

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise e Degradação da Borra Oleosa de Petróleo para Aplicação em Co-processamento

AUTORES:

Cícero de Souza Lima, Regineide Oliveira Lima, Kesia Kelly Vieira de Castro, Antônio Souza de Araújo, Osvaldo Chavione Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciência e Engenharia de Petróleo.
cicerosl@gmail.com

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Análise e Degradação da Borra Oleosa de Petróleo para Aplicação em Co-processamento

Abstract

In exploration and production oil and gas, is generated a wide variety solid waste and other wise. Oil sludges generally are formed during production operations, transport, storage and refining oil. This can be considered a solid waste in the oil industry and gas great significance. One of the major problems currently encountered in petroleum industry the management (packaging, storage, transport and destination) waste. The aim of this study is to analyze and to observe the degradation oily sludge from oil as well as managing this waste. The samples of sludge were analyzed by soxhlet extraction system, characterized by thin layer chromatography and degraded by thermal analysis in the presence catalysts. The results shown in extraction system a percentage 74.55% and 25.55% organic component. The inorganic components were analyzed and did not observed presence of heavy metals. The catalyst AISBA-15 showed a good performance in tests conducted degradation of the sludge. For mesoporous and microporous characteristics present has witnessed a greater efficiency in processes of degradation of oil sludge treated.

Introdução

Nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás, é gerada uma grande variedade de resíduos sólidos e de outra natureza. As borras de maneira geral se formam durante as operações de produção, transporte, estocagem e refino do petróleo (LIU *et al.*, 2009). No entanto, de acordo com sua origem, as composições encontradas podem ser bem variadas. Observando as etapas de processo de refino é possível localizar suas principais fontes e contribuições percentuais em termos de geração total de resíduos (KESIA *et al.*, 2011).

A borra oleosa de petróleo pode ser considerada um resíduo sólido na indústria de petróleo e gás de maior significância (SHIE *et al.*, 2004). Estes resíduos provenientes do fundo de tanques de armazenamento, de separadores água-óleo (SAO), de sistemas dessalgadores de petróleo ou mesmo de unidades de craqueamento catalítico, apresentam grandes variações de composição e devido à elevada toxicidade e persistência não podem ser descartados ou processados como os demais resíduos gerados (ABNT, 2004). O SAO opera de forma contínua, à medida que o efluente entra no SAO, os sólidos sedimentáveis ficam retidos no fundo do equipamento, o óleo é separado no SAO e o efluente é liberado visando atender aos padrões exigidos pelas legislações (PUNNATTANAKUN *et al.*, 2003). Os resíduos sólidos são constituídos basicamente de partículas de areia com óleo e estes devem ser devidamente tratados (MANSUROV *et al.*, 2001). Os resíduos oleosos presentes na superfície do SAO devem ser misturados ao tanque de diesel ou de óleo combustível da unidade, caso seja possível seu reaproveitamento. As Borras oleosas vinham sendo, até um passado bastante recente, acondicionadas em tanques ou dispostas em aterros, de forma praticamente aleatória, mesmo em países desenvolvidos, em função da inexistência, até então de uma legislação mais específica.

A proteção ao meio ambiente se dar pela diminuição ou eliminação dos resíduos sólidos gerados, que deixariam de ser incinerados ou depositados em aterros gerando possíveis contaminações. Os resíduos podem ser ainda co-processados contribuindo para geração de energia (CREILIER e DWECK, 2009) e um passivo ambiental (SHIE *et al.*, 2003). Projetos envolvendo reciclagem de materiais têm sido cada vez mais empregados, tanto a nível operacional quanto a nível administrativo, visando sempre a conservação do meio ambiente. A reciclagem realizada nas áreas operacionais, pode proporcionar avanços no desenvolvimento da performance ambiental. Quando não for viável a sua reutilização pela própria refinaria, pode se formar convênios com terceiros que levariam o material descartado sem altos custos para refinaria. Um dos grandes problemas encontrado atualmente na indústria de

petróleo é o gerenciamento (acondicionamento, armazenamento, transporte e destino) de resíduos. Esse tem se tornado um assunto de grande importância no contexto nacional e internacional. Existem diferentes exemplos que podem ser citados com o gerenciamento inadequado dos resíduos sólidos de classe I, classificados como um dos mais perigosos. O objetivo desse trabalho é analisar e observar a degradação da borra oleosa de petróleo, bem como gerenciar esse resíduo.

Metodologia

Filtração da Borra Oleosa de Petróleo

As amostras de borra oleosa foram coletadas em um campo petrolífero no Estado do Rio Grande do Norte. Sendo essa inicialmente filtrada com um solvente orgânico e logo em seguida foi realizada uma filtração a vácuo a fim de remover completamente a areia e outros tipos de materiais sólidos inorgânicos dispersos nesse resíduo, para isso a mesma foi dissolvida em n-hexano.

Extração Soxhlet e Análise de FRX

A extração química foi realizada num sistema de *soxhlet* (Figura 1), com os solventes: etanol, éter de petróleo e hexano. Nos óleos obtidos se efetuou as análises de degradação com catalisadores e pelo método do FRX analisou-se os materiais inorgânicos na amostra (SHIE et al., 2004). Na extração química utilizou-se um sistema extrator *soxhlet*, no qual se colocou a borra oleosa de petróleo em cartuchos constituído de papel filtro (Figura 2) que foram transferidos para o aparelho *soxhlet*. O aparelho é composto de um tubo extrator, balão de vidro de fundo chato e um condensador. O tubo extrator é conectado a um balão que contém o solvente clorofórmio. O balão foi aquecido através de uma chapa aquecedora nas específicas temperaturas de 145°C, o solvente evaporado, condensando-se nos condensadores, onde as gotículas caem sobre os cartuchos e ficam armazenadas até o refluxo. O processo se repete até que toda borra seja separado em parte orgânica e inorgânica. Logo em seguida parte do solvente foi recuperado mesmo. Após este processo o óleo (parte orgânica) foi armazenado em recipientes apropriados para posterior análise, bem como a parte inorgânica. A parte inorgânica foi analisado pela técnica de espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX).



Figura 1. Sistema Soxhlet Automático.



Figura 2. Cartucho com Papel de Filtro.

Caracterização de Saturados, Aromáticos, Resina e Asfaltenos (SARA) da Borra Oleosa de Petróleo

A Cromatografia em camada fina com detector de ionização de chama (TLC/FID), isto é, o Iatroscan combina as técnicas de cromatografia em camada delgada (CCD), uma técnica estabelecida para a separação de compostos orgânicos (JIANG *et al.*, 2008; BENNETT *et al.*, 2007). Foi pesado 0,1 g da amostra e diluído em 10 ml de diclorometano, logo em seguida com auxílio de uma seringa as amostras diluídas foram filtradas (Figura 3) em filtros miliporosos (0,45 μ m). O *spot* das amostras filtradas foram realizadas com uma quantidade de 1 μ L e a origem foi definida pela linha branca do suporte de acrílico (Figura 4). Depois de *spotado*, foi lavado a seringa 6 vezes antes de utilizar outra amostra.



Figura 3. Processo de filtração com filtros miliporosos.



Figura 4. Suporte metálico para *spotção* das amostras.

Em diferentes cubas (Figura 5) foram colocados 60 mL de cada um dos solventes nas cubas de eluição (cuba 1- hexano; cuba 2 – tolueno). Foram colocados também 60mL do solvente da terceira cuba, sendo uma mistura de solventes com proporções (diclorometano e metanol - 57:3). O suporte metálico com os *rods* foi colocado dentro da cuba 1 (Hexano) e deixou-se eluir por 40 minutos (Figura 9). O suporte metálico com os rods é retirado da cuba e colocado em um forno com uma temperatura de 175°C durante 2 minutos. O suporte metálico com os rods foi colocado na cuba 2 (Tolueno) e deixou-se eluir até 60cm (escala de medida no suporte metálico) em seguida foi levado até o forno por 2 minutos. Por última, o suporte metálico com rods é colocado na cuba 3, deixou-se eluir até 25 cm, levou-se para o forno e em seguida para o Iatroscan. O equipamento funciona com uma chama formada pelo gás hidrogênio (H₂) e com uma vazão de 160-170 mL/min.



a)



b)



c)

Figura 5. a) Cubas de Hexano, b)Tolueno, c)Diclorometano com Metanol.

Caracterização de Análise Termogravimétrica da Borra Oleosa de Petróleo

O processo de degradação foi realizado com borra oleosa de petróleo filtrada e bruta (borra não filtrada), o AISBA-15 foi adicionado ao óleo através de uma mistura mecânica, em uma razão de 12% em massa. Dessa forma a degradação térmica e catalítica da borra oleosa foi realizada sem e com catalisador usando uma termobalança Mettler-SDTA 851, em uma faixa de temperatura de 30-900°C, sob fluxo de hélio (25mL/min) e razão de aquecimento de 10°C/min.

Resultados e Discussão*Extração Soxhlet e Análise de FRX*

A borra oleosa de petróleo extraída no sistema *soxhlet* apresentou em sua composição 74,45% de componentes orgânicos (óleo) e 25,55% de componentes inorgânicos que foram analisados através da análise de FRX apresentados na Tabela 1. Esse material foi submetido a um teste magnético e apresentou resultado negativo. A estrutura do material inorgânico foi identificado como material cristalino com composição mineral de quartzo e com fases presentes de SiO₂. Esse resíduo apresentou um valor elevado de óleo, sendo viável o co-processamento desse material. Através da análise de FRX não foi observado presença de metais pesados nesse resíduo, mas poder ser classificado como resíduo perigoso com número de risco igual a 6.

Tabela 1. Análise Elementar da Parte Inorgânica Contida na Borra Oleosa de Petróleo.

Parâmetro	Resultado (%)
Alumino	6,0919
Cálcio	21,7158
Cloro	3,5550
Enxofre	1,6171
Ferro	36,8366
Magnésio	1,1279
Potássio	2,2137
Silício	25,0746
Sódio	1,7673

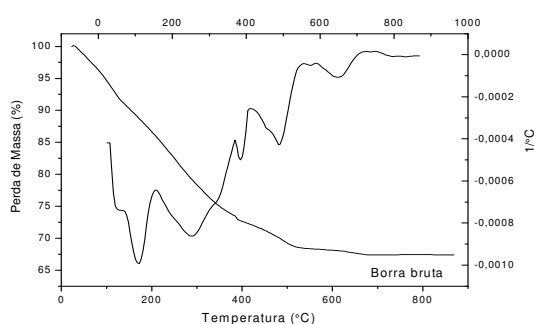
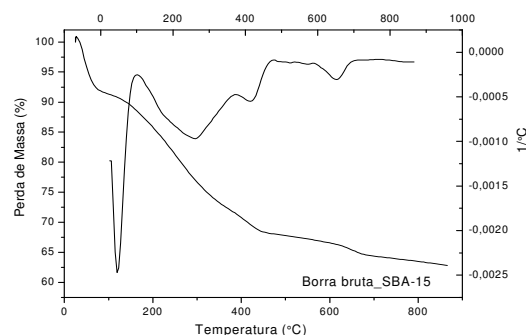
Caracterização de Saturados, Aromáticos, Resina e Asfaltenos (SARA) da Borra Oleosa de Petróleo

A Tabela 2 apresenta os dados referentes ao ensaio da análise de frações (saturados, aromáticos, resinas e saturados - SARA) existentes na borra oleosa de petróleo coletada em campos de petróleo do Rio Grande do Norte. Pode ser observado que as frações de saturados e resinas apresentaram maiores áreas em porcentagens. Isso pode indicar que essa borra apresenta frações consideradas leves na indústria de petróleo e com a realização de outras análises é possível afirmar que esse resíduo poderá ser de alto valor agregado.

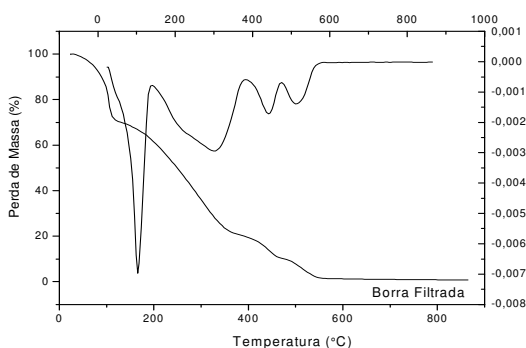
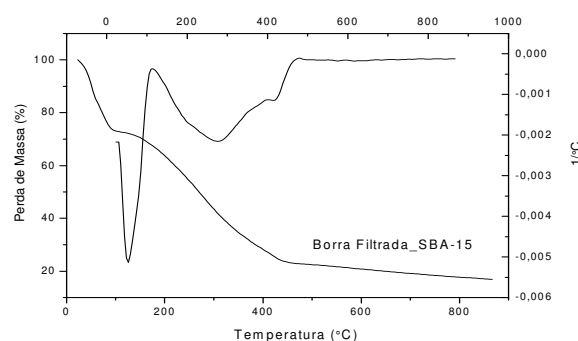
Tabela 2. Dados de SARA referentes à borra oleosa de petróleo.

Frações	Tempo de Retenção (s)	Altura	Área do pico	Área (%)
Saturados	0,0330	6,0980	15,1683	51,9333
Aromáticos	0,2350	1,9800	5,2078	17,8307
Resinas	0,3610	9,8630	7,0465	24,1259
Asfaltenos	0,4660	2,2710	1,7845	6,1101

A amostra de borra oleosa coletada foi observado que existe uma grande quantidade de areia, bem como outros tipos de contaminantes ainda não identificados na mesma o que influenciou de forma negativa na sua caracterização. A amostra bruta e com tratamento são apresentadas nas Figuras (6, 7, 8 e 9) que apresentam as análises térmicas e catalíticas. Na Figura 6 não foi observado claramente a região de destilação e a de craqueamento, os eventos estão desorganizados, o que pode ser atribuído aos diferentes contaminantes presentes na borra bruta. Já em presença do catalisador (Figura 7) pode ser notado uma discreta diferença nas duas regiões.

**Figura 6.** TG da Borra bruta.**Figura 7.** TG da Borra bruta com AISBA-15.

A Figura 8 apresenta o termograma da borra após o processo de filtração, pode ser observado que ficaram bem definidas as regiões de destilação e craqueamento. Na Figura 9, foi observado que a presença do catalisador (AISBA-15) influenciou, pois os eventos na região de craqueamento não aparecem mais e a quantidade do resíduo final na termogravimetria é inferior para a amostra filtrada, bem abaixo de 10%.

**Figura 8.** TG da Borra Filtrada.**Figura 9.** TG da Borra Filtrada com AISBA-15.

Conclusões

O sistema *soxhlet* foi eficiente no processo de extração de componentes inorgânico presentes na borra oleosa de petróleo. Esse resíduo apresentou uma quantidade elevada de óleo e não foi encontrado metais pesados na análise de FRX podendo atribuir um resíduo de alto valor agregado. Outro fator positivo desse resíduo foi a quantidade de Saturado e Resinas elevados comparado com as demais frações que podem ser considerados frações leves do petróleo. O processo de filtração contribui para uma melhor degradação do resíduo em estudo sem e com a presença dos catalisadores. O catalisador AISBA-15 apresentou um bom desempenho nas análises realizadas de degradação. Por apresentar características mesoporosas e microporosas, pôde observar uma eficiência nos processos de degradação de borra de petróleo brutos e tratados. Uma maior eficiência pode ser atribuída ao catalisador AISBA-15 com a borra tratada. Esse fato pode trazer menos custos relacionados ao gasto de energia para degradar ou no co-processamento desse resíduo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise e Petroquímica, Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará e Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos pela realização dos ensaios e Cícero de Souza Lima agradece ao Programa de Recursos Humanos (PRH-14)/PETROBRAS pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ABNT NBR 10004, (2004) Associação Brasileira de Normas Técnicas. Classificação de Resíduos Sólidos.
- BENNET, B.; LAGER, A.; LARTER, S. R.; (2007) Polar non-hydrocarbons in crude oils and rock extracts: Recovery and impact of sample storage protocols. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 58, p. 367–374.
- CASTRO, K. K. V.; PAULINO, A. A. D.; SILVA, E. F. B.; CHELLAPPA, T.; LAGO, M. B. D. L.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; ARAUJO, A. S.; Effect of the AL-MCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue (ATR) *J Therm Anal Calorim*.
- CRELIER, M. M. M.; DWECK, J.; (2009) Water content of a Brazilian refinery oil sludge and its influence on pyrolysis enthalpy by thermal analysis. *J Therm Anal Calorim* 97, p. 551 – 557.
- JIANG, C.; LARTER, S. R.; NOKE, K. J.; SNOWDON, L. R.; (2008) TLC–FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples. *Organic Geochemistry* 39, p. 1210–1214
- LIU, J.; JIANG, X.; ZHOU, L.; HAN, X.; CUI, Z.; (2009) Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *Journal of Hazardous Materials* 161, p. 1208–1215.
- MANSUROV, Z. A.; ORGARBAEV, E. K.; TULEUTAEV, B. K.; (2001) Contamination of soil by crude oil and drilling muds. Use of wastes by production of road construction materials. *Chemistry and Technology of fuels and oils, Ecology*, v. 37, n. 6.
- PUNNATTANAKUN, P.; MEEYOO, V.; KALAMBAHETI, C.; RANGSUNIGIT, P.; RIRKSOMBOON, T.; KITIYANAM, B.; (2003) Pyrolysis of API separator sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68_ 69, p. 547_ 560.
- SHIE, J.; LIN, J.; CHANG, C.; LEE, D.; WU, C.; (2003) Pyrolysis of oil sludge with additives of sodium and potassium compounds. *Resources Conservation and Recycling* 39, p. 51 – 64.

SHIE, J.; LIN, J.; CHANG, C.; SHIH, S.; LEE, D.; WU, C.; (2004) Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, p. 695–707.

SHIE, J.; LIN, J.; CHANG, C.; WU, C.; LEE, D.; CHANG, C.; CHEN Y.; (2004) Oxidative Thermal Treatment of Oil Sludge at Low Heating Rates. *Energy & Fuels* 18, p. 1272-1281.