



ESTUDO DAS CURVAS DE DESTILAÇÃO ASTM D1160 EM REGIME TRANSIENTE

Robson Luis Schuarça¹; Emerson Martim²

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica – robsonengquim@gmail.com

² Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica – emerson.martim@pucpr.br

RESUMO

O presente trabalho visa à obtenção e estudo das curvas de destilação ASTM D1160 para diesel e biodiesel em estado transiente. Nele, obtiveram-se dados experimentais das duas variáveis padrão do método, porcentagem volumétrica de combustível destilada e ponto de bolha corrigido, e também das variações de temperatura do balão de destilação, temperatura de topo, volume destilado com o tempo decorrido de processo. Com tais informações é possível construir perfis que relacionam as variáveis do processo duas a duas para que se interprete com mais clareza o processo de destilação dos combustíveis. Estes dados podem ser utilizados também em projetos de colunas de destilação e para uma verificação da qualidade dos mesmos.

Palavras-chave: Curvas de Destilação, Biodiesel Metílico de Soja, Diesel S10 e ASTM D1160.

1. INTRODUÇÃO

O ensaio de destilação ASTM D1160 visa determinar a pressões reduzidas o comportamento dos pontos de bolha para derivados do petróleo e para biodiesel que podem ser parcial ou totalmente evaporados numa temperatura máxima de 400°C. Nele, a amostra é destilada num vácuo entre 0,13 e 6,7 kPa sob condições que simulam o prato teórico de uma destiladora. Sob tais condições, são obtidos dados para o projeto de uma coluna retificadora, como ponto inicial de bolha, curva de destilação, ponto final de bolha e pressão de vácuo (ASTM, 2013).

A curva de destilação é um perfil das temperaturas de bolha de um fluido, ou mistura de fluidos, em função do volume destilado. Tem aplicabilidade na obtenção de propriedades de qualquer mistura de fluidos complexa (LOVSTEAD, et. al., 2010).

Para que se desenvolva uma análise adequada das curvas de destilação obtidas pela ASTM D1160, faz-se necessária a compreensão das características químicas e das propriedades físico-químicas dos combustíveis diesel de baixo teor de enxofre e dos diferentes tipos de biodiesel.

O biodiesel é um combustível composto de ésteres de alquila produzido a partir da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com alcoóis, geralmente metanol e etanol, utilizando-se catalisadores homogêneos ácidos e/ou básicos, ou heterogêneos. Produz-se ainda glicerol e glicerídeos (KNOTHE et. al. 2012).

O óleo diesel é o derivado de petróleo constituído de hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono, de faixa de destilação entre 150°C e 400°C, com componentes parafínicos, aromáticos, naftênicos e oleofínicos. A composição média volumétrica do diesel efluente da



destiladora nas refinarias é de 30% de parafínicos, 45% de naftênicos e 20% de aromáticos, sendo desses 10% monoaromáticos, 12% diaromáticos, 5% triaromáticos e 0,8% poliaromáticos. Há ainda compostos de nitrogênio, de enxofre e de oxigênio (FARAH, 2012).

2. METODOLOGIA

2.1. Destilação a Vácuo Manual

Adicionou-se 200 mL de amostra do combustível, biodiesel metílico ou diesel S10, ao balão volumétrico do destilador junto a pérolas de porcelana. Efetuou-se as conexões necessárias conforme o indicado nas figuras 1 e 2, acionou-se a bomba de vácuo e o aquecimento da manta de forma que a temperatura no balão suba rapidamente. Iniciou-se então a tomada de tempo em um cronômetro. Reduziu-se a taxa de aquecimento a partir da primeira visualização de condensado no bulbo do termômetro de topo. Ao longo do processo, coletou-se o maior número de dados possíveis de temperatura do balão de destilação, temperatura de topo e do volume condensado na proveta, em função do tempo. Construiu-se as curvas de destilação padrão ASTM D1160, que é o perfil do volume de combustível destilado em função da temperatura de bolha corrigida para a pressão atmosférica padrão.



Figura 1 – Destilador ASTM D1160 com Isolamento Térmico

A modelagem utilizada para a correção das temperaturas de bolha obtidas durante o ensaio para a pressão atmosférica é feita segundo as equações de *Atgelt* e *Budusynski* expressas por [1] e [2].

$$AET = \frac{748,1.A}{\frac{1}{T_v} + 0,3861.A - 0,00051606} \quad [1]$$

$$A = \frac{5,9992 - 0,977447.\log P}{2663,129 - 95,76.\log P} \quad [2]$$

Onde P é a pressão absoluta em que o ensaio foi efetuado, em mmHg, T_v é a temperatura do ensaio em K, e AET (*atmospheric equivalent temperature*), é a temperatura de bolha corrigida para a atmosfera padrão, em K (ASTM, 2013).

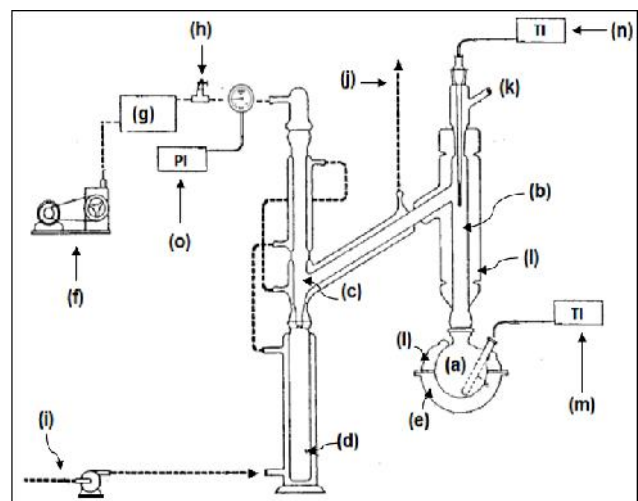


Figura 2 – Arranjo do Destilador ASTM D1160 Manual.

O detalhamento do sistema utilizado para a destilação está expresso na Tabela 1.

Tabela 1 - Aparato de Destilação

Item	Equipamento
(a)	Balão de Destilação
(b)	Coluna de Evaporação
(c)	Condensador
(d)	Proveta Graduada Refrigerada
(e)	Manta de Aquecimento



- (f) Bomba da Vácuo
- (g) Regulador de Pressão
- (h) Válvula de Repressurização
- (i) Alimentação da Água de Refrigeração
- (j) Saída de Água de Refrigeração
- (k) Terminal Fechado
- (l) Isolamento Térmico
- (m) Termômetro do Refervedor
- (n) Termômetro de Topo
- (o) Manômetro de Bourdon

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variáveis de processo possíveis de ser obtidas no ensaio são tempo (t), temperatura do balão de destilação, ou do refervedor (TR), temperatura de topo (TT), volume destilado (V), vazão volumétrica de condensado (Q) e taxas de aquecimento do refervedor e do topo (θ).

De forma a relacionar as variáveis em forma de gráficos, é necessário analisar a aplicabilidade de cada par de variáveis, e se elas geram uma boa forma de interpretar o processo. São possíveis 36 combinações, expressas na matriz resultado, equação 4.

$$\begin{bmatrix}
 t,t & TT,t & TR,t & V,t & Q,t & ,,t \\
 t,TT & TT,TT & TR,TT & V,TT & Q,TT & ,,TT \\
 t,TR & TT,TR & TR,TR & V,TR & Q,TR & ,,TR \\
 t,V & TT,V & TR,V & V,V & Q,V & ,,V \\
 t,Q & TT,Q & TR,Q & V,Q & Q,Q & ,,Q \\
 t,, & TT,, & TR,, & V,, & q,, & ,,
 \end{bmatrix} \quad [4]$$

Os termos da diagonal da matriz não devem ser considerados, pois não apresentam distinção entre parâmetros. Os termos de cima da matriz apresentam a mesma variação entre propriedades dos termos de baixo, com inversão entre os eixos do gráfico.

Como as variações temporais apresentam maior clareza de interpretação do perfil com a variável tempo na abscissa, desprezou-se os

termos da parte de cima da matriz. Chegou-se na matriz da equação 5.

De forma a obtenção algébrica destes pares, aplica-se o conceito de combinação simples, dentro de uma análise combinatória, segundo a equação 3, em que n é o número de elementos, igual a 6, e p é o número de permutações dos n elementos, igual a 2 (HAZZAN, 1977). O resultado é de 15 combinações possíveis.

$$C_{n,p} = \frac{n!}{p!(n-p)!} \quad [3]$$

Estes resultados possíveis estão representados na matriz da equação 5.

$$C_{n,p} = \begin{bmatrix}
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 t,TT & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 t,TR & TT,TR & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 t,V & TT,V & TR,V & \cdot & \cdot & \cdot \\
 t,Q & TT,Q & TR,Q & V,Q & \cdot & \cdot \\
 t,, & TT,, & TR,, & V,, & q,, & \cdot
 \end{bmatrix} \quad [5]$$

Dentre os pares remanescentes, selecionou-se para este trabalho apenas os representados pela primeira coluna, que tratam de variações temporais, pois geram uma interpretação imediata.

O termo $a_{4,3}$, que representa a variação do volume destilado em função da temperatura do refervedor é adotado pela ASTM D1160, no entanto com mudanças, em que o volume recuperado é expresso em porcentagem do volume recuperado e a temperatura do refervedor é convertida para a pressão atmosférica padrão como ponto de bolha corrigido, AET (ASTM, 2013).

Os demais termos desta matriz são desprezados em função de sua baixa contribuição para a interpretação do processo.

Expressou-se, portanto, neste trabalho, os perfis dos termos da matriz da equação 6.



$$C_{n,p} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ t, TT & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ t, TR & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ t, V & \cdot & AET, V\% & \cdot & \cdot & \cdot \\ t, Q & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ t, u & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad [6]$$

Para a amostra comercial de biodiesel metílico, os dados de volume recuperado por tempo estão expressos na tabela 2, e perfilados na figura 3.

Tabela 2 – Dados experimentais de volume, em mL, e tempo, em min.

Tempo	Volume	Tempo	Volume
17,6	0	25,9	80
18	6	26,6	85
18,5	10	27	90
19,2	14	27,4	96
19,6	18	27,6	100
20,3	22	28,3	107
20,6	26	29,1	112
21,6	36	29,5	118
22,1	40	29,9	124
22,6	47	31,1	136
23,4	54	32,3	150
23,9	60	33,3	157
24,6	66	34,1	164
24,9	71	34,8	174
25,6	75	35,5	180

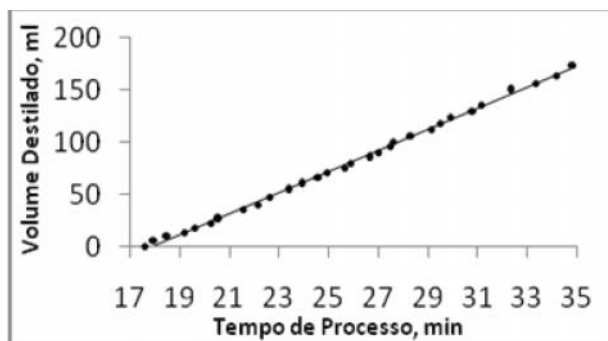


Figura 3 - Dados experimentais de volume por tempo

Da regressão linear da curva da figura 3, com coeficiente de correlação R^2

= 99,8%, obteve-se a equação de volume destilado em função do tempo, equação 7.

$$V(t) = 10,178.t - 182,308 \quad [7]$$

Aplicando-se o conceito de taxa de variação instantânea da equação 8 na equação 7, obtém-se a função vazão volumétrica $Q(t)$, representada pela equação 9 (FLEMMING, et. al., 2004).

$$Q(t) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{V(t1+h) - V(t1)}{h} = \frac{dV}{dt} \quad [8]$$

$$Q(t) = 10,178 \quad [9]$$

Obtêm-se com este procedimento que o comportamento da vazão volumétrica durante o ensaio foi constante, e igual a 10,178 mL/min. No entanto, este comportamento não deve ser tomado como absoluto, pois efetuando outra rotina de cálculo, em que se dividiu o volume destilado, V_i , em um intervalo t_{i+1} e t_i pelo mesmo intervalo, considerando a vazão constante dentro deste mesmo intervalo, como indicou-se na equação 9.

$$w(t_i) = \frac{V_i}{t_{i+1} - t_i} \quad [10]$$

Na figura 4, estão perfilados os comportamentos da vazão obtida pela equação 9, com $Q(t)$, e pela equação 10, com $\phi(t)$.

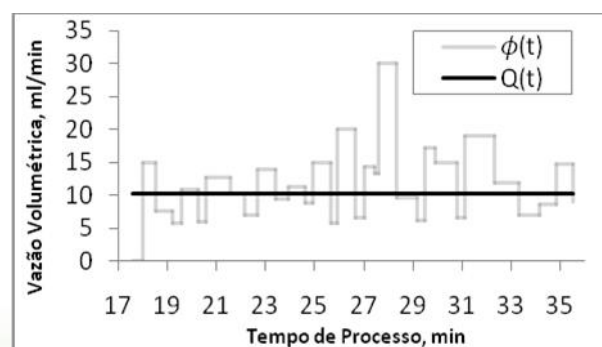


Figura 4 - Perfis de Vazão Volumétrica



Os dados obtidos de temperaturas de topo e refervedor ao longo do tempo de ensaio estão expressos na tabela 3.

Tabela 3 - Dados experimentais de tempo, t , em min, temperatura do topo (TT), em °C e temperatura do refervedor (TR), em °C

t	TT	TR	t	TT	TR
17,6	176	196	25,9	191	200
18,0	180	196	26,7	191	200
18,5	183	196	27,0	191	200
19,2	185	197	27,5	191	200
19,6	185	197	27,6	191	200
20,3	187	197	28,3	192	200
20,6	187	197	29,2	192	201
21,6	187	198	29,5	192	201
22,2	187	198	29,9	192	201
22,7	189	198	31,1	193	202
23,4	189	199	32,3	194	203
23,9	190	199	33,3	194	203
24,6	190	199	34,2	194	205
25,0	190	199	34,8	195	207
25,7	191	199	35,5	196	211

Com os dados da tabela 3, pode-se compreender temporalmente como se comportou termicamente o combustível no contato com os medidores de temperatura de topo e fundo, bem como uma estimativa da temperatura do mesmo no meio da coluna, com a temperatura média (TM).

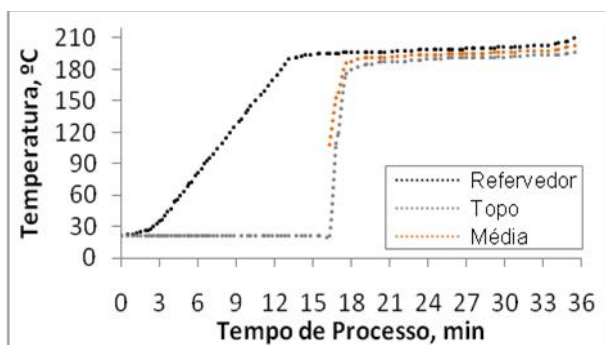


Figura 5 - Perfis de Temperatura ao longo do tempo

O crescimento acentuado na temperatura de topo a partir dos 18 minutos é indicador de troca de calor entre os vapores destilados e o bulbo do termômetro de mercúrio, e portanto, do início da destilação. A pequena diferença entre as temperaturas de topo e refervedor indica que pouco calor foi perdido para o meio ambiente, a 22°C em função de um bom isolamento térmico, a base de silicato de cálcio. A diferença mínima entre ambas foi de 8°C, e a diferença média a partir dos 18 minutos fora de 10°C.

De forma a estudar as taxas de aquecimento do refervedor e do topo, utiliza-se a conceito de quociente entre a diferença das temperaturas experimentais T_{i+1} e T_i pelo tempo decorrido entre os instantes t_{i+1} e t_i , da equação 11.

$$u(t_i) = \frac{T_{i+1} - T_i}{t_{i+1} - t_i} \quad [11]$$

Os comportamentos das taxas de aquecimento no processo estão representados na figura 6. Do início do processo a 13 minutos, aconteceu apenas o aquecimento do sistema manta e balão. A redução desta taxa no intervalo de 13 a 18 minutos indica que a energia térmica que estava sendo utilizada para o aquecimento do fluido começou a ser utilizada como entalpia de vaporização dos componentes mais voláteis.

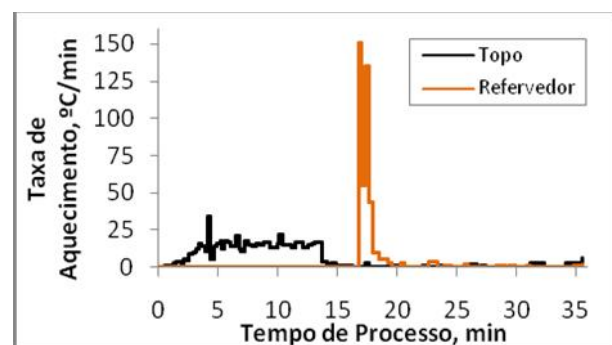


Figura 6 - Taxas de aquecimento

A partir da evaporação destes compostos, constata-se o aquecimento do



topo, de forma expressiva, da temperatura ambiente à temperatura de saturação dos ésteres metílicos evaporados. A partir de $t = 22$ minutos, o sistema apresenta uma redução nas taxas de aquecimento características de destilação de compostos de características termodinâmicas semelhantes.

De forma padronizada, expressa-se os resultados segundo a ASTM D1160, na forma de perfil de porcentagem volumétrica recuperada em função da temperatura de bolha corrigida, AET.

Este comportamento está expresso na figura 7.

Desta figura, deve-se atentar aos conjuntos de pontos que representam a evaporação de ésteres metílicos das mesmas espécies, onde ocorre a temperatura de bolha constante ou com pouca oscilação.

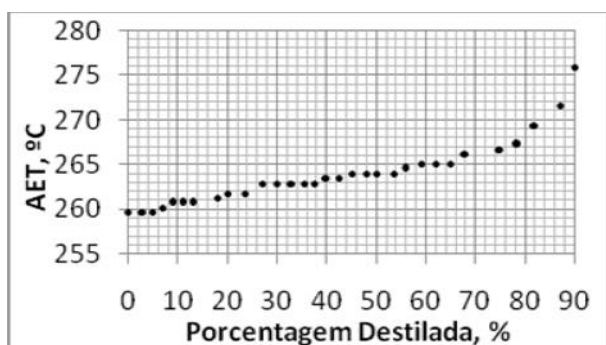


Figura 7 - Curva de Destilação

Dado que este combustível é produzido a partir de óleo de soja e metanol, os ésteres metílicos são originados a partir dos ácidos graxos em maior concentração no respectivo óleo. Segundo Andrade et. al, 2011, são os ésteres de ácidos oléico, linoléico e linolênico.

Para a amostra de diesel S10, os dados de volume recuperado por tempo estão expressos na tabela 4.

Tabela 4 - Dados experimentais de tempo, em minutos e volume, em mL

Tempo	Volume	Tempo	Volume
-------	--------	-------	--------

6,4	0	19,2	88
6,7	2	20,3	94
7,3	2	20,6	98
7,7	3	21,1	101
8,5	4	21,6	104
9,0	8	21,9	108
9,5	11	22,9	112
10,1	16	23,3	116
10,5	20	23,7	119
11,3	22	24,0	122
11,8	26	24,6	126
12,2	30	24,9	128
12,5	31	25,3	130
13,0	36	25,8	134
13,5	38	26,3	136
13,7	41	27,0	140
14,1	46	27,3	143
14,4	48	28,0	146
15,4	52	28,3	148
15,8	56	28,7	149
16,0	58	29,1	152
16,5	62	29,6	153
16,9	66	30,0	156
17,2	68	30,4	158
17,7	70	30,9	160
17,8	76	31,4	162
18,3	78	31,6	166
18,8	81	32,2	168
18,8	86	33,0	171

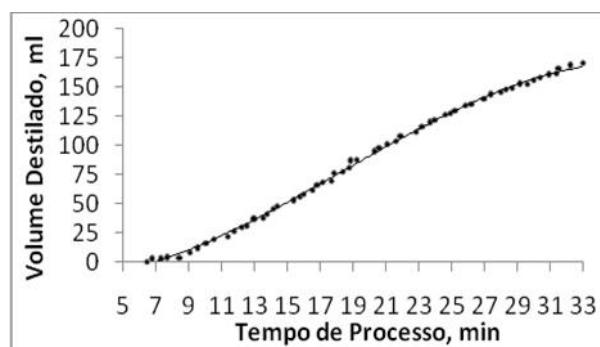


Figura 8- Dados experimentais

Efetuada-se o ajuste cúbico do perfil da figura 8, obtêm-se um coeficiente de correlação $R^2 = 0,988$, representado pela equação 12.

$$V(t) = -0,009.t^3 + 0,498t^2 - 1,13.t - 13,59 \quad [12]$$



Aplicando-se o conceito da equação 8 na equação 12, obtêm-se a equação diferenciada 13.

$$Q(t) = -0,027t^2 - 0,9954.t - 1,131 \quad [13]$$

Aplicando-se a equação 10 nos dados experimentais de tempo e volume da tabela 4, considerando a vazão em cada intervalo de tempo de leitura constante, obtêm-se o perfil $\phi(t)$.

Os perfis $Q(t)$ e $\phi(t)$ para o diesel S10 estão expressos na figura 9. Ambos apresentam alto grau de semelhança, salvo os desvios de 17,8 a 18,3 minutos e 31,6 a 32,2 minutos. Neste caso, o perfil diferencial da vazão volumétrica pelo tempo não se mostrou como constante, e sim como uma função polinomial.

Diferenciando a equação 12 em relação ao tempo, igualando a zero e resolvendo a equação de reta obtida obtêm-se o tempo de máxima vazão volumétrica, igual a 18,4 min, com vazão igual a 8 ml/min. Se mostra discrepante, pois no intervalo de 17,8 e 18,3 minutos, a vazão foi de 45 mL/min.

Os dados obtidos de temperaturas de topo e referedor ao longo do tempo de ensaio estão expressos na tabela 5.

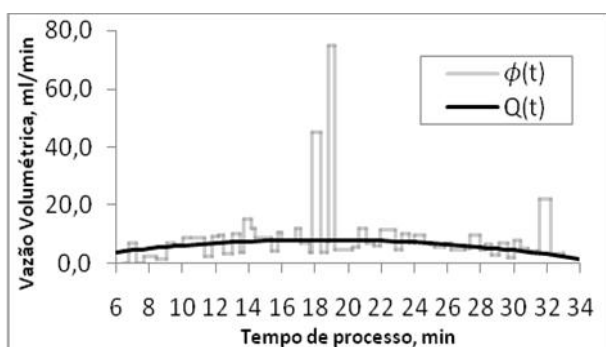


Figura 9 - Perfis de vazão volumétrica por tempo

Perfilaram-se os dados de temperatura de topo, temperatura do balão de destilação e a média aritmética de ambas, em função do tempo. Estes perfis estão representados no gráfico da figura 10.

Tabela 5 - Dados experimentais de tempo, t, em min, temperatura do topo (TT), em °C e temperatura do referedor (TR), em °C

t	TT	TR	t	TT	TR
6,4	25	117	19,2	157	184
6,7	25	120	20,3	161	188
7,3	25	122	20,6	163	190
7,7	68	125	21,1	162	192
8,5	80	130	21,6	166	194
9,0	90	132	21,9	169	191
9,5	95	134	22,9	170	198
10,1	103	137	23,3	173	200
10,5	108	140	23,7	174	201
11,3	102	144	24,0	178	204
11,8	104	146	24,6	178	205
12,2	117	150	24,9	180	206
12,5	119	152	25,3	182	209
13,0	123	154	25,8	183	210
13,5	126	156	26,3	185	211
13,7	130	159	27,0	186	214
14,1	133	160	27,3	188	215
14,4	133	163	28,0	188	217
15,4	136	165	28,3	190	218
15,8	139	167	28,7	190	219
16,0	140	169	29,1	193	220
16,5	142	171	29,6	193	221
16,9	144	172	30,0	194	223
17,2	146	174	30,4	195	224
17,7	147	176	30,9	195	225
17,8	150	178	31,4	198	227
18,3	151	180	31,6	200	229
18,8	153	181	32,2	200	230
18,8	154	183	33,0	200	234

A partir de sete minutos, inicia-se a evaporação dos componentes mais voláteis do diesel, dado que o termômetro de topo tem sua temperatura aumentada pela troca de calor dos vapores com seu bulbo. Após este mesmo instante, o perfil temperatura do referedor em função do tempo, apresenta-se como uma equação de reta, por seu alto coeficiente de correlação $R^2 = 98,9\%$ que está



representada pela equação 10. Este comportamento é característico de todos os combustíveis diesel, dado que é composto por espécies orgânicas derivadas do petróleo, com volatilidades decrescentes.

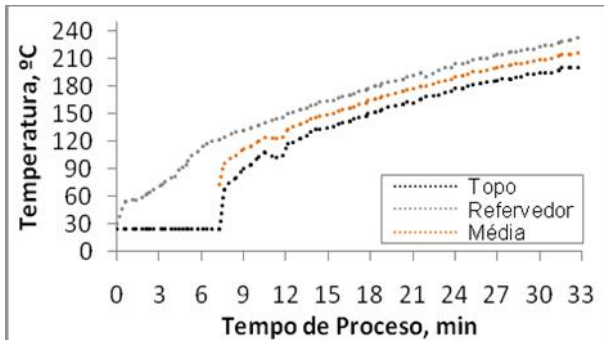


Figura 10 - Temperaturas em função do ensaio

A partir deste mesmo instante, o perfil temperatura do refrervedor em função do tempo, apresenta-se como uma equação de reta, por seu alto coeficiente de correlação $R^2 = 98,9\%$ que está representada pela equação 14. Este comportamento é característico de todos os combustíveis diesel, dado que é composto por espécies orgânicas derivadas do petróleo, com volatilidades decrescentes.

$$TR(t) = 4,283.t + 97,65 \quad [14]$$

O comportamento da temperatura de topo apresenta um desvio no intervalo de 11,5 a 12 minutos fruto de condensação de vapores nas paredes da coluna com seu refluxo dada a perda de calor para o meio. Isto se com o vale no mesmo intervalo de tempo na figura 9. Houve maior condensação dado que o fluxo mássico de vapor foi pequeno, transportando menos energia.

Os perfis do gráfico da figura 11 indicam a taxa de aquecimento do balão de destilação e do topo em função do tempo. Para o refrervedor, o intervalo entre o início do processo a oito minutos, ocorre o aquecimento do líquido no balão pela manta de aquecimento.

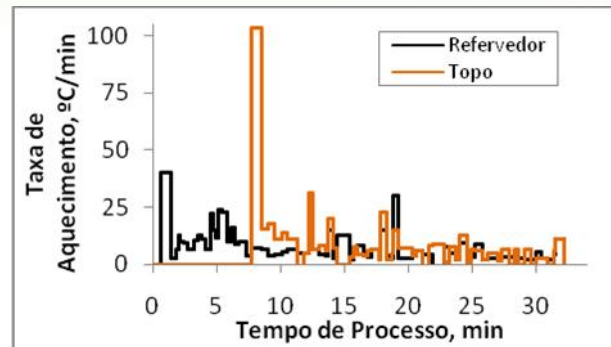


Figura 11 – Taxa de aquecimento em função do tempo de processo

Então, do perfil de aquecimento de topo, verifica-se o início da evaporação do combustível, pois sua temperatura aumentou apreciavelmente. Os picos de ambos os perfis indicam aumentos de temperatura, sendo do refrervedor indicador de fornecimento de energia para compostos menos voláteis e para o topo, um alto fluxo de vapores.

O gráfico de temperatura de bolha corrigida em função da porcentagem volumétrica destilada é o método padrão de expressão de dados, prevista pela ASTM D1160. Como verificou-se na figura 10 o teor linear do perfil $TR \times t$, ocorreu da mesma forma para o gráfico da figura 12.

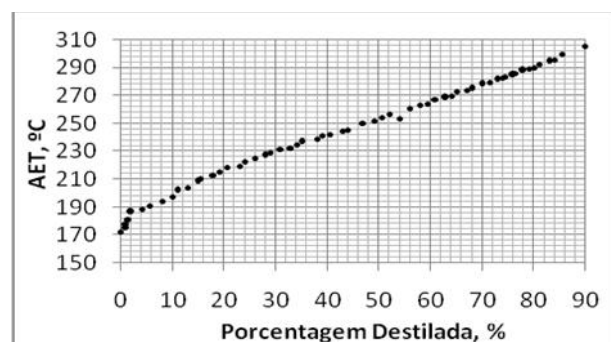


Figura 12 - Curva de destilação ASTM D1160

4. CONCLUSÕES

Com a análise das curvas em estado transiente foi possível interpretar o processo de destilação a vácuo ASTM D1160 de maneira mais aprofundada, de modo que se visualizou de forma mais



clara os fenômenos físicos associados à destilação.

Interpretou-se a vazão volumétrica de condensado em função do tempo de processo por duas rotinas de cálculos distintas, diferencial e experimental por intervalos, analisando suas diferenças. De forma global, o método diferencial se mostra adequado para a representação do processo, dada a facilidade de sua obtenção, no entanto a segunda metodologia se mostrou mais adequada para a função, pois apresenta mais detalhes do processo na forma picos, e apresenta o processo com um caráter ilustrativo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, D. de F. **Caracterização de Biodiesel Através da Separação dos Constituintes por Cromatografia Líquida**. 2011, 144p. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ. Rio de Janeiro - RJ.

ASTM Standard D 1160, 2013. **Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure**. ASTM International, West Conshohocken, PA.

FARAH, M. A. **Petróleo e Seus Derivados: Definição, Constituição, Aplicação, Especificações e Características de Qualidade**. LTC, 2012.

FLEMMING, D. M.; GONÇALVES, M. B. **Cálculo A, Funções, Limite, Derivação e Integração**. Makron Books, 2006.

HAZZAN, S. **Fundamentos de Matemática Elementar. Combinatória Probabilidade**. Atual Editora, 1977.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. G.; KRAHL, J. RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. Blucher, 2011.

LOVESTEAD, M. T.; WINDOM, B. C.; BRUNO, T. J. **Investigating the Unique Properties of Cuphea-Derived Biodiesel Fuel with the Advanced Distillation Curve Method**. Energy & Fuels, v. 26, p. 3665-3675, 2010.