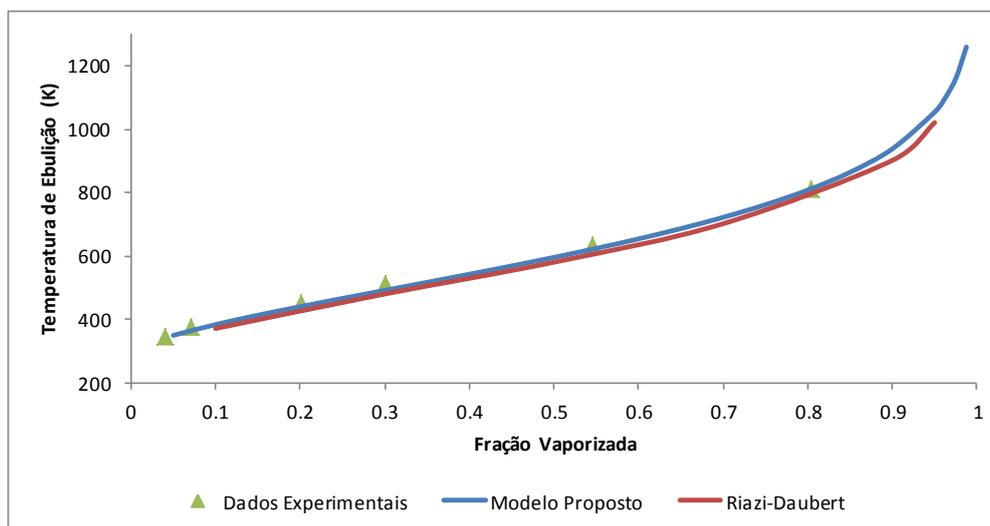
- Syrian



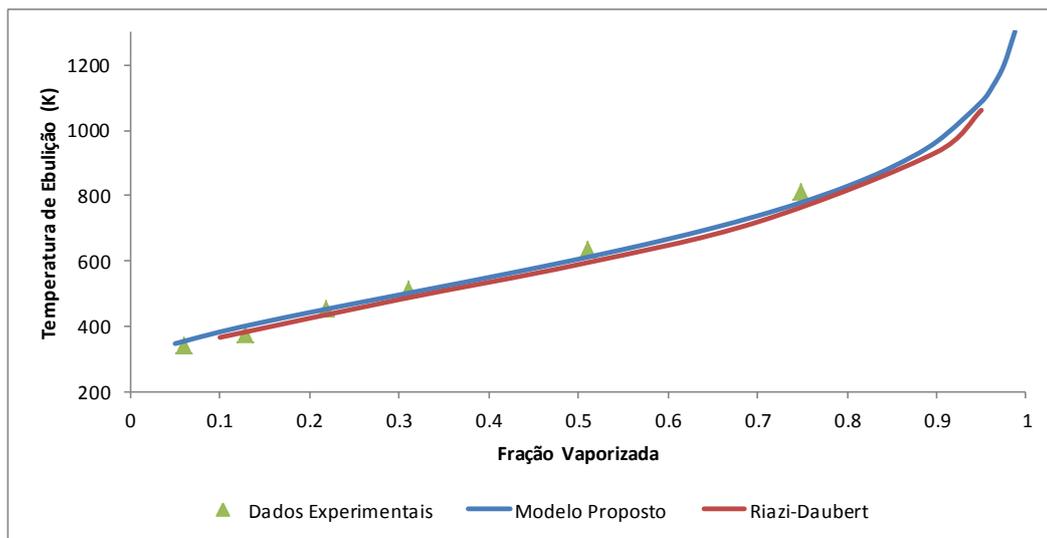
- Light Iranian



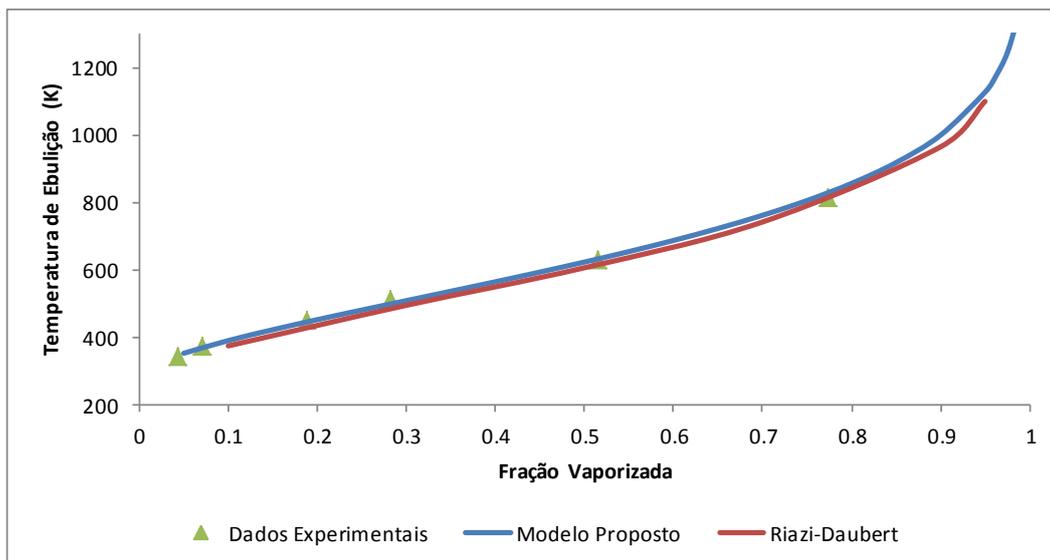
- Light Arabian



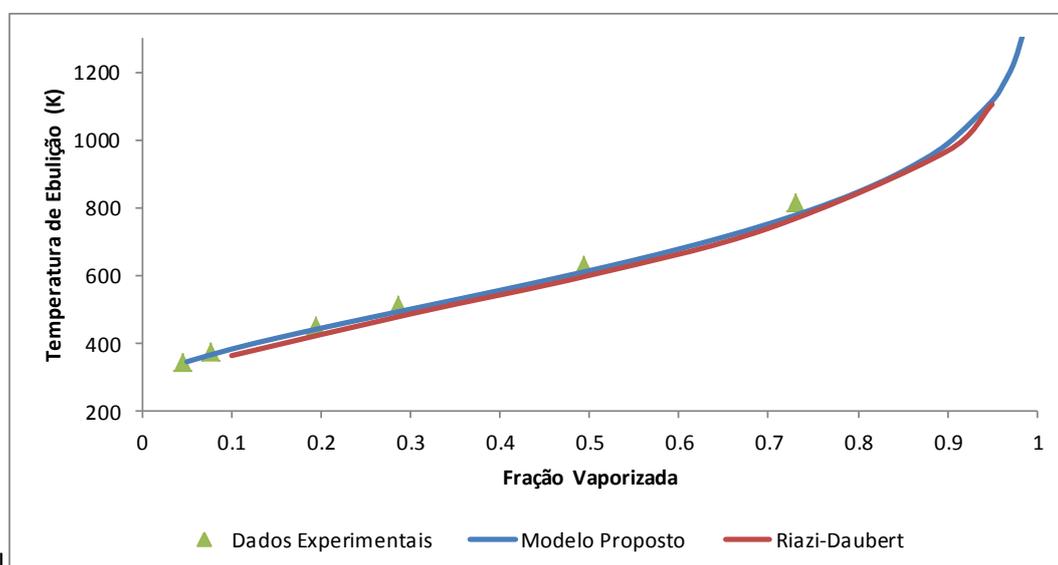
- Heavy Iranian



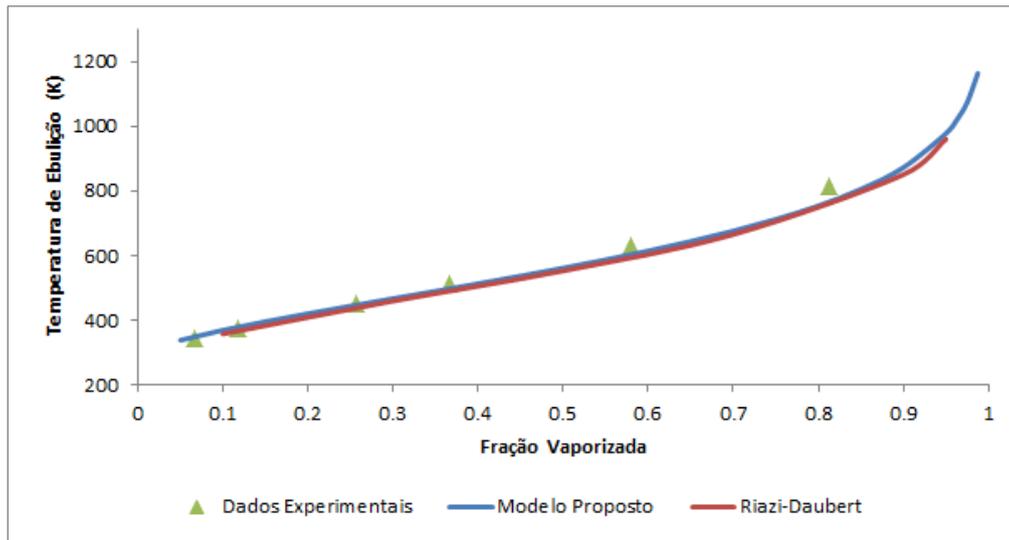
- Arabian AMCO



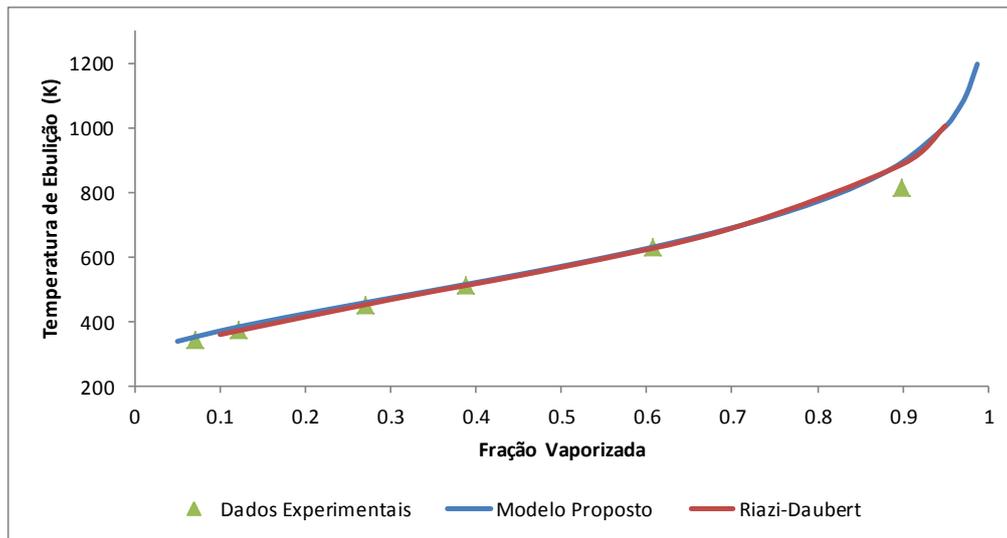
- Kuwaitian



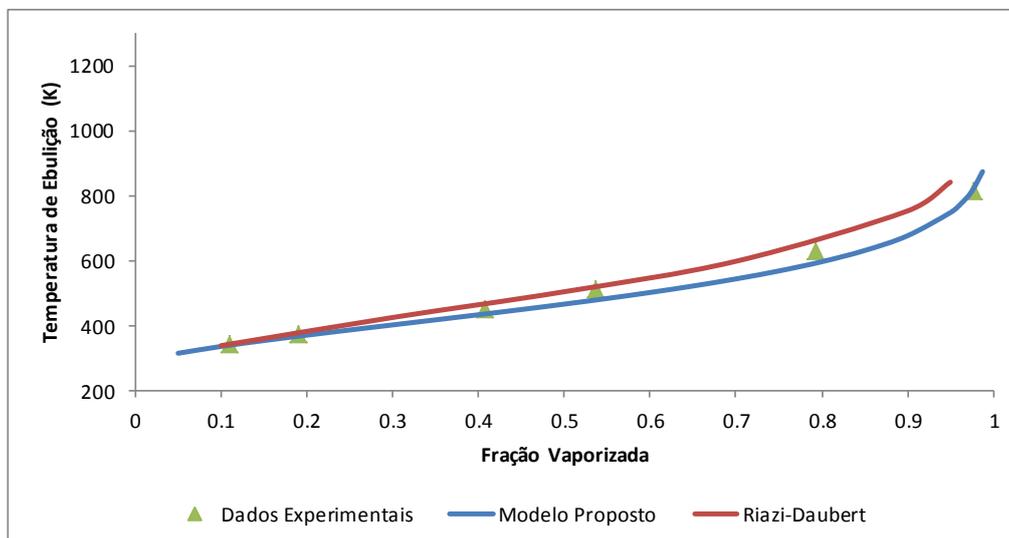
- Iraqi



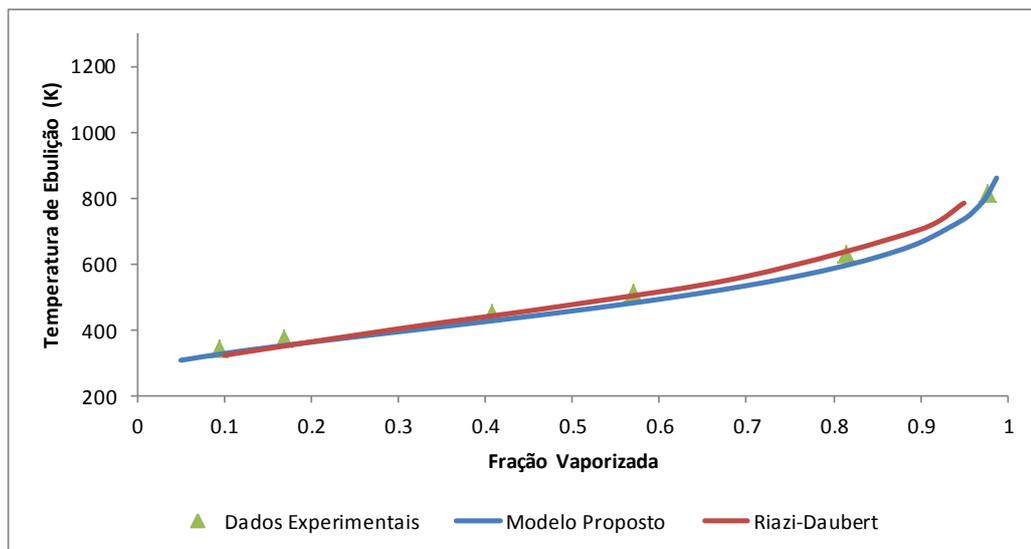
- Light Siberrian



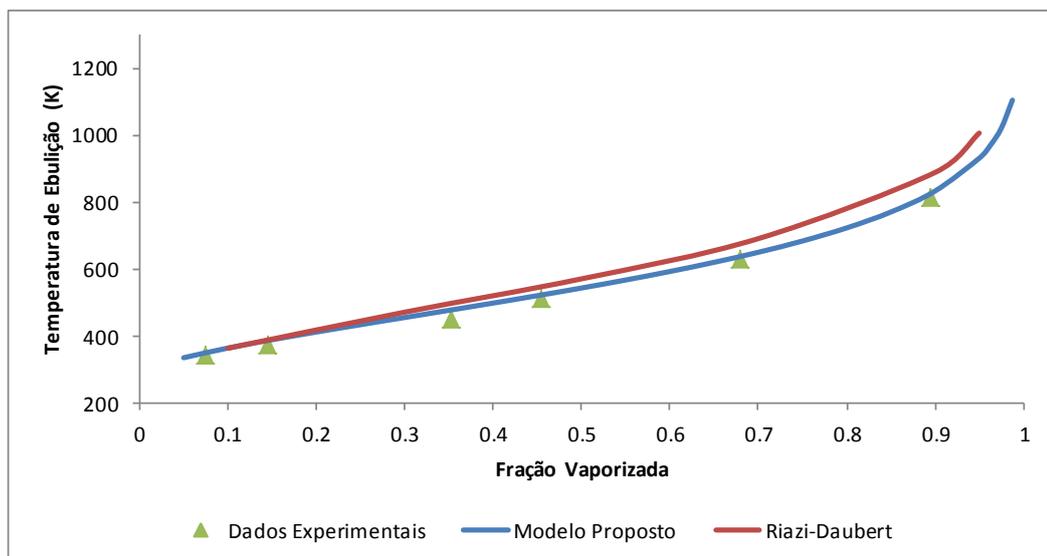
- Zaikinski



- Tengiz



- Kumko



- Light Azerski

