

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação energética da borra oleosa de petróleo através de um processo de conversão termoquímica

AUTORES:

York Castillo Santiago¹, Letícia de Oliveira Silva Della Colletta², Osvaldo José Venturini², Leandro A. Sphaier¹, Diego Yepes Maya², Rubenildo Vieira Andrade²

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Termociências (LATERMO), Departamento de Engenharia Mecânica (TEM/PGMEC), Universidade Federal Fluminense, Brasil, ²Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída (NEST) Instituto de Engenharia Mecânica (IEM), Universidade Federal de Itajubá, Brasil

Avaliação energética da borra oleosa de petróleo através de um processo de conversão termoquímica

Abstract

A conversão termoquímica de borra oleosa de petróleo foi analisada com o objetivo de avaliar a produção de gás de síntese. A caracterização inicial da borra de petróleo mostrou um Poder Calorífico Superior (PCS) de 42,6 MJ/kg, bem como uma alta concentração de Cromo e Cobalto. A viscosidade da borra de petróleo foi 8550 mPa·s a uma temperatura de 80,5°C, diminuindo a 4469 mPa·s a 81,8°C. Consequentemente, um modelo de equilíbrio químico foi desenvolvido utilizando o software Aspen Plus 11.0®, visando estudar a gaseificação da borra de petróleo e utilizando ar como agente de gaseificação (AG), sendo analisado o efeito do AG sobre a composição e Poder Calorífico Inferior (PCI) do gás de síntese. As composições elementar e imediata do material foram usadas como dados de entrada do modelo, onde a borra foi definida como um material com alta concentração de carbono (81,9%) e com teor de umidade e cinza de 0,1% e 0,2%, respectivamente. Os resultados mostraram um gás de síntese com PCI máximo de 5,7 MJ/Nm³, obtido a uma razão de equivalência de 0,25, associado a uma concentração de monóxido de carbono de aproximadamente 6,1% e de hidrogênio de aproximadamente 11,3%. Portanto, o processo de gaseificação de borra oleosa de petróleo pode se tornar uma alternativa tecnológica para o tratamento de resíduos da indústria de petróleo, sendo possível produzir um gás de síntese com potencial para ser usado em acionadores primários para gerar energia elétrica.

Introdução

A borra oleosa de petróleo (BOP) é um resíduo recalcitrante com pH na faixa de 6,5 a 7,5, caracterizado como uma emulsão estável de água, sólidos, hidrocarbonetos de petróleo (PHCs) e metais (CASTILLO et al., 2021). A estabilidade das emulsões óleo-água depende primariamente de uma camada protetora que previne as gotículas de água se aglomerarem. Essa interface é composta principalmente por emulsificantes como alguns constituintes de PHCs (como asfaltenos e resinas), sólidos finos, ácidos orgânicos solúveis em óleo e outros materiais finamente divididos (KRALOVA et al., 2011).



Figure 1. Foto da amostra de BOP analisada.

Os PHCs e outros compostos orgânicos na BOP podem ser classificados em quatro frações, incluindo alifáticos, aromáticos e compostos asfálticos, a concentração total de cada fração pode variar de 5 a 86,2% em massa, enquanto a porção de umidade e sólidos varia de 30 a 85% e 5 a 46%, respectivamente

(MARTÍNEZ GONZÁLEZ et al., 2018). Devido a existência de alta concentração de PHCs, OS é classificada como um resíduo perigoso que ameaça o meio ambiente e à saúde humana. De acordo com o relatório publicado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2018 a produção nacional de óleo bruto atingiu 3 milhões de barris por dia, colocando o Brasil na nona posição no ranking mundial de produtores de petróleo. Dentre estes 3 milhões de barris, são produzidos 45,8 mil barris por dia de outras cargas, como resíduos de petróleo, resíduos de terminais e resíduos de derivados, que incluem a BOP (ANP, 2018).

Processos térmicos, como pirólise, gaseificação e combustão têm sido propostos para o tratamento da BOP por serem capazes de destruir as frações orgânicas da borra e poder converter as frações inorgânicas em cinzas estáveis ou escória, sendo considerados os métodos mais promissores para o aproveitamento da BOP (MURUNGI; SULAIMON, 2022). O processo de gaseificação converte um material composto de carbono em um gás combustível composto majoritariamente por monóxido de carbono, hidrogênio e metano, que podem ser utilizados como combustíveis para ser convertidos em eletricidade e calor (MARQUES et al., 2021).

No contexto da gaseificação de OS, Nipattummakul et al. (2010) estudaram a gaseificação de amostras de resíduos de petróleo em diferentes temperaturas para determinar a evolução do comportamento das características e propriedades do gás produzido. A análise mostrou um aumento na temperatura do reator, que gerou um aumento da produção de hidrogênio. A utilização de vapor como agente de gaseificação multiplicou a geração de hidrogênio por três, comparado a gaseificação utilizando ar. Ahmed et al. (2014) avaliaram termodinamicamente o processo de gaseificação de BOP, em um sistema adiabático a pressão atmosférica e ar a condições ambiente, analisando a eficiência a frio, energética e exergética. Eles concluíram que a energia química e a exergia do gás produzido é multiplicado por cinco e dez vezes os valores físicos correspondentes, respectivamente, concluindo também que a injeção secundária de ar aumentos a eficiência a frio, energética e exergética.

Considerando o cenário apresentado, o presente trabalho tem como objetivo a determinação do potencial energético da utilização do gás resultante da gaseificação de BOP. Para esta análise foi utilizado o software Aspen Plus 11.0®, utilizando a caracterização de amostras de borra oleosa de petróleo para o desenvolvimento do modelo.

Metodologia

Inicialmente, a caracterização da BOP foi realizada e os dados obtidos foram utilizados na simulação do processo de gaseificação. A partir das simulações, as principais variáveis que influenciam a performance da gaseificação de BOP foram estabelecidas. As considerações para o desenvolvimento do modelo são: I) a simulação é desenvolvida em regime permanente, II) a etapas de secagem e pirólise ocorrem instantaneamente; III) a pressão e a temperatura são uniformes dentro dos reatores, IV) todas as reações atingem o equilíbrio químico; V) Char é assumido com um teor de 100% de carbono; VI) As cinzas são inertes; VII) A formação de alcatrão e hidrocarbonetos pesados durante a gaseificação é negligenciada; VIII) modelo adiabático.

O esquema da simulação é apresentado na Figura 2, onde o bloco utilizado para o estágio de secagem é um reator estequiométrico (R-101), O bloco de separação (V-101) é responsável pela separação do material seco (OILY-DRY) da quantidade de vapor gerado (EXHAUS). O subprocesso de secagem foi simulado dessa forma para simplificar o processo, e o fluxo de OILY-DRY é levado ao reator rendimento (R-102) onde ocorre a pirólise. O bloco utilizado para simular os processos de oxidação

(considerando ar como agente de gaseificação) e redução é um reator Gibbs (R-103), onde utiliza-se o conceito da minimização da energia livre de Gibbs para os cálculos. O fluxo de saída, PRODUC é uma mistura de gases e sólidos (cinzas). Devido a isso foi necessário realizar uma separação através do bloco (V-102), onde os gases resultantes são formados por N_2 , CO , H_2 , CH_4 e CO_2 , enquanto a corrente SOLID corresponde às cinzas.

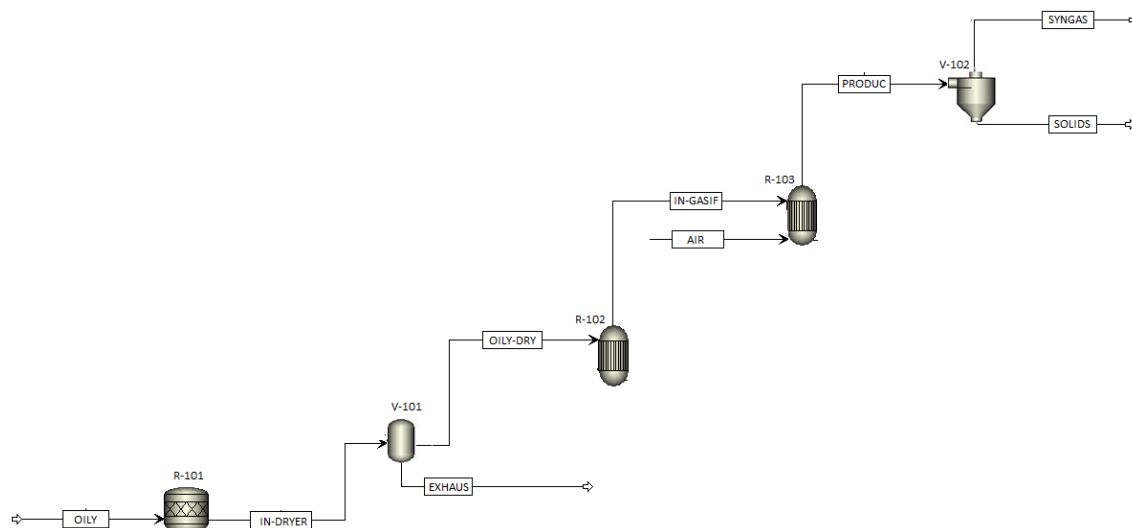


Figura 2. Simulation of OS gasification.

Resultados e Discussão

Viscosidade

As amostras de BOP utilizadas se apresentam em estado sólido à temperatura ambiente, dessa forma foi necessário um pré-aquecimento das amostras por 10 minutos a 85 °C, temperatura qual a amostra consegue fluidez, e é possível realizar a análise. A Figura 3 mostra a curva de viscosidade obtida, na qual pode-se observar que na faixa de 81,8 °C a 80,5 °C os valores de viscosidade estão entre 4.500 e 8.500 centipoise (cP), respectivamente. Também foi observado que apesar das amostras terem sido aquecidas até 85 °C, a medição da viscosidade ocorreu em temperaturas próximas a 80 e 81 °C, devido à queda de temperatura da amostra durante o transporte do banho quente até o início da medição.

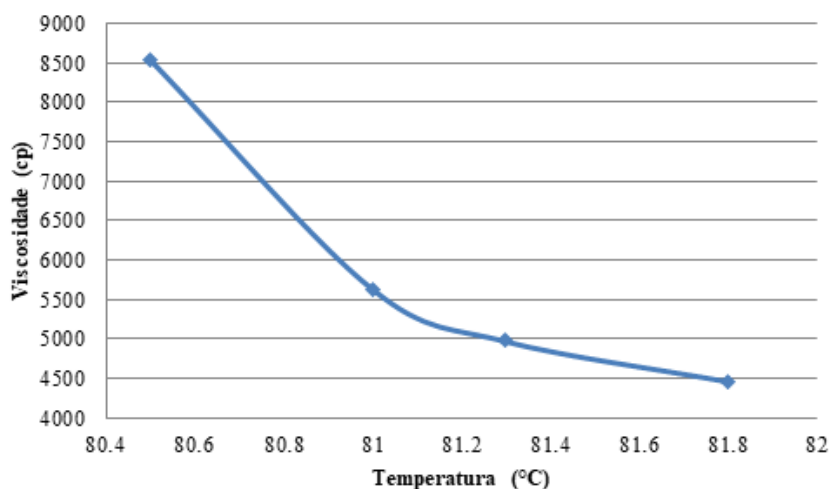


Figura 3. Curva de viscosidade da amostra de BOP

Concentração de metais pesados

Para a análise de metais pesados, foi feita a abertura de cada amostra para realizar a extração dos presentes elementos químicos. Para isto, 0,5 g de amostra foram misturados com 10 mL de ácido nítrico. Em seguida, as amostras foram colocadas em um micro-ondas em dois estágios diferentes, no primeiro as amostras ficaram por 4,5 minutos a 170 °C e no segundo por 5,5 minutos a 180 °C (EPA, 2007). Finalmente, as amostras passaram por um filtro de papel Whatman 42 e levadas a análise quantitativa em espectroscopia por emissão atômica. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de metais presentes na BOP

Elemento	mg/L	mg/kg
Zinco	0,4795	12,467
Níquel	0,602	15,652
Cobre	0,219	5,694
Cobalto	2,586	67,236
Chumbo	0,59	15,34
Cromo	4,939	128,414

Poder Calorífico Superior (PCS)

Para a determinação do PCS, as amostras com massa próxima a 0,5 g, sendo analisadas de acordo com a ASTM D5865-13 (ASTM, 2013). A massa de cada amostra e o respectivo PCS podem ser observadas na Tabela 2. Comparando os resultados obtidos com dados da literatura, é possível observar que as amostras utilizadas apresentam um PCS próximo dos resultados obtidos por Lima (2014) e por Martínez González et al. (2018), que são 42,5-45,1 MJ/kg e 39,9 MJ/kg, respectivamente.

Tabela 2. Massa e PCS de cada amostra de BOP

	Massa (g)	PCS (MJ/kg)
Teste 1	0,6051	42,576
Teste 2	0,6167	42,644
Teste 3	0,5539	42,569
Média aritmética	-	42,596
Desvio padrão	-	0,041

Composição elementar e imediata

A análise elementar foi realizada utilizando um analisador elementar PerkinElmer CHNS/O 2400 Série II, através do método CHNS, onde são quantificadas as concentrações percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, sendo o oxigênio determinado por diferença, onde as medições têm um desvio padrão relativo de $\pm 0,2\%$. A composição imediata foi obtida a partir de um analisador termogravimétrico (TGA) Leco 701. Neste equipamento a composição imediata é determinada pela estabilização da massa da amostra a uma determinada temperatura, sendo de 100 °C para umidade, 950

°C para voláteis e 750 °C para cinzas. Na Tabela 3 são apresentados os resultados da composição elementar e imediata das amostras de BOP

Tabela 3. Composição elementar e imediata em base úmida da BOP

Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
81,94	9,98	0,52	5,15	2,41
Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	
0,10	85,67	0,28	13,95	

As amostras apresentaram uma maior concentração de carbono (aproximadamente 82%), o que reflete em um maior poder calorífico superior (aproximadamente 43 MJ/kg) dessas amostras, assim como uma maior concentração de oxigênio e enxofre, quando comparadas com outros tipos de borras de petróleo como as reportadas por Lima (2014).

Resultados das simulações

O efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás de síntese é mostrado na Figura 4. Pode-se observar que a fração molar de H₂ aumenta até 16,8% a uma RE de 0,4 e posteriormente diminuiu. Esse comportamento é devido a que as reações de shift e de hidrogenação do char (biocarvão) são exotérmicas, dessa forma temperaturas maiores (associada a maiores RE) favorecem a formação dos reagentes dessas reações no equilíbrio de acordo ao Princípio de Le Châtelier, e portanto, serão produzidas menores quantidades de H₂ e CH₄ (HAN et al., 2017).

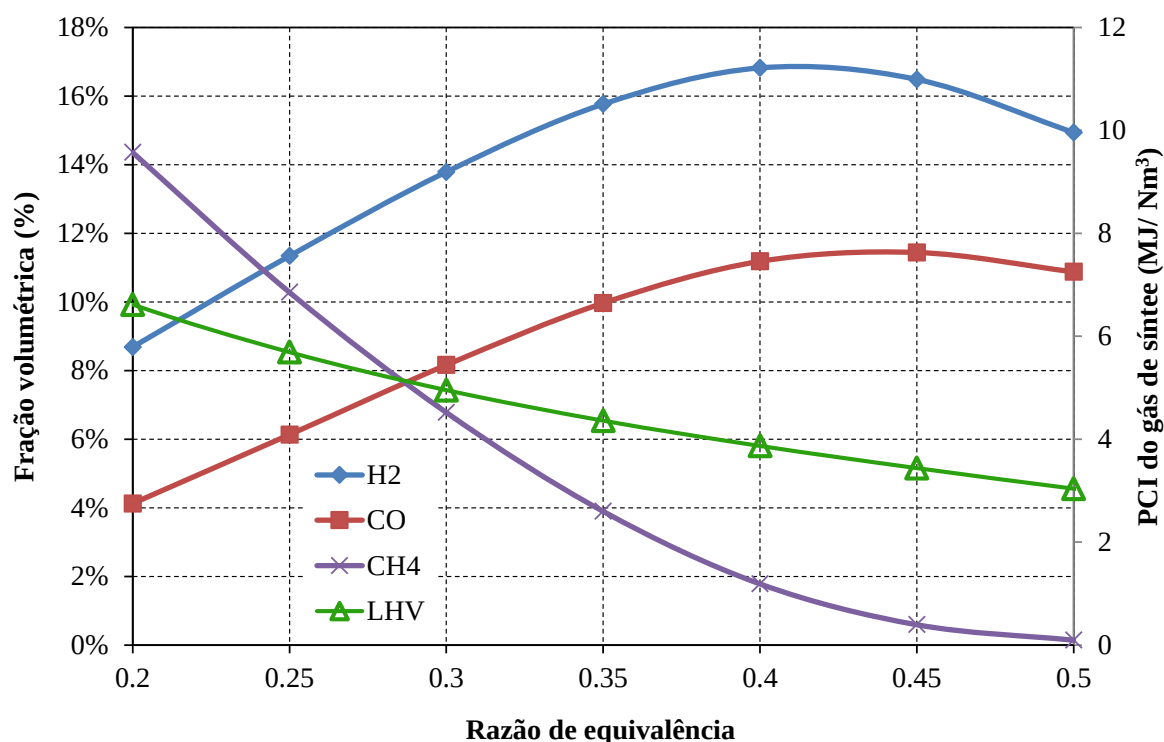


Figura 4. Análise da concentração e PCI do gás de síntese

As outras reações que contribuem com a formação de H_2 (para RE menores que 0,4) são a gaseificação do char e a reforma de metano, as quais são de natureza endotérmica. No entanto, essas reações podem ser limitadas para RE maiores que 0,4 devido à falta CH_4 , que é considerado o principal reagente nas reações reversíveis de redução. As principais reações da zona de redução são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4. Principais reações da zona de redução do gaseificador

Reação Química	Entalpia de reação (kJ/mol)	Nome da reação
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	Reação de shift
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131	Gaseificação do char
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75	Hidrogenação do char
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+206	Reforma de metano

Por outro lado, a Figura 4 indica que a fração molar de CO possui o mesmo comportamento que o H_2 , pois incrementa até 14,4% para uma RE de 0,45 e logo diminui até 7,0%. A fração molar de CH_4 experimentou uma diminuição de 10,3% a 0,1% na faixa de RE estudada. A tendência do CH_4 concorda com o reportado por BIZKARRA et al. (2017), que observaram que RE menores que 0,3 favorecem o craqueamento de hidrocarbonetos leve e são favorecidas reações de pirólise

Um aumento na RE conduz a diminuição do poder calorífico inferior (PCI) do gás de síntese como foi mostrado na Figura 4 e conforme ao comportamento reportado por (Oveisi et al. (2018)). Esse comportamento deve-se a que maiores RE conduzem a um incremento na formação de CO_2 porque o sistema se encontra mais próximo da condição de combustão completa, resultando em tendências decrescentes para a formação de CH_4 e H_2 . De maneira similar o aumento da RE também conduz a aumentos na fração de N_2 por ser um gás quimicamente inerte e, conseqüentemente, a uma acentuada redução do valor de PCI do gás de síntese, variando de 6,6 MJ/Nm³ a 3,0 MJ/Nm³ na RE estudadas.

Conclusões

Este estudo considera a possibilidade da conversão termoquímica da BOP, resíduo proveniente do refinamento de petróleo cru, através de um processo da gaseificação, visando a produção de energia elétrica. De acordo com os resultados, foi observado que as amostras possuem alto PCS (4,6 MJ/kg) e baixa concentração de cinzas (0,28%). A análise de metais pesados mostrou que a BOP apresenta cromo (128,41 mg/kg) em concentrações 20 vezes maior que cobre (5,69 mg/kg), enquanto para uma temperatura de 80 °C a amostra apresentou uma viscosidade. A simulação do processo de gaseificação de borra indicou o máximo PCI do gás de síntese foi 5,7 MJ/Nm³, devido ao alto teor CH_4 . As concentrações de H_2 e CO apresentaram tendências crescente até uma RE de 0,4 e logo diminuíram devido às reações presentes na zona de oxidação/redução. Portanto, a gaseificação se apresenta como uma alternativa tecnológica para o gerenciamento e tratamento da BOP, uma vez que reduz consideravelmente o impacto ambiental de métodos tradicionais de tratamento destes resíduos e, ao mesmo tempo, produz um gás de síntese com um PCI que pode ser alimentado a motores de combustão interna para gerar energia elétrica.

Agradecimentos

Os autores expressam o agradecimento à Fundação de Apoio à pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Fundação de Apoio à pesquisa do Estado de Rio de Janeiro (FAPERJ), ao programa de recursos humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP 51.1),

ao Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (CNPq), Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e a Petrobrás (projeto: PD-00553-0048/2017) pelo financiamento da pesquisa.

Referências Bibliográficas

AHMED, R. et al. Thermodynamics analysis of refinery sludge gasification in adiabatic updraft gasifier. *The Scientific World Journal*, v. 2014, 2014.

ANP. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf>.

ASTM. *ASTM D5865-13, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*. [s.l.: s.n.].

BIZKARRA, K. et al. Biomass Fast Pyrolysis for Hydrogen Production from Bio-Oil. In: SANKIR, M.; SANKIRI, N. D. (Ed.). *Hydrogen Production Technologies*. 1. ed. [s.l.] Wiley Online Library, 2017. p. 305–362.

CASTILLO SANTIAGO, Y. et al. Assessment of the energy recovery potential of oil sludge through gasification aiming electricity generation. *Energy*, v. 215, p. 119210, 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544220323173>>.

EPA. *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

HAN, J. et al. Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus. *Energy Conversion and Management*, v. 153, p. 641–648, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890417309500>>.

KRALOVA, I. et al. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 169, n. 2, p. 106–127, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611001680>>.

LIMA, C. de S. *Pirólise de Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais*. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

MARQUES, T. E. et al. *Environmental and Energetic Evaluation of Refuse-Derived Fuel Gasification for Electricity Generation Processes*, 2021. .

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A. et al. Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 16, p. 7808–7822, 2018.

MURUNGI, P. I.; SULAIMON, A. A. Petroleum sludge treatment and disposal techniques: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 27, p. 40358–40372, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-022-19614-z>>.

NIPATTUMMAKUL, N. et al. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 21, p. 11738–11745, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.032>>.

OVEISI, E. et al. Characterization of Recycled Wood Chips , Syngas Yield , and Tar Formation in an Industrial Updraft Gasifier. 2018.