



ESTUDO DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE FRAÇÕES LEVES DE HIDROCARBONETOS A PARTIR DE BORRA DE PETRÓLEO

OLIVEIRA, Valter Lima^{1*}; WISNIEWSKI JR, Alberto²

¹ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe

² Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe

* email: valter.lol19@gmail.com

Resumo: *Ao ser extraído e armazenado, o petróleo forma um material no fundo dos containers, denominado de borra de petróleo ou lama de fundo. Por ser um material tóxico, ele não pode ser descartado diretamente na natureza. Este projeto possui um aspecto ambiental ao apresentar vias alternativas para um material prejudicial ao ecossistema, e no contexto industrial, ao apresentar uma proposta de valorização para um resíduo. A borra de petróleo proveniente das estações de exploração pertencentes à UO-SEAL (Petrobras), foi caracterizada e estudada a agregação de valor através da aplicação do processo de craqueamento térmico para a produção de frações leves de hidrocarbonetos que possam ser aplicados como fontes de energia. Ao ser aplicada ao processo de micropirólise rápida, foi possível obter hidrocarbonetos na faixa do n-C₉ ao n-C₃₆.*

Palavras-chave: *Borra de petróleo, Craqueamento térmico, Hidrocarbonetos.*

1. INTRODUÇÃO

A busca no mercado por novas fontes de petróleo tem se intensificado, assim como projetos que estudem o melhoramento e desenvolvimento de processos, que visem à otimização na obtenção de produtos.

No processo de extração e armazenamento do petróleo, é comum o aglomeramento de óleo, areia ou pó de pedra, podendo formar uma massa final entre 10-20 vezes maior que o resíduo

inicial (SANTOS *et al.*, 2000). A borra de petróleo, seca, caracteriza-se por conter matéria orgânica acima de 95%. Os elevados teores de resíduos de carbono e de asfaltenos indicam a presença de hidrocarbonetos de alta massa molecular (ZUBAIDY e ABOUELNASR, 2010). Por possuir uma alta capacidade calorífica, o craqueamento térmico mostra-se eficiente na quebra das moléculas orgânicas pesadas em frações leves de hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2007).

Schmidt e Kaminsky (2001), apresentam um estudo de separação do óleo da borra e distribuição dos produtos entre 460 °C e 650 °C. Eles encontraram que entre 70% e 84% do óleo pode ser separado da borra.

Liu *et al.* (2009), pesquisou a alteração da perda de massa e composição dos gases produzidos pela pirólise da borra de petróleo. A conclusão apresenta que 80% do carbono orgânico total podem ser transformados em CHs, pelo processo de pirólise; também foi possível verificar que a produção de CHs foi mais significativa na zona de temperatura de 600-723 K.

Ma *et al.* (2014), mostram que em condições experimentais é possível recuperar até 87,9% do óleo a 550 °C de uma mistura de razão de 1:2 de borra e quartzo. Também pôde ser mostrado que o processo de pirólise favorece a produção de cadeias longas de n-alcenos e 1-alcenos. As análises dos óleos recuperados indicam que as frações mais altas de saturados (72,5%) e menores de asfaltenos foram encontradas na temperatura de 550 °C.

Pánek *et al.* (2014), traz um estudo da pirólise utilizando cálcio como aditivo. Mostrando que fase inorgânica na presença de hidrogênio pode contribuir para a estabilização dos radicais primários gerados durante a pirólise, o que reduz significativamente a formação da fase de carboneto sólido e isto conduz a um elevado grau de conversão do material orgânico da borra em produtos gasosos e líquidos de alto poder calorífico e baixo teor de enxofre. A maior parte do enxofre é fortemente ligado na forma de CaS.

Wang *et al.* (2007), estudaram a influência da temperatura na pirólise lenta. O estudo abordou temperaturas entre 400 °C a 700 °C em diferentes condições, mostrando a distribuição dos produtos da pirólise quanto à obtenção da gasolina, diesel e óleo pesado, assim evidenciando a viabilidade de se obter produtos de maior valor agregado que a matéria-prima de origem.

Neste Trabalho a borra foi submetida a análise termogravimétrica, para que possa ser estudado o perfil de degradação do material; A espectroscopia de fluorescência de raio X por energia dispersiva e ao processo de craqueamento térmico.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostra

A borra de petróleo utilizada nesse trabalho foi cedida pela UO-SEAL (Petrobrás), proveniente da estação de Carmópolis-SE. O resíduo foi coletado no fundo do tanque três de Bonsucesso, a amostra foi coletada na data 01 de novembro de 2012. Pela aparência, ela apresenta coloração preta e característica aquosa.

2.2. Análise Termogravimétrica

Na análise de TG foi utilizado equipamento de marca Shimadzu, modelo TGA-50. Foi utilizado o nitrogênio como gás de purga com fluxo de 40 mL min⁻¹. Aproximadamente 10,349 mg da borra de petróleo foi aquecida da temperatura ambiente a 900 °C, com uma taxa de 10 °C min⁻¹.

2.3. Espectro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

O aparelho utilizado para as análises foi da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS. O equipamento foi utilizado na forma quali-quantitativa, a faixa de trabalho variou entre os átomos Na (15 kV) e Ti (50 kV). O equipamento foi calibrado com padrão de referência de liga metálica com Cr=18,395%, Mn= 1,709%, Fe= 70,718%, Ni= 8,655%, Cu= 0,278% e Mo= 0,245%. A atmosfera para realizar as análises foi o ar.

2.4. Micropirólise *off-line*

O sistema foi montado, utilizando um tubo de vidro borossilicato (200 mm x 8 mm D.E. x 5 mm D.I.), no qual foi enrolado uma resistência de Níquel-Cromo (8 Ω) com capacidade para atingir 500 °C. Uma das extremidades foi acoplado a um fluxo de nitrogênio de 2 mL min⁻¹ que foi mantido durante todo processo, e na outra extremidade foi acoplado um cartucho contendo carvão, previamente ativado em estufa a 110 °C durante 24 h. Cerca de 50 mg da amostra homogeneizada, foi depositada em um pedaço de lã de vidro, que foi colocada no interior do tubo de borossilicato. Iniciando o processo, que em demorou cerca de 3 min para atingir 500 °C, mantido por 30 segundos. Após os ensaios serem realizados, os compostos contidos no carvão

ativado foram eluídos com n-heptano para um balão volumétrico de 1 mL, que posteriormente submetidas a análises GC/MS.

2.5. Curva de Calibração

A curva de calibração foi realizada utilizando uma amostra de diesel comercial como padrão. Foram preparadas cinco soluções de concentrações de 5 $\mu\text{L mL}^{-1}$, 10 $\mu\text{L mL}^{-1}$, 20 $\mu\text{L mL}^{-1}$, 40 $\mu\text{L mL}^{-1}$ e 60 $\mu\text{L mL}^{-1}$. Posteriormente sendo colocadas para análise com os parâmetros descritos no item 2.5.

2.6. Cromatografia Gasosa Com detector de Ionização por Chama

As análises foram realizadas por cromatografia gasosa em um sistema CGxCG-DIC LECO/Agilent 7890A O conjunto de colunas CG consiste de HP-5MS (30 m x 0,25 mm d.i., filme 0,25 μm) na primeira dimensão e uma DB-17 (1,5 m x 0,1 mm d.i., filme 0,1 μm) na segunda dimensão. As condições para a primeira dimensão foram, modo *split* (1:20) com injeção de 1,0 μL a 290 °C, com Hidrogênio como gás de arraste a uma taxa constante de 1 mL min^{-1} . A programação da temperatura do forno primário foi de 70 °C (1 min), 15 °C min^{-1} até 170 °C (0 min), 2 °C min^{-1} até 300 °C (10 min). A programação da temperatura do forno secundário foi de 80 °C (1 min), 20 °C min^{-1} até 180 °C, 2 °C min^{-1} até 300 °C (15 min).

3. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Análise Termogravimétrica

A Figura 1 representa a análise de TG e DTG da borra de petróleo *in natura* em função da perda de massa. A faixa que compreende a temperatura inicial até 100 °C corresponde a perda de água que foi de 65,05%, podendo ser vista pela derivada termogravimétrica. Da temperatura inicial até 400 °C é a faixa caracterizada pela destilação de hidrocarbonetos que foi de 15,60%. A faixa de 400-600 °C é referente ao processo de craqueamento térmico (BROWN e GALLAGHER, 2003).

A análise mostra que na temperatura de 400 a 600 °C cerca de 3% da borra é convertida em hidrocarbonetos de cadeias leves, e obtendo uma porcentagem de 6,95 % de carvão.

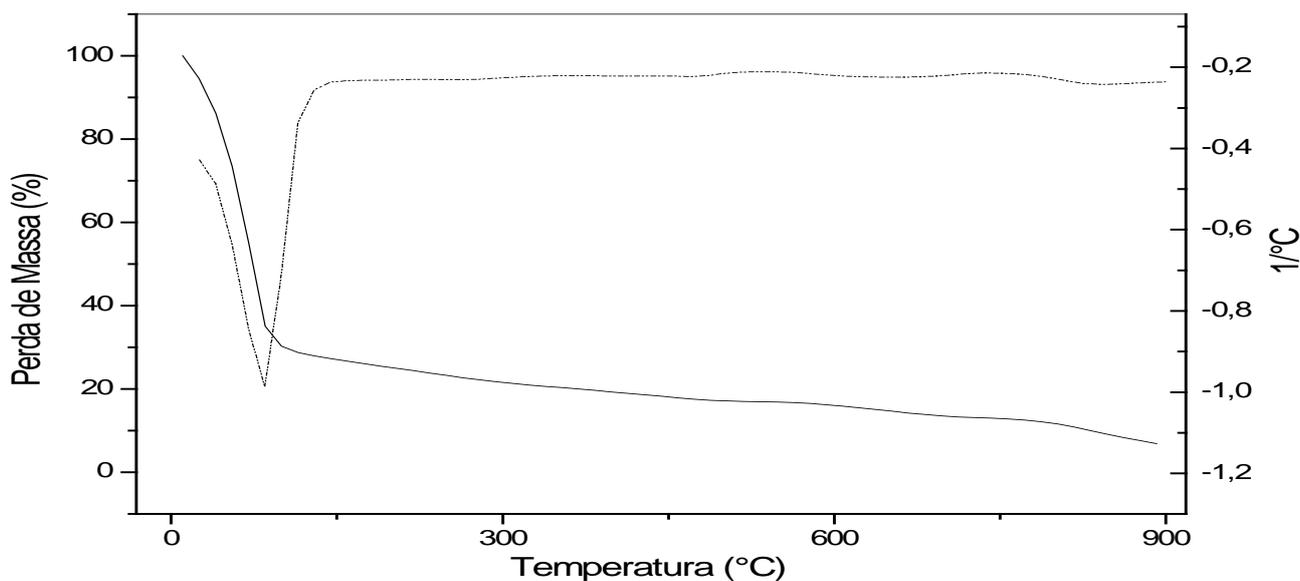


Figura 1 – TG e DTG da borra de petróleo (*in natura*).

Na Figura 2 está apresentada a análise termogravimétrica da borra de petróleo seca. Pelo o gráfico do DTG é possível enxergar duas faixas distintas de perda de massa, a primeira referente à destilação de hidrocarbonetos nas temperaturas de 200 a 400 °C que possuiu uma perda de 28,83%. A segunda zona de perda de massa é caracterizada pelo craqueamento térmico da amostra, a qual possuiu uma perda de 13,44% (BROWN e GALLAGHER, 2003).

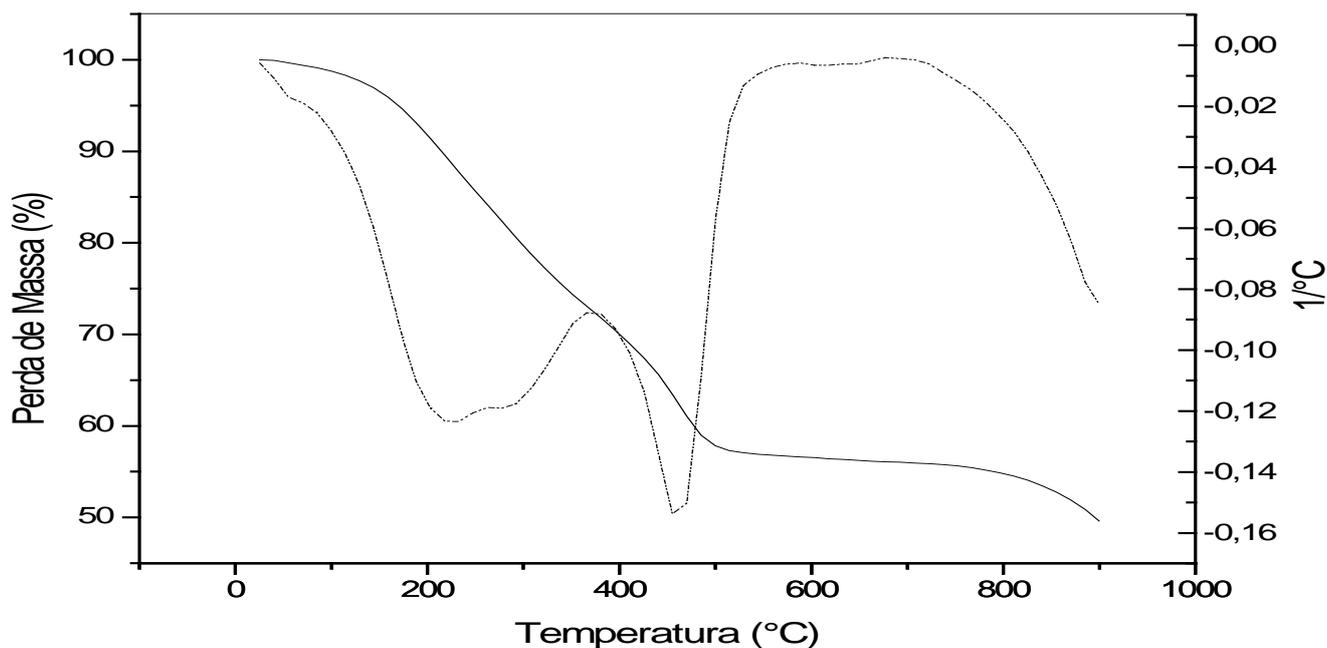


Figura 2 – TG e DTG da borra de petróleo seca.

3.2. Espectro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 1 apresenta a análise quali-quantitativa por EDX da borra de petróleo, realizada em duplicada. Com uma média de balanço de carbono de 94,95%.

Tabela 1 – Análise de EDX (ppm)

Elementos	Borra de Petróleo
Cl	37001,383 ± 29
Fe	7810,925 ± 82
S	2921,652 ± 44
Ca	1553,615 ± 62
Ba	670,194 ± 50
K	629,787 ± 1
Sr	71,435 ± 0
Br	47,826 ± 1
Ce	34,066 ± 16

Pela quantidade relativa de cloro obtido, era de se esperar a presença de sódio. Isso não ocorreu devido ao equipamento não conseguir detectá-lo.

A Tabela 2 apresenta a análise quali-quantitativa por EDX da borra de petróleo seca, realizada em triplicata. Com uma média de balanço de carbono de 86,22%.

A borra apresentou os átomos de Cl, S, Na, e Fe como majoritários, retidos nas cinzas de forma concentrada, com porcentagem de 4,7% para o cloro, 1,75% para o sódio e 1,46% para o enxofre. A alta concentração de cloro na amostra é causada pelo processo de salinização, o cloreto estar principalmente associado aos átomos de Ca, K e Na formando sais.

Tabela 2 – Análise de EDX (ppm)

Elementos	Borra de Petróleo Seca
Cl	66761,458 ± 316,08
Na	24850,72 ± 1130,76
S	20649,13 ± 178,45
Fe	18388,19 ± 213,16
Ca	2290,03 ± 199,32
Ba	1644,22 ± 15,37
Si	993,20 ± 25,69
Al	948,85 ± 19,42
K	448,991 ± 12,68
P	379,27 ± 27,37
Sr	188,516 ± 2,05
Ce	111,71 ± 16,22
Br	93,19 ± 1,30
Zn	11,780 ± 3,92
Zr	7,057 ± 2,33
Rb	3,60 ± 0,38

3.3. Micropirólise *off-line*

Na Figura 3 está apresentando o cromatograma da solução da borra bruta dissolvida em *n*-heptano (50 mg mL⁻¹), e injetada nos mesmo parâmetros que a solução de óleo obtida na pirólise.

É possível observar o aumento dos picos da borra pirolisada em comparação ao material sem tratamento térmico, como também o aumento das cadeias de *n*-alcanos. Isso mostra a eficácia da pirólise para a conversão da borra de petróleo em uma fração de hidrocarbonetos de interesse comercial.

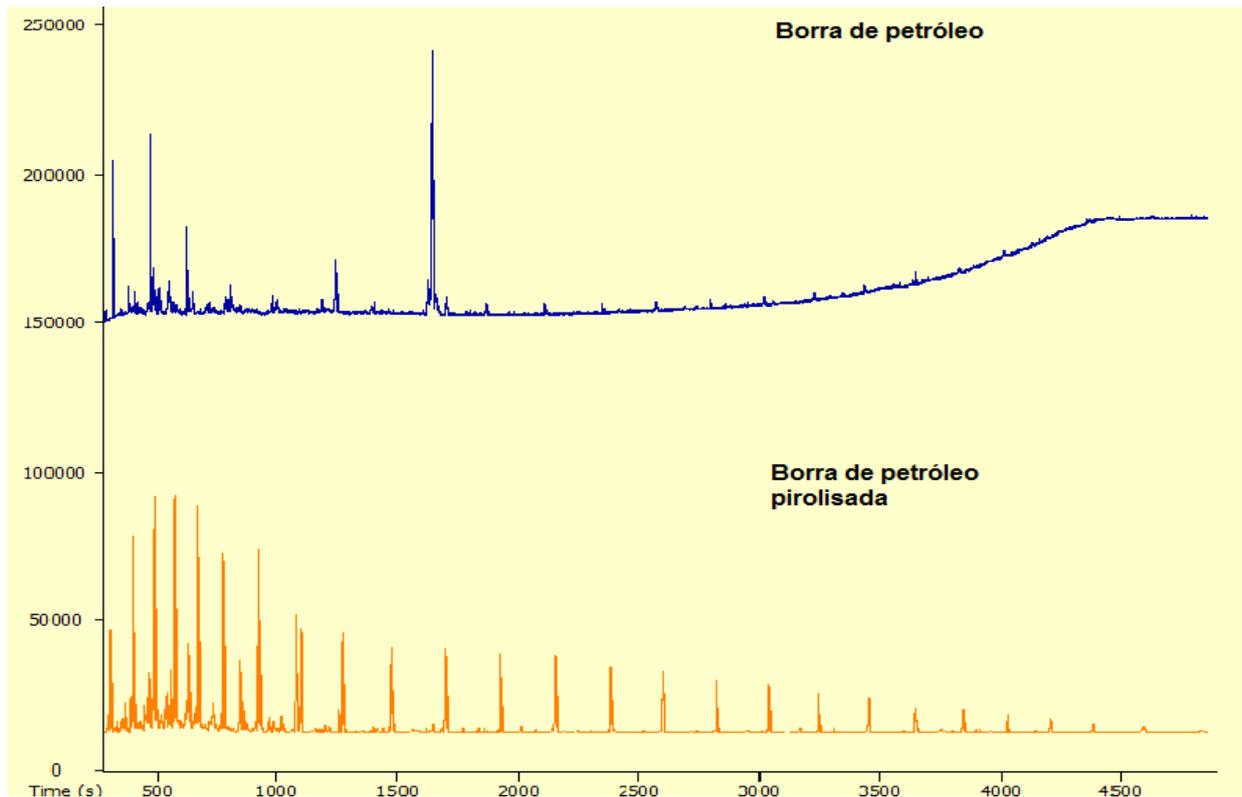


Figura 3 – Cromatograma da borra *in natura* e pirolisada.

Com fins de observar qual procedimento teria maior aproveitamento de massa. Foi realizado o processo de pirólise da borra *in natura* e seca, representada pelos cromatogramas nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Neles podemos observar *n*-alcanos de baixa massa molecular e picos de maiores intensidades no cromatograma da borra seca, mostrando possível maior rendimento do mesmo.

Para poder quantificar, foi realizada uma curva de calibração, descrito na metodologia. Com ela foi possível obter uma regressão linear, de coeficiente angular igual a 3893330.45 e coeficiente linear -515639699.69, e coeficiente de correlação $r^2 = 0,9961$. Com a equação da reta foi encontrando a concentração em $\mu\text{L mL}^{-1}$, pela Equação (1).

$$\text{Concentração} = \frac{\text{área} - c. \text{linear}}{c. \text{angular}} \quad (1)$$

A partir da concentração, foi encontrado o rendimento. A pirólise da borra seca foi possível ter um rendimento de $21,75 \pm 0,84\%$, enquanto a borra *in natura* teve um rendimento de $3,85 \pm 0,16\%$.

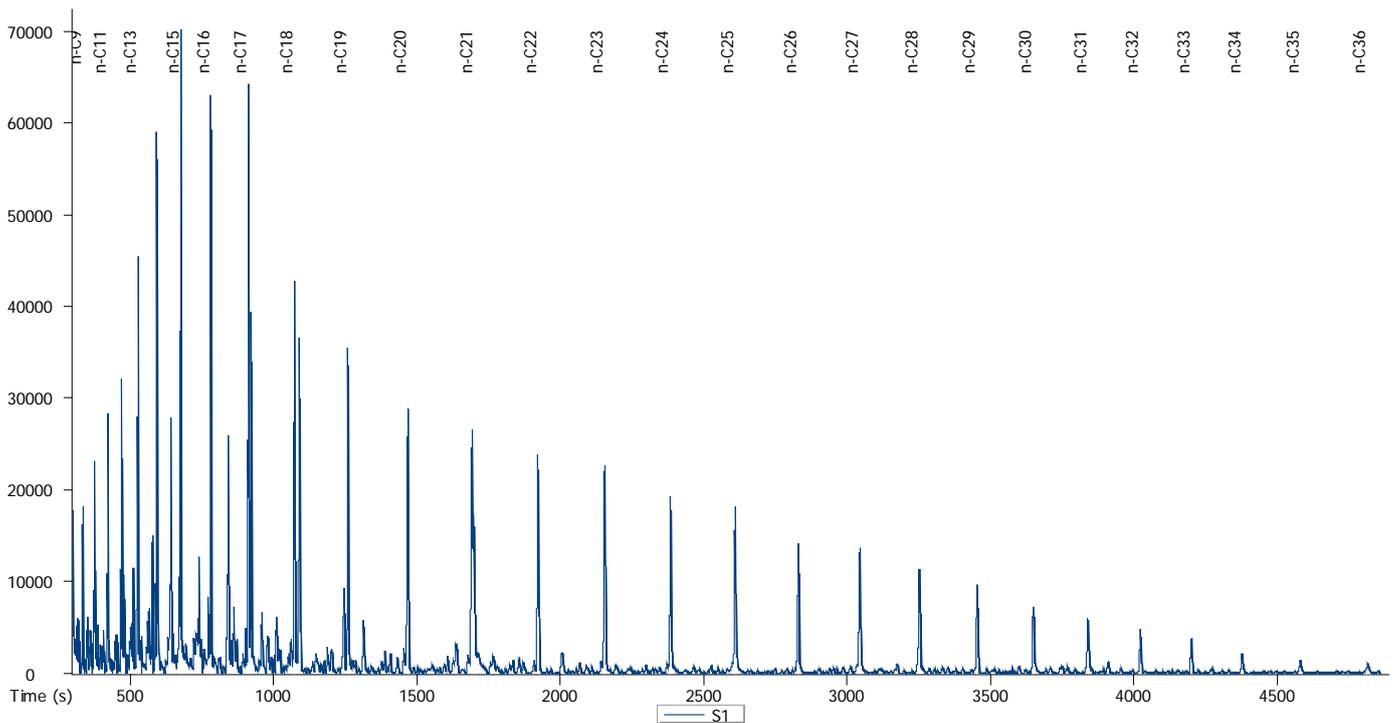


Figura 4 – Cromatograma da pirólise da borra *in natura*.

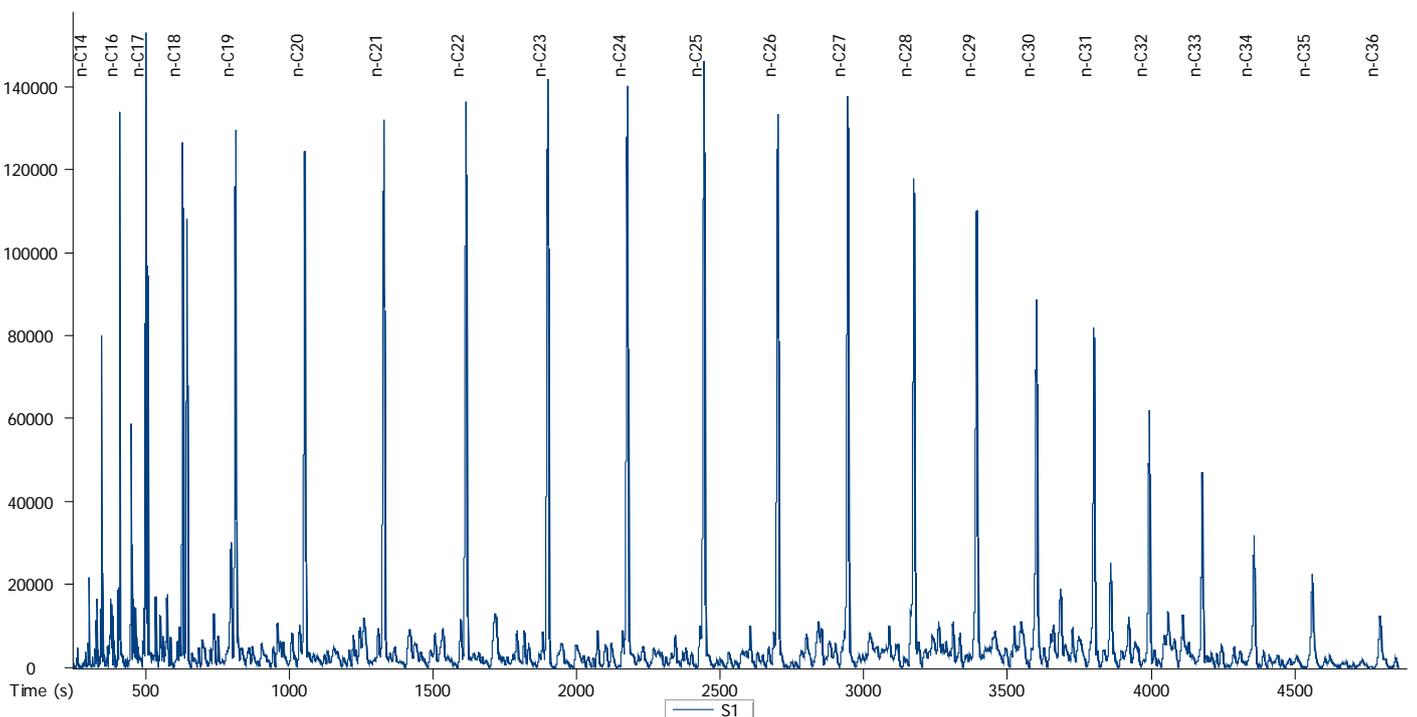


Figura 5 – Cromatograma da pirólise da borra seca.

A pirólise da borra seca também foi realizada com a atmosfera de hidrogênio, com o intuito de verificar a interferência de uma atmosfera reativa no perfil final da amostra. Comparando o cromatograma da borra com atmosfera inerte e a de hidrogênio (Figura 6), não é possível notar

nenhuma mudança significativa no seu perfil. Ela também não demonstrou grandes mudanças no rendimento comparando com a atmosfera inerte, apresentou um rendimento de 24,9%.

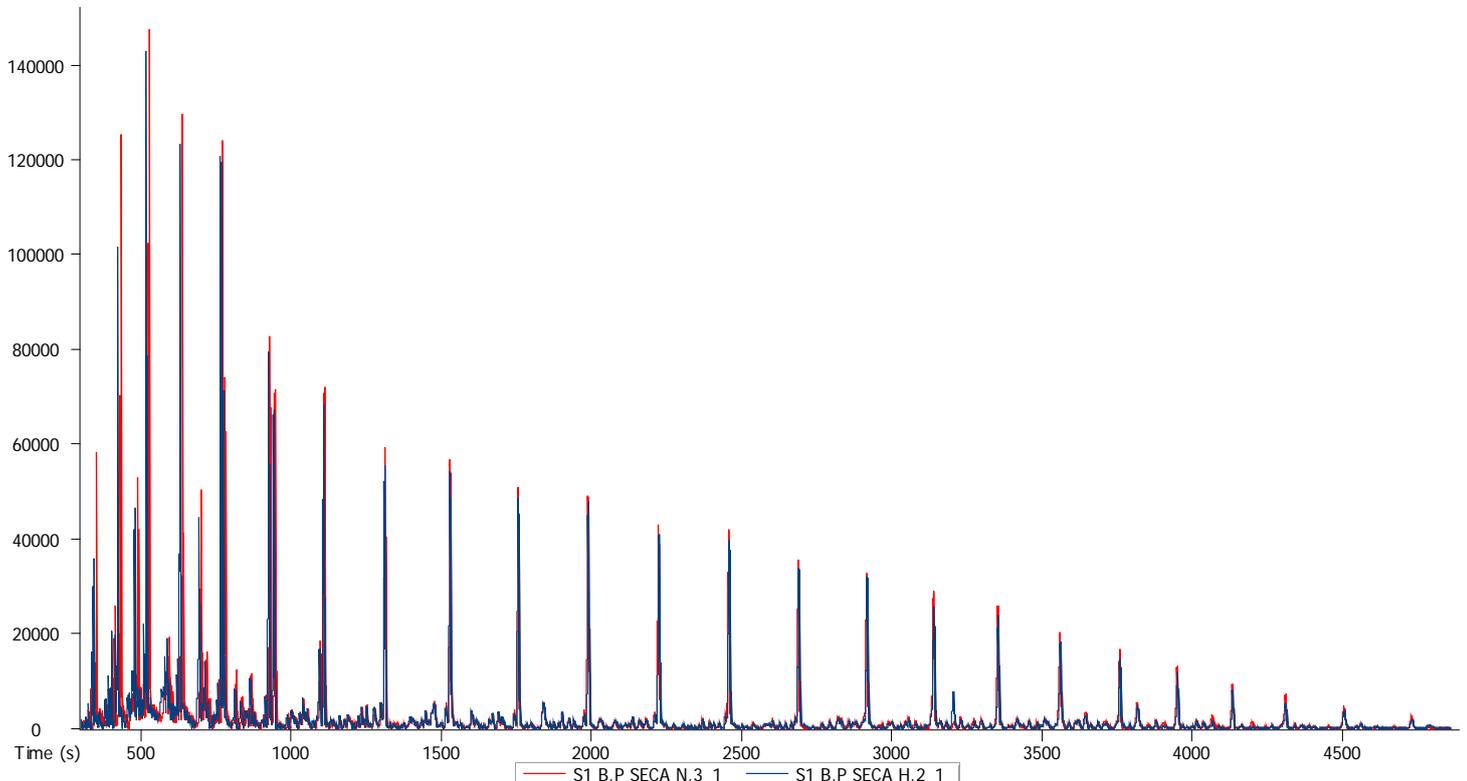


Figura 6 – Cromatograma da pirólise com nitrogênio (vermelho) e hidrogênio (azul).

Ao se utilizar a atmosfera reativa, hidrogênio, era de se esperar uma mudança no perfil cromatográfico. Possivelmente isso não ocorreu por a borra seca ter uma maior concentração de inorgânicos, como é demonstrado no EDX, eles podem estar atuando como catalisadores, como mostra Pánek *et al.* (2014).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do processo de pirólise da borra de petróleo, foi possível identificar a possibilidade para obtenção de novos produtos de maior valor agregado em comparação com a matéria de origem. Foi possível obter até cerca de 20% (v/m) de hidrocarbonetos de cadeias leves ($n-C_9$ a $n-C_{36}$) a partir do material trabalhado, que ao utilizar a atmosfera de hidrogênio não apresenta diferença no produto da pirólise. Através deste trabalho foi possível avaliar que este resíduo, que demanda um processo de acondicionamento e armazenamento como material perigoso, pode ser convertido em frações com aplicações distintas, além de reduzir o volume do material residual final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROWN, M.; GALLAGHER, P. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 2. Applications to inorganic and miscellaneous materials. Amsterdam: Elsevier, 2003.

LIU, J.; JIANG, X.; ZHOU, L.; HAN, X.; CUI, Z. *Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis*. Journal of Hazardous Materials, 161, 1208-1215, 2009.

MA, Z.; GAO, N.; XIE, L.; LI, A.. *Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge whit solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 105, 183-190, 2014.

PÁNEK, P; KOSTURA, B; CEPELÁKOVÁ, I; KOUTNÍK, I; TOMSEJ, T.. *Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 108, 274-283, 2014.

SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F. *Caracterização de massa argilas contendo resíduos proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural*. Cerâmica. São Paulo, 48, 115-120, 2002.

SCHIMIDT, H.; KAMINSKY, W. *Pyrolysis of oil in a fluidised bed reactor*. Chemosphere, 45, 285-290, 2001.

WANG, Z.; GUO, Q; LIU, X; CAO, C. *Low Temperature Pyrolysis Characteristics of Oil Sludge under Various Heating Conditions*. Energy & Fuels, 21, 957-962, 2007.

ZUBAIDY, E.A.H.; ABOUELNASR, D.M. *Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction*. Process Safety and Environmental Protection, 88, 318-326, 2010.

STUDY OF PROCESS TO OBTAINING LIGHT OIL FRACTIONS FROM OIL SLUDGE

OLIVEIRA, Valter Lima^{1*}; WISNIEWSKI JR, Alberto²

¹ Chemistry Engineering Department, Federal University of Sergipe

² Chemistry Department, Federal University of Sergipe

* email: valter.lol19@gmail.com

Abstract: *When, the crude oil are upstream and stored it can form a material at the bottom of the containers, called as oil sludge or mud bottom. To be a toxic material, it can not be ruled directly in nature. This project has an environmental aspect to present alternative routes for material harmful to the ecosystem, and by the industrial context, to propose a recovery of this residue. The studied oil sludge was obtained from the operating stations belonging to the UO-SEAL (Petrobras). The material characterization and the conversion studies to add value was conducted through the application of thermal cracking process seeking for the production of light hydrocarbons fractions that can be applied as energy sources. When the oil sludge was applied to the micropyrolysis experiments, it was possible to produce hydrocarbons in the range from to n-C₉-C₃₆.*

Keywords: *Oil Sludge, Thermal Cracking, Hydrocarbons.*