

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência da Pirólise na Matriz Inorgânica do Folhelho Pirobetuminoso

AUTORES:

Laís Ribas

José Manoel dos Reis Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná

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.

INFLUÊNCIA DA PIRÓLISE NA MATRIZ INORGÂNICA DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO

Abstract

The oil shale is a sedimentary rock that has its matrix mineral insoluble hydrocarbons, called kerogen. The processing of the rock occurs through thermal process (pyrolysis) for the removal of organic matter, which can cause changes in the inorganic matrix of the rock. The study realized at 'Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX – PETROBRAS)' examined the influence of the pyrolysis process in the chemical composition, mineralogy and fabric of the rock. The results related to chemical composition, predominance of silica and aluminum, indicated that the pyrolysis process did not change. The complementary results of loss on ignition indicated mass loss due to extraction of organic matter. Mineralogy, with a predominance of quartz, pyrite, feldspar and clay minerals, also no modification after pyrolysis. The fabric was the one showed the greatest changes, and the pore connectivity generated by the process was essentially parallel to primary stratification of the rock. For the thermal analysis had losses corresponding to burning of organic matter and pyrite, the loss of structural water, dehydroxylation of clay minerals and decomposition of carbonates.

Keywords: Irati oil shale , pyrolysis.

Introdução

A exploração do folhelho pirobetuminoso representa um potencial energético para obtenção de hidrocarbonetos em diversos países. O Brasil apresenta a segunda maior reserva possuindo depósitos de diversos períodos geológicos, sendo explorado apenas o depósito da idade Permiana (299 milhões a 251 milhões de anos atrás) devido a fatores como espessura útil e teor médio em matéria orgânica.

O folhelho pirobetuminoso é explorado por meio da tecnologia denominada PETROSIX, desenvolvida e patenteada pela PETROBRAS. No processo o folhelho pirobetuminoso é transportado para britadores que o reduzem a fragmentos de 6 a 70 milímetros. Esses fragmentos são transportados para um reator cilíndrico vertical (retorta), onde são aquecidos por correntes gasosas em altas temperaturas pelo processo de pirólise, que ocorre a aproximadamente 500°C, em atmosfera isenta de gás oxigênio. Nesse processo ocorre a liberação da matéria orgânica.

A mineração e a área industrial estão localizada na sede da PETROBRAS – Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, a 140 quilômetros de Curitiba – PR, na cidade de São Mateus do Sul. Esta unidade processa diariamente cerca de 7800 toneladas de folhelho pirobetuminoso, que geram 3800 barris de óleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito e 75 toneladas de enxofre (MILANI et. al., 2007). Havendo também geração de um rejeito sólido, denominado retortado, que representa 80 a 90% em peso da matéria prima de entrada no processo de beneficiamento.

Do ponto de vista geológico a jazida de folhelho pirobetuminoso explorada, faz parte do Membro Assistência da Formação Irati, Bacia do Paraná. Na região de São Mateus do Sul é constituída por dois camadas de interesse econômico de folhelhos pirobetuminosos, separadas por uma camada intermediária constituída de margas e siltitos. A camada superior apresenta, em média, teor de óleo de 6,4%, com 6,4 metros de espessura e a inferior apresenta teor de óleo de 9,1%, com 3,2 metros de espessura. Embora a espessura da camada inferior seja de 3,2 metros, a lavra é restrita a 2,4 metros, proporcionando um teor de óleo aproximado de 11,5% (MILANI et. al., 2007).

A proposta desse trabalho é compreender as possíveis transformações inorgânicas ocorridas no folhelho pirobetuminoso no seu processo de beneficiamento térmico. Para isso foram caracterizadas amostras do folhelho pirobetuminoso e do material retornado, produto da pirólise, analisando a possível variação química, mineralógica e petrofábrica desta rocha.

Metodologia

As amostras de folhelhos pirobetuminosos foram coletadas na frente de lavra em intervalos de aproximadamente 30 cm, verticalmente e independente da litologia (Figura 2). Para a camada superior foram coletadas 15 amostras e para a inferior 07 amostras. Também foram coletadas 12 amostras da camada intermediária. As amostras foram enviadas para confecção de laminas delgadas e para as análises químicas, mineralógicas e térmicas, as amostras foram reduzidas a um diâmetro inferior a 0,044 milímetros (325 mesh).

A análise química foi realizada pela Espectrometria de Fluorescência de Raio X. A técnica de Difração de Raio X, na análise mineralógica, foi obtida pelo método de pó prensado, utilizando radiação Cu- α , com intervalo de varedura de 3° a 70° 2 θ . Os referidos métodos foram utilizados com o objetivo de determinar os principais constituintes da rocha. A análise petrográfica foi realizada com objetivo de caracterizar as relações texturais, estruturais e mineralógicas da rocha.

Para determinar a influência da temperatura e taxa de aquecimento na degradação térmica das amostras foi utilizado um analisador termogravimétrico (TGA), com análise térmica diferencial (DTA), em um intervalo de 30°C a 1000°C, razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de N₂. Para obtenção do material retornado, as amostras foram passadas por um simulador de pirólise, denominado BSTU (Blench Scale Testing Unit).

Resultados e Discussão

Os resultados das análises apresentam dois tipos distintos de litologias, característica também observada na amostragem em mina. Uma típica de rochas siliciclásticas, que inclui os folhelhos e os siltitos, e outra de rochas carbonáticas, derivada de lentes carbonáticas na camada intermediária (Figura 2).

As lentes de carbonatos são constituídas por uma rocha dolomítica constituída principalmente por dolomita, que confirmou com a análise química que apresentou uma concentração elevada de MgO.

Para as rochas siliciclásticas, mais precisamente o folhelho pirobetuminoso, a análise química mostrou uma homogeneidade de composição do perfil litológico, com predomínio de sílica e alumínio e uma perda ao fogo elevada. Os resultados para o material retornado apresentaram similaridade em teores químicos, sendo que a perda ao fogo teve uma diminuição, devido a presença de material voláteis e matéria orgânica na rocha.

A análise mineralógica dos folhelhos caracterizou a presença predominante de minerais de quartzo, pirita, feldspato e argilominerais. Comparando com o material retornado, a mineralogia apresenta as mesmas fases cristalinas.

Quando visualizado em microscópio petrográfico, as amostras de folhelho pirobetuminoso apresentam cor acastanhada, devido a presença de argilominerais. Ocorrendo também alternâncias de níveis de maior concentração de quartzo e feldspato e níveis de material opaco. Os níveis opacos são comumente descontínuos e podem conter argilominerais, ou formar lentes envolvidas por material acastanhado (Figura 1a e b).

O processo de pirólise afeta a trama mineralógica das rochas (figura 1c e d), pois em níveis ricos em matéria orgânica o processo de fraturamento ocasiona expansão e conseqüentemente conectividade entre os poros permitindo o escape dos fluidos e gases. Há níveis pobres em que a matéria orgânica não sofre modificação.

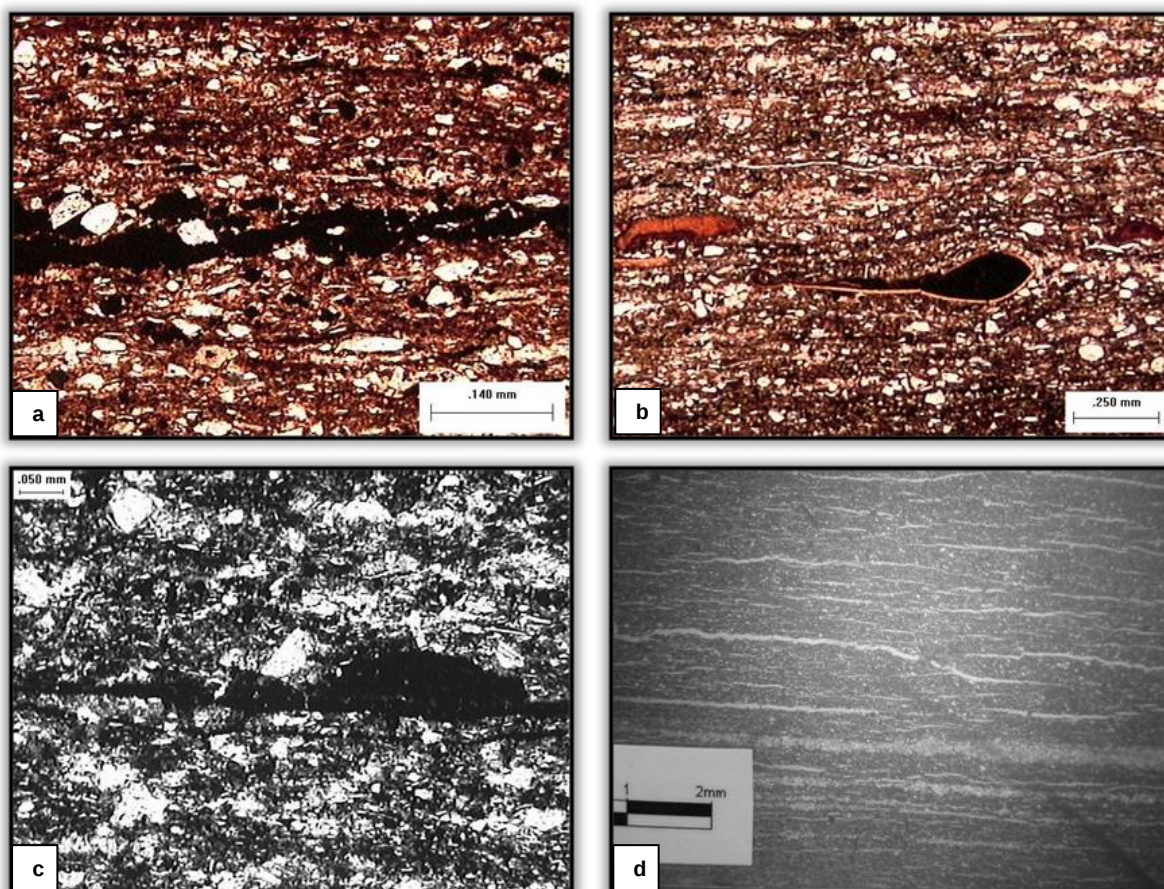


Figura 1 – Fotomicrograficas em luz natural. a) e b) Folhelho pirobetuminoso: provável querogênio envolvido por um material acastanhando moldado pela diagênese. c) Material Retortado: concentração do carbono residual (coque). d) Material Retortado: Fraturamento homogêneo plano-paralelo ao acamamento (em branco). Fonte: REIS NETO (2009).

A análise das curvas termogravimétricas mostrou que até uma temperatura de 200°C ocorre a perda de água relativa à umidade e a água intercalada entre camadas 2:1 e mistas dos argilominerais. Entre 400°C até 550°C ocorre a queima de matéria orgânica e da pirita (FeS_2). Pelo DTA, a uma temperatura de aproximadamente 600°C foi observado que o processo é endotérmico, decorrente da decomposição dos carbonatos e em aproximadamente 700°C ocorre um fenômeno exotérmico, provavelmente associado a cristalização de minerais.

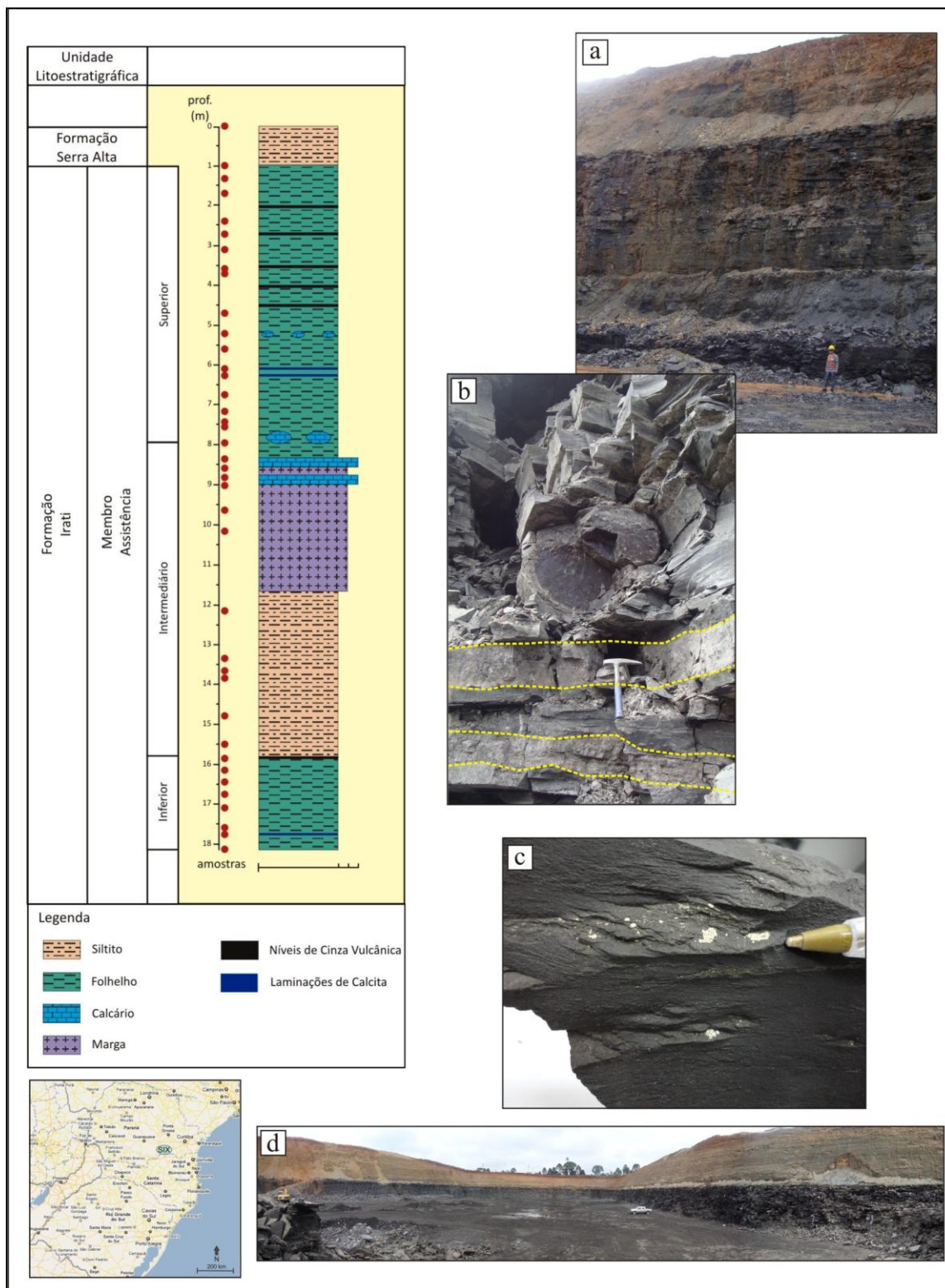


Figura 1 – Perfil litoestratigráfico das amostras coletadas na SIX-PETROBRAS. a) Perfil litológico das camadas. b) Lentes de carbonatos (em amarelo). c) Cristais de pirita. d) Panorâmico da camada superior.

Agradecimentos

À Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (SIX – PETROBRAS) por fornecer as amostras e realizar a análise BSTU, além de todo o apoio. À Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo suporte financeiro. À Universidade Federal do Paraná (UFPR) por permitir a realização desse projeto através da Pós Graduação em Geologia e ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) pela realização das demais análises.

Referências Bibliográficas

MILANI E. J., FRANÇA A. B., MEDEIROS R. A, 2007. *Rochas Gerados e Rochas-Reservatório da Bacia do Paraná, Faixa Oriental de Afloramento, Estado do Paraná*. Rio de Janeiro – RJ, Boletim de Geociências – 15 (1) p.135-162.

REIS NETO, 2009. *Influência da Pirólise sobre Rochas Pirobetuminosas: Estudo de Caso*. Relatório Interno LAMIR – UFPR, Curitiba – PR, 65pp.