

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRATAMENTO DO RESÍDUO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO OS CATALIZADORES MCM-41 E AL-MCM-41

AUTORES:

Ana Adalgisa D. Paulino*, Késia K. V. Castro, Edjane F. B. Silva, Marcílio P. Ribeiro, Antônio S. Araújo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo. Laboratório de Catálise e Petroquímica

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

TRATAMENTO DO RESÍDUO DA BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA DEGRADAÇÃO CATALÍTICA UTILIZANDO OS CATALIZADORES MCM-41 E AL-MCM-41

Abstract

The oil industry due to an intense activity of exploration and production of petroleum generates a huge volume of waste sludge from oil. One of the ways considered is the thermal decomposition; it transforms them into lighter fractions and the formation of carbonaceous residue. The mesoporous molecular sieves of types MCM-41 and Al-MCM-41, which have a large surface area, with well defined pores, were used in this work. The aim of the introduction of these catalysts was to accelerate the process of thermal degradation of the oily sludge, and consequently to improve the extraction of light materials. In the process of thermal degradation, it was used 32mg of a sample containing 20% of a catalyst. The tests were dynamically performed, using heating rates of 5, 10 and 20° C min⁻¹. The results showed a promising catalytic degradation in the use of these mesoporous materials, due to the process of accelerating the decomposition of the oily sludge with a lower use of activation energy.

Introdução

A indústria do petróleo é um dos principais segmentos da economia mundial e reconhecidamente causadora de impactos ambientais, sendo os de maior significância associados à liberação de resíduos para o meio ambiente. Dentre os resíduos sólidos, a PETROBRAS, em decorrência de uma intensa atividade de exploração e produção de petróleo, gera um imenso volume de resíduo de borra oleosa – resíduo retirado dos filtros de petróleo nas plataformas – em todas as suas unidades no País. Somente na Bacia de Campos, segundo levantamento efetuado em 1996, houve um acúmulo estimado em torno de 2.000 toneladas de borra oleosa e uma geração de 35 toneladas./mês (1).

Estes resíduos, denominados borras oleosas, são emulsões basicamente compostas por óleo, água, sólidos grosseiros, agentes tensoativos e estabilizadores (2).

Segundo (1) a borra oleosa consiste de uma mistura de argila, sílica, óxidos e resíduos de óleo processado. Que tem como composição típica:

Componente	%
Água	21,91
Sólido	62,02
Óleo	16,67
Enxofre	1,46

Para a Norma N-2622 a borra oleosa é um resíduo constituído pela mistura de óleo, sólidos e água, com eventual presença de outros contaminantes, normalmente classificados como Classe II (não inertes) e em alguns casos como Classe I (tóxicos ou perigosos) pela NBR 10004. (3)

A elevada estabilidade do sistema multifásico se deve à adsorção do óleo nas partículas sólidas, fenômeno responsável pela formação de uma camada altamente protetora, que leva à deposição da borra no fundo dos tanques de armazenamento. Esta estabilidade é acentuada pela presença de frações polares no óleo, em especial resinas e asfaltenos, responsáveis, inclusive, pelos altos valores de viscosidade. (4)

A realização de um estudo para o reaproveitamento da borra oleosa torna-se fundamental, a medida que a quantidade gerada aumenta, e segundo (5) a simples acumulação da borra oleosa sobre o solo já se constitui em um impacto ambiental, que precisa ser mitigado pela minimização dos resíduos através da redução na fonte, reutilização ou reciclagem. Diante disto, a realização da degradação térmica e catalítica do resíduo é de grande importância, pois através desta se detecta a composição do material, além do teor de coque gerado, e o seu provável reaproveitamento.

Segundo (6) a análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância, uma mistura e/ou um reativo em funções de temperatura ou tempo, enquanto a substância está sujeita a um programa de temperatura controlada. Dentro destas técnicas a termogravimetria avalia a mudança de massa de uma substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Esta variação de peso relaciona-se com as transformações que ocorrem na amostra e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica. (7).

A análise térmica tem sido utilizada a mais de 30 anos para os estudos de petróleo e caracterização dos seus produtos. Para os óleos crus era normalmente aplicada no estudo da pirólise dos óleos e combustão. A termogravimetria (TG) estuda os efeitos da composição óleo originada da pirólise dos óleos crus. Os diferentes resultados das técnicas de análises térmicas estão correlacionados com algumas propriedades físico-químicas do petróleo destilado, com a faixa de ebulição de 250-425° C.(8)

Segundo (9) vários catalisadores já foram utilizados na pirólise do petróleo, porém sem obter o resultado desejado, por isso necessitou-se o desenvolvimento de vários estudos na busca por catalisadores que melhor se adaptem a esse processo. A descoberta de peneiras moleculares mesoporosas da família do M41S em 1992, com o seu principal representante o MCM-41, veio como uma solução para esse problema, principalmente devido a aplicação destes materiais como suporte para vários metais e outros catalisadores.

O MCM-41 apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica, altos valores de área específica e volume de poros, além da acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vêm tornando o MCM-41 um material promissor em catalise e adsorção. (10). A adição de cátions trivalentes como o Al^{3+} , durante a síntese do MCM-41 formando o aluminossilicato mesoporoso designado por Al-MCM-41, tem gerado sítios ácidos capazes de promover reações importantes da indústria petroquímica como, por exemplo, o craqueamento de hidrocarbonetos. (11).

Este trabalho objetiva mostrar a influencia da introdução dos catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 no processo de degradação térmica da borra oleosa, e sua conseqüente, melhora na extração de materiais leves.

Metodologia

Borra Oleosa

Foi utilizada 01 amostra de borra oleosa, coletada no separador água e óleo (SAO) de um campo petrolífero do Estado do Rio Grande do Norte, neste estudo denominado de C, cujas características são: Densidade 20°C = 0,9453; Grau API = 18,2 e Teor de Enxofre = 1,038%

Esta amostra por ser muito heterogênea foi homogeneizada através de um agitador mecânico, antes da realização da degradação térmica e catalítica.

Síntese e Calcinação dos Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41

Foram utilizados os catalisadores: MCM-41 e Al-MCM-41, sintetizados utilizando os reagentes: silicato de sódio, sílica-gel e água destilada, e no caso do Al-MCM-41 adicionou-se o nitrato de alumínio, com a razão Si/Al= 50. Após agitação dos componentes por 2 horas à 60° C, acrescentou o surfactante C16TMABr, e agitado por mais 1 hora. Estes géis foram colocados em autoclaves e submetidos a tratamento hidrotérmico, durante 5 dias, à 100° C, realizando diariamente o ajuste de pH. Após o 5º dia o material foi lavado para remoção do surfactante e colocado em estufa para secagem. Em seguida para completa remoção dos compostos orgânicos dos poros dos catalisadores, foi realizada a calcinação em uma temperatura de 450oC sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10oC min⁻¹. Após atingir a temperatura de 450oC cada catalisador permaneceu por 1 hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Em seguida, o gás foi trocado para ar sintético, ficando a amostra por mais 1 hora a 450oC com um fluxo de 100 ml min⁻¹. A caracterização destes foi realizada através da difração de raios-x, utilizando o equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação de CuK α e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 1-10 graus com uma velocidade de varredura de 2o min⁻¹.

Termogravimetria

A degradação térmica da pesquisa foi conduzida em uma termobalança Mettler Toledo, modelo TGA 851, em uma faixa de temperatura entre 23oC a 870oC, e sob atmosfera inerte de hélio, com vazão de 25 mL min⁻¹. Cerca de 32 mg da amostra foi utilizada no ensaio, acondicionada em um cadinho de alumina. Os ensaios foram realizados de forma dinâmica, ou seja, não isotérmica, com razões de aquecimento de 5,10 e 20°C min⁻¹. Para a degradação catalítica foi utilizada uma proporção de 20% de catalisador e 80% de Borra Oleosa, totalizando a amostra de 32mg. Com essa degradação térmica e catalítica pode-se realizar o estudo cinético da amostra.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41

As propriedades estruturais do MCM-41 e do Al-MCM-41 foram caracterizadas por medidas de Difratoograma de raios-X (DRX). Os resultados destas análises, apresentando os três picos típicos, sendo um mais intenso, atribuído a linha de reflexão do plano (100) e os outros dois com menos intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck et al *apud* (10). A introdução do alumínio na estrutura do MCM-41 provoca uma diminuição na resolução do difratograma de raios-X, indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação a encontrada na estrutura do MCM-4 (11), onde houve uma diminuição do pico principal, no plano (100), devido a presença do alumínio.

Análises Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) apresentadas na figura 1,2 e 3 comparam a amostra da borra oleosa sem a presença de catalisador e com a adição dos catalisadores, MCM-41 e Al-MCM-41, para as razões de aquecimento 5°C min⁻¹, 10° C min⁻¹, 20° C min⁻¹.

Na razão de aquecimento 5° C min⁻¹ as curvas DTG, figura 4, mostram que ocorrem três eventos de perda nas amostras, da borra oleosa sem a presença de catalisador, quanto na incorporação do MCM-41 e do Al-MCM-41. Na análise da borra oleosa pura o primeiro evento ocorre na faixa de 28 a 155°C, eliminando 25% da amostra, essa perda de massa ocorrida até 200°C se deve a eliminação de água ou óleo. A segunda faixa ocorreu de 155 a 363°C, eliminando 73% da amostra e a ultima etapa de 363 a

481 °C, nesta etapa que totaliza 90% da amostra, além do craqueamento térmico do material leve, também ocorre de alguns matérias pesado, o que gera no final um coque de 5,75% da amostra. Com a incorporação o MCM-41 observou-se que não houve muitas alterações nos eventos de perdas de massa comparada com a borra oleosa pura, porém quando se analisa o Al-MCM-41 observa-se uma aceleração da perda de massa, pois na primeira faixa de perda de 25 a 105°C a perda foi de 28%, no segundo evento de 105 a 353°C a perda foi de 72,13% e o terceiro de 353 a 475°C, com perda de 83,45%.

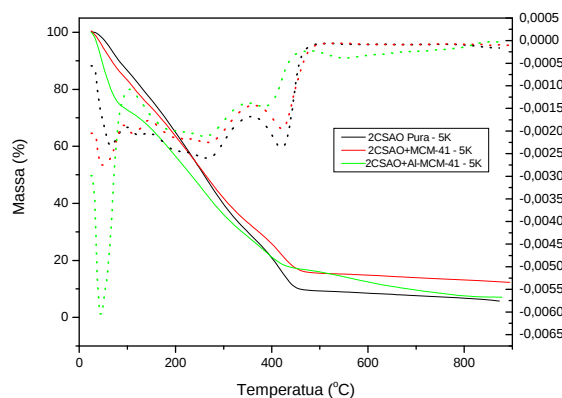


Figura 1 – Curvas TG e DTG Borra Oleosa e Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de 5°C min⁻¹

Para a razão de aquecimento 10°C min⁻¹ as curvas TG/DTG, figura 4, mostram que também ocorrem três eventos de perda nas amostras, da borra oleosa sem catalisador, quanto na incorporação do MCM-41 e do Al-MCM-41. Na análise da borra oleosa pura o primeiro evento ocorre na faixa de 38 a 162°C, eliminando 37,68% da amostra,. A segunda faixa ocorreu de 162 a 417°C, eliminando 85,09% da amostra e a ultima etapa de 417 a 641 °C, que totaliza 99,06% da amostra, destacando-se que com essa razão de aquecimento o coque gerado foi de 0,04% sem a presença de catalisador. Para a borra com o MCM-41 o primeiro evento em torno de 26 a 143 °C, com 24% de perda de massa, o segundo evento de 143 a 493 °C, proporcionando 75% de perda de massa e o último evento de 493 a 675 °C com perda de 85%. Com o Al-MCM-41 os eventos ocorrem nas seguintes faixas: 25 a 143 °C, 143 a 462 °C e 462 a 650 °C. Neste caso também destaca-se que os catalisadores MCM-41 e o Al-MCM-41 aceleraram o processo principalmente na primeira faixa de perda onde com 143°C as perdas de massa já estavam em 25%.

Na figura 3 as curvas foram obtidas a uma razão de aquecimento de 20°C min⁻¹. Para a borra oleosa pura houveram três perdas de massa a primeira de 27 a 156°C que totalizou 20%, a segunda de 156 a 529°C já totalizava 90% de perda de massa e a terceira de 529 a 785°C, gerando um coque de 0,54% do total da massa. Para a mistura da borra oleosa com o MCM-41 estas faixas ficaram de 39 a 130°C e 130 a 513°C, onde na primeira a perda de massa foi de 20% e na segunda a perda foi em torno de 80%. Para o Al-MCM-41 as faixas foram de 29 a 156°C e 156 a 517°C, gerando respectivamente perdas de massa na ordem de 30% e 84%. Nesta faixa percebeu-se que os catalisadores promoveram o efeito catalítico no início das reações, e em apenas duas faixas de temperatura, enquanto a borra pura ainda promoveu uma perda acima dos 530 °C.

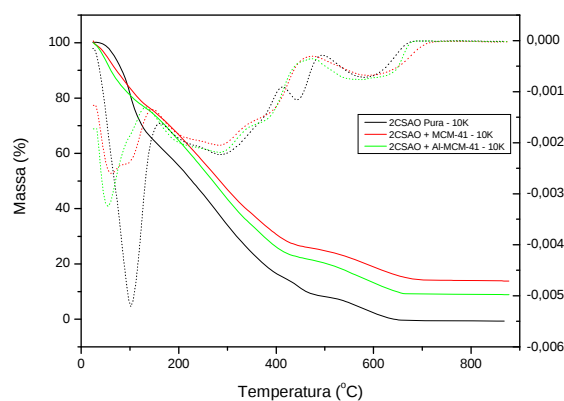


Figura 2 – Curvas TG e DTG Borra Oleosa e Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

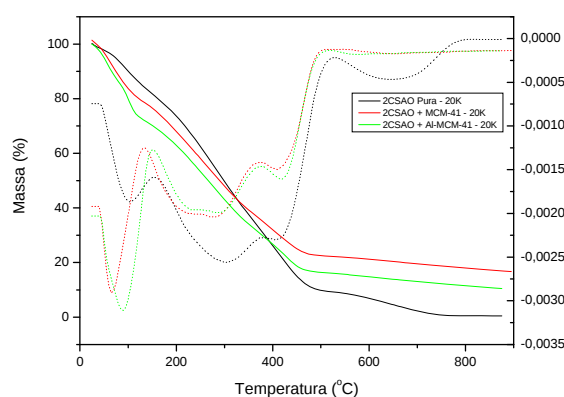


Figura 3 – Curvas TG e DTG Borra Oleosa e Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$

As curvas apresentadas mostraram a eficiência do catalisador, em especial o Al-MCM-41 no craqueamento de moléculas de hidrocarbonetos.

Estudo Cinético da Degradação Térmica e Catalítica

As figuras 4,5 e 6 mostram a conversão da degradação térmica e catalítica para a borra oleosa pura e com a adição do MCM-41 e Al-MCM-41. Nestas curvas, para todas as razões de aquecimento estudadas, pode-se comprovar a eficiência dos catalisadores, onde foram convertidos mais materiais com o menor consumo de energia, em comparação com a borra oleosa sem catalisador.

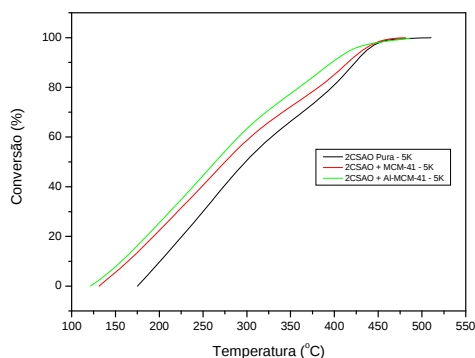


Figura 4 – Curvas de Conversão da Borra Oleosa e Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

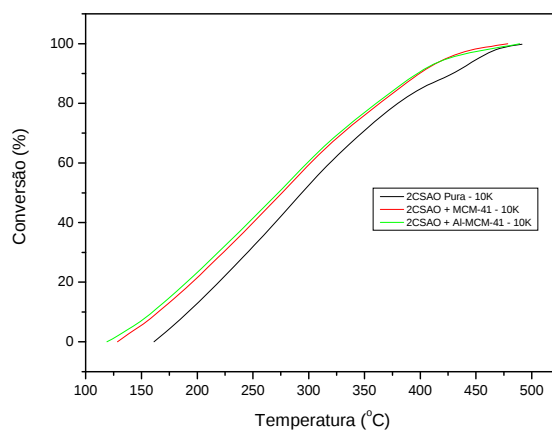


Figura 5 – Curvas de Conversão da Borra Oleosa e Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

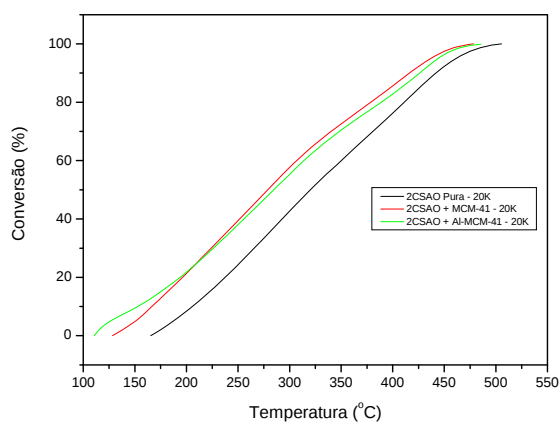


Figura 6 – Curvas de Conversão da Borra Oleosa e Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Conclusões

Como conclusões deste trabalho pode-se afirmar inicialmente que a síntese e calcinação dos catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 foram bem sucedidas, haja vista o resultado do DRX.

A degradação catalítica apresentou um resultado satisfatório, principalmente com a utilização do Al-MCM-41 que efetuou a decomposição da borra oleosa com um menor gasto de energia.

Diante disto pode-se concluir que o reaproveitamento da borra oleosa através da degradação catalítica é promissor no tocante a redução dos resíduos sólidos gerados pela indústria petrolífera.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP), Laboratório de Combustíveis de Lubrificantes (LCL) da UFRN, a Agência Nacional de Petróleo e Gás (ANP), e a PETROBRÁS.

Referências Bibliográficas

1. OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia Civil. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
2. TEIXEIRA, G.H., MARCÍLIO, N. R. **Tratamento térmico de resíduos da indústria de refino do petróleo**. In VI Oktober Fórum – PPGEQ – Seminário do Programa de Pós-graduação em Engenharia química, Porto Alegre, 2007
3. ALVES, M. R. F. V.. **Reciclagem da Borra Oleosa: uma contribuição para Gestão Sustentável dos resíduos na indústria de petróleo em Sergipe**.Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Núcleo de Estudos do Semi-Árido. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão. 2003.
4. URURAHY, A. F. P., PEREIRA JR, N., MARINS, M. D. M. **Desempenho de um biorreator do tipo CSTR no Processo de degradação de borra oleosa**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 1998. 8p. (Boletim Técnico, 41 (3/4): 125-132, jul./dez)
5. GUIMARÃES, A. K. V. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra oleosa de petróleo para fins de reuso**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
6. C. G. Mothé e A. D. de Azevedo, **Análise Térmica de Materiais**, iEditora, São Paulo, 2002.
7. AZEVEDO, J. B., CARVALHO, L. H. de, FONSECA, V. M. **Efeito da degradação do motor automotivo nas propriedades termogravimétricas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos**. In Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
8. GONÇALVES, M. L. A.; RIBEIRO, D. A.; MOTA, D. A. da; TEIXEIRA, A. M. R. F. ; TEIXEIRA, M. Investigation of petroleum medium fractions and distillation residues from Brazilian crude oils by thermogravimetry. **Fuel**. v. 85, p. 1151-1155, 2006
9. ANTONAKOU,E., LAPPAS,A., NILSEN,M. H., BOUZGA,A., STÖCKER, M. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. **Fuel**. v.85, p. 2202-2212, 2006
10. BARROS, J. M. F. **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)- Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós- Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
11. SOUZA, C. D. R. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento do n-heptano**. 2001 (a). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.