



CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA PARA PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO VISANDO PRODUÇÃO DE ENERGIA

Luci Kelin de Menezes Quines – kelin@enq.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química
Rua Luiz Englert, s/nº
90040-060 – Porto Alegre - RS

Keila Guerra Pacheco Nunes – keila@enq.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

Pedro Juarez Melo – pmelo@enq.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

Nilson Romeu Marcilio – nilson@enq.ufrgs.br

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

Resumo. A indústria petrolífera é responsável pela geração de resíduos sólidos oleosos, poluente e tóxico, conhecidos como borras oleosas. A borra de petróleo apresenta elevado potencial energético para ser utilizada no processo de gaseificação para conversão em energia. O trabalho tem como objetivo caracterizar borras de petróleo de duas refinarias obtidas do processamento primário (bruta e tratada), a partir da composição química, poder calorífico e análise termogravimétrica, visando um processo de gaseificação para geração de energia. As borras de petróleo estudadas foram provenientes da refinaria de petróleo (borra líquida - LS e pastosa - PS) e da refinaria de reprocessamento de óleo lubrificante (borra neutralizada - NS e borra clarificada com modificações na etapa de filtração - CSF), ambas localizadas no Rio Grande do Sul, Brasil. A partir da análise elementar foi possível que as borras da refinaria de petróleo apresentaram maiores teores de C que as amostras da refinaria de reprocessamento. As borras oleosas LS e PS apresentaram poder calorífico semelhantes 10.119 kcal/kg e 9.642 kcal/kg. A partir da análise termogravimétrica observou-se que a LS apresenta maior teor de matéria volátil (85,0%) e pouca quantidade de cinzas. Já a PS é em grande parte composta de cinzas (50,0%) e apresenta aproximadamente 35,0% de matéria volátil. Para as borras da refinaria de reprocessamento as quantidades de matéria volátil ficaram em torno de 30,0% e as concentrações de cinzas em torno de 45,0%. Os resultados mostraram que a LS apresentou melhor poder calorífico, indicando maior potencial para utilização no processo de gaseificação.

Palavras-chave: borra oleosa, gaseificação, refinaria de petróleo



CHARACTERIZATION OF PETROCHEMICAL INDUSTRY WASTES TO GASIFICATION PROCESSES AIMED AT ENERGY PRODUCTION

Abstract: The oil industry is responsible for the generation of oily solid waste and toxic pollutant known as oily sludge. The oil sludge has a very high energy potential to be used in the gasification process for the conversion into energy. This study aims to characterize oil sludge from two refineries obtained from primary process (raw and treated), as the chemical composition, heating value and thermal analysis, targeting a gasification process to generate power. The oil sludge studied in this work were from the petroleum refinery (liquid sludge - LS and pasty - PS) and lubricating oil reprocessing refinery (neutralized sludge - NS and clarified sludge with changes in the filtration step - CSF) both located in Rio Grande do Sul, Brazil. From the elemental analysis it was possible that the sludge of petroleum refinery had higher carbon content than the lubricating oil reprocessing refinery samples. The LS and PS petroleum sludge have similar calorific power, 10,119 kcal/kg and 9,642 kcal/kg. From thermogravimetric analysis, it showed that LS presents a higher content of volatile matter (85.0%) and low ash content. In relation to PS, it is largely composed of ash (50.0%) and it presents approximately 35.0% of volatile matter. For the lubricating oil reprocessing refinery sludge amounts of volatile matter were approximately 30.0 % and ash concentrations around 45.0 %. The results showed that the LS showed better calorific value, indicating greater potential for use in the gasification process.

Keywords: oily sludge, gasification, petroleum refining industry

1. INTRODUÇÃO

As atividades da indústria de petróleo como perfuração, produção, transporte, refino e distribuição geram resíduos sólidos de elevadas toxicidade e periculosidade, os quais quando dispostos de maneira inadequada no meio ambiente podem acarretar sérios problemas socioambientais. A conscientização sobre os impactos ambientais ocasionados pela geração e disposição de resíduos petroquímicos se torna um assunto de grande importância no contexto nacional e internacional e se deve buscar soluções tecnológicas que possam minimizar estes problemas (ZHIQI *et al.*, 2007; GARCIA & LA ROVERE, 2011; ZHENG *et al.*, 2012).

Os resíduos sólidos tipicamente gerados na indústria de petróleo incluem a lama dos separadores de água e óleo, a lama dos flotadores de ar, os sedimentos do fundo dos tanques de armazenamento do petróleo e derivados, borras oleosas, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além de sólidos emulsionados em óleo (XU *et al.*, 2014; LIMA, 2014; CORIOLANO *et al.*, 2015). Dentre esses, os resíduos mais abundantes são os sólidos oleosos, tradicionalmente chamados de borra de petróleo.

As borras de petróleo, também conhecidas como borras oleosas, são geradas no processamento primário dos fluidos durante a exploração e produção de petróleo e nos processos de refinamento do óleo, provenientes do fundo de tanques de armazenamento, de separadores água e óleo, de unidade de craqueamento catalítico, dentre outras (CABOOTER *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2013; ORHAN *et al.*, 2014; CORIOLANO *et al.*, 2015).

As borras oleosas geradas durante as operações de exploração e refinamento do óleo variam muito na sua composição e toxicidade. Suas características dependem do processo produtivo no qual são geradas, assim como do tipo de petróleo processado e dos derivados produzidos.



Geralmente, esses resíduos são compostos basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos, impurezas orgânicas e inorgânicas e água (FRANCIS & STEHMEIER, 1991; CASTRO *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2013).

Desta maneira, o tratamento e a disposição da borra oleosa é um dos maiores desafios para as indústrias de petróleo, por ser um resíduo de elevada toxicidade (Robertson *et al.*, 2007). Assim, novas tecnologias para aplicação e tratamento desse resíduo têm sido propostas, como tratamentos térmicos por pirólise, gaseificação e combustão; reciclagem da borra para fabricação de blocos cerâmicos para a construção civil; aplicação juntamente com pó de pedra para o revestimento de estradas, entre outras (HU *et al.*, 2013; PINTO *et al.*, 2015; GRAÇA *et al.*, 2016).

Frente às possibilidades de utilização desse resíduo citadas, destaca-se, como uma alternativa atrativa para indústria de refino de petróleo, o processo de gaseificação desta para conversão em energia, visto que esse resíduo possui em sua composição um alto teor de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, alto potencial energético (SOMBRAL *et al.*, 2003; SILVA *et al.*, 2012).

A gaseificação pode ser uma alternativa para muitos problemas encontrados na indústria de refino de petróleo. Isto se deve à grande variedade de combustíveis (correntes intermediárias, coque de petróleo, e resíduos pesados) disponíveis para a gaseificação (HEAVEN, 1996; JOHANSSON *et al.*, 2009). A integração da unidade de gaseificação junto ao complexo de operações da refinaria é fundamental para o aumento da eficiência global do processo (PHILCOX & FENNER, 1997; LJUNGSTEDT *et al.*, 2011).

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar borras oleosas, provenientes de duas refinarias do Rio Grande do Sul, Brasil, obtidas dos processos de refino e rerrefino de óleo combustível, a partir da composição química, poder calorífico e análise termogravimétrica, visando um processo de gaseificação para geração de energia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Borras oleosas

As amostras de borras oleosas utilizadas neste trabalho foram provenientes de duas refinarias localizadas no Rio Grande do Sul/ Brasil. De uma das refinarias se obteve duas amostras da etapa de refino de óleo diesel e da outra refinaria duas amostras da etapa de rerrefino de óleo. As amostras foram identificadas conforme descrito a seguir.

- refinaria de petróleo: borra líquida (LS) e borra pastosa (PS).
- refinaria de reprocessamento de óleo lubrificante: borra neutralizada (NS) e borra clarificada com modificação na etapa de filtração (CSF).

2.2. Caracterização das borras oleosas

Análise elementar e determinação do poder calorífico

O conteúdo de matéria elementar orgânica das amostras de borra oleosas em termos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) foram analisados utilizando metodologia baseadas no USEPA (U.S. Environmental Protection Agency).

Os valores de poder calorífico superior e inferior das amostras foram determinados com base nos dados de análise elementar, a partir de uma simulação de excesso de oxigênio (20-40 % para combustível líquido) para uma combustão (PEDROZA *et al.*, 2011).

Análise Termogravimétrica (TG)

Com o objetivo de avaliar o comportamento das borras em um processo de gaseificação foi realizada a análise térmica (TG) de todos os resíduos. As análises foram realizadas em uma



termobalança (Scientific Rheometric, STA) com taxa de aquecimento de 1 °C/min nas seguintes condições:

- Aquecimento até 1000 °C em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂);
- Aquecimento até 600 °C em atmosfera inerte de nitrogênio, seguido de aquecimento até 1000 °C em atmosfera de ar sintético.

Esta análise foi realizada para se determinar as faixas de temperatura em que ocorrem a remoção de água adsorvida, o percentual de matéria volátil e o teor de *char* produzido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise elementar

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da caracterização química e do poder calorífico das borras analisadas.

Tabela 1: Resultado da caracterização das borras oleosas: LS (borra líquida), PS (borra pastosa), NS (borra neutralizada) e CSF (borra clarificada com mudanças na etapa de filtração).

Amostras	Análise elementar (%)					Poder calorífico (kcal/kg)	
	C	H	N	S	Outros	Inferior (PCI)	Superior (PCS)
LS	86,07	10,55	0,41	0,95	2,02	9.583	10.119
PS	46,72	4,51	0,17	1,68	46,92	9.411	9.642
NS	26,21	6,17	0,18	7,79	59,65	2.481	2.793
CSF	27,11	4,76	0,10	1,38	66,65	2.739	2.980

A análise elementar serve para determinar a composição química do carvão em termos de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio (calculado por diferença). O carbono determinado via análise elementar inclui as formas orgânica e inorgânica, como os carbonatos. O hidrogênio determinado inclui o hidrogênio presente em materiais orgânicos e os associados à água (SPHEIGTH, 2005).

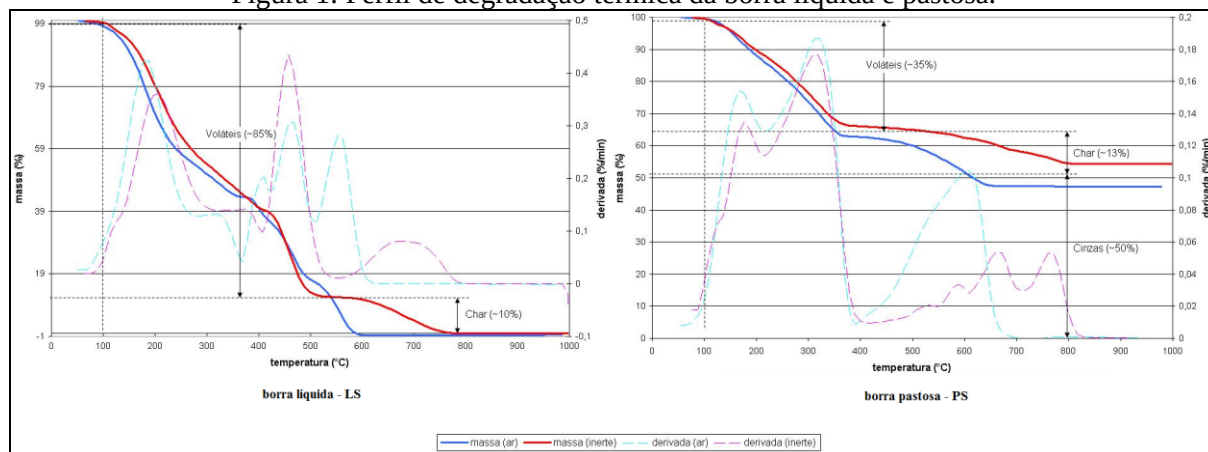
O poder calorífico é a indicação direta da energia disponível no material e representa a combinação do calor de combustão do C, H, N e S, pode ser dividido em dois tipos: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI) (SPHEIGTH, 2005). O PCS é a soma da energia liberada na forma de calor e a energia empregada para vaporizar a água presente no material e o PCI é energia liberada apenas na forma de calor (HILSDORF *et al.*, 2009).

Os valores de poder calorífico das borras oleosas líquida e pastosa, LS e PS, ficaram entre 9.411 e 10.119 kcal/kg, respectivamente. Se pode observar na Tabela 1, que as borras oleosas, líquida e pastosa, com maiores teores de carbono apresentaram valores de poder calorífico superiores às outras amostras analisadas e dentro da faixa prevista para petróleo e derivados (9.400 a 12.500 kcal/kg) (LIMA, 2014; PEDROZA *et al.*, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2015). Estes resultados indicam que as borras LS e PS apresentam maior potencial combustível e energético que as outras borras analisadas, essas diferenças entre as amostras analisadas podem estar relacionadas às características do petróleo em que foram geradas, pois o percentual dos elementos que constituem esse composto variam de acordo com a fonte da extração. Além da diferença da etapa do processo de refino de petróleo a óleo combustível que as amostras foram coletadas.

3.2 Análise Termogravimétrica

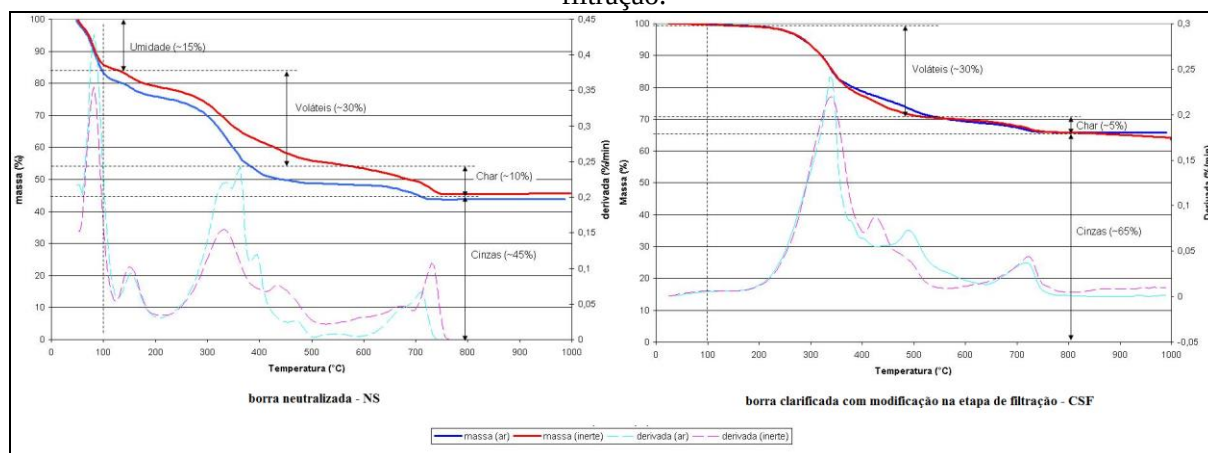
A comparação das curvas de perda de massa em atmosfera inerte e ar sintético nos permite identificar as proporções de umidade, matéria volátil, resíduo sólido carbonoso (*char*) e de cinzas geradas. A velocidade de perda de massa pode ser analisada a partir da derivada da curva de perda de massa. A interpretação dos comportamentos das amostras de borras oleosas analisadas no presente trabalho estão apresentadas nas Figuras 1 e 2.

Figura 1: Perfil de degradação térmica da borra líquida e pastosa.



Conforme pode ser observado na Figura 1, existe diferença considerável entre as duas borras oleosas, líquida (LS) e pastosa (PS), da mesma refinaria, quanto ao teor de matéria volátil e cinzas. A LS apresenta uma grande quantidade de compostos voláteis (85%) e baixo teor de cinzas (5%). Já a borra pastosa (PS) é em grande parte composta de cinzas (50%) e apresenta menor quantidade de compostos voláteis (35%). Em ambas as amostras o rendimento em relação a matéria carbonosa (*char*) foi semelhante (entre 10 e 15%). A pirólise da LS ocorreu a uma elevada velocidade e apresentou uma temperatura de máxima volatilização em 200 °C, seguida da etapa de gaseificação, com pico de perda de massa em torno de 450 °C. Já a borra pastosa apresenta temperaturas de pirólise e gaseificação superiores à obtida para LS, com temperatura máxima de volatilização por volta de 300 °C e gaseificação entre 400 e 700 °C. Devido às altas temperaturas exigidas para a pirólise e gaseificação, a PS além de tornar o processo mais oneroso que a LS, gera uma maior quantidade de resíduos sólidos na etapa de gaseificação, devido ao elevado teor de cinzas em sua composição.

Figura 2: Perfil de degradação térmica da borra neutralizada e clarificada com modificação na etapa de filtração.



A borra neutralizada (NS) apresenta considerável quantidade de cinzas (45%), baixa quantidade de matéria carbonosa (10%) e umidade relativamente alta (15%), como pode ser observado na Figura 2. O teor de umidade é um dos fatores que afetam o poder calorífico, pois é necessário maior energia para vaporizar a água presente antes de gaseificar a amostra. Esse resultado pode ser confirmado pelo baixo valor do poder calorífico apresentado na Tabela 1 para a NS. A curva da derivada de perda de massa apresentou três picos de máxima degradação, o primeiro está relacionado à perda de umidade da amostra, que ocorre de forma rápida na temperatura de aproximadamente 100 °C. Já o segundo pico, em 350 °C, é decorrente da liberação do material volátil e o terceiro se refere à máxima taxa de perda de massa da matéria carbonosa.

A partir da análise da Figura 2, quando se compara a NS com a CSF, observa-se que a inserção de uma etapa de filtração no processo de obtenção da borra clarificada (CSF) ocasionou a redução da matéria carbonosa de 10 para 5% e a análise da torta de filtro indicou ausência de umidade, ou seja, a torta está praticamente isenta de água (seca). A quantidade de compostos voláteis nessa amostra permaneceu constante e foi possível observar um aumento no teor de cinzas de 45% para 65%, da NS para a CSF, respectivamente. Apesar da amostra CSF não apresentar umidade em sua composição, a perda de 50% da matéria orgânica (*char*), ao se comparar com a NS, pode ter ocasionado a redução do poder calorífico dessa borra (Tabela 1). A temperatura de pirólise da CSF teve início em 350 °C e se estendeu até o início da gaseificação, aproximadamente 500 °C.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 1 e nas Figuras 1 e 2 as borras oleosas que apresentaram potencial para gaseificação foram aquelas que apresentaram os valores de poder calorífico mais elevados, a borra líquida e a borra pastosa da refinaria de óleo combustível.

4. CONCLUSÕES

Nesse estudo, a caracterização das borras oleosas de duas refinarias do sul do Brasil, obtidas do processo primário (bruta e tratada), visando o processo de gaseificação para produção de energia foi avaliada.

A borra oleosa de duas diferentes refinarias apresentaram diferentes características. A borra da refinaria de petróleo apresentou resultados de poder calorífico maior. A inclusão da filtração da borra (CSF) resultou na redução da matéria carbonosa, indicando que mudanças nos estágios de processamento e refino de óleo podem alterar as características da borra oleosa gerada.

Os resultados obtidos mostram que a borra líquida (LS) da refinaria de petróleo, comparada com as borras analisadas, apresentou o maior poder calorífico e menor teor de cinzas, indicando um maior potencial para uso em processo de gaseificação para produção de energia.



REFERÊNCIAS

CABOOTER A. A., BRKIC D., COOPERBERG D. C., Sep K. IGCC is environmentally friendly choice in Polish refinery. *Oil & Gas Journal*, v. 99, p. 58, 2001.

CASTRO K. K. V., PAULINO A. A. D., SILVA E. F. B., CHELLAPPA T., LAGO M. B. D. L., FERNANDES JÚNIOR V. J., ARAÚJO A. S. Effect of the ALMCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue (ATR). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, n. 3, 759 – 762, 2011.

CORIOLOANO A. C. F., MELO P. M. G., ARAÚJO A. S., SILVA C. G. C., ARAÚJO L. C. L. F. Pyrolysis of oil residue using Al-SBA-15 mesoporous material. *RunPetro*, n. 1, p. 39 - 48, 2016.

FRANCIS M., STEHMEIER L. Biotreatment of waste oil and sludges. *Proceedings of the 8th Annual General Meeting of BIOMINET*, Calgary, Alberta, Canada, October 31, 55, 1991.

GARCIA K. C., LA ROVERE E. L. *Petróleo: acidentes ambientais e riscos à biodiversidade*. 1 ed., Rio de Janeiro: Interciência, p. 232, 2011.

GRAÇA D. C. S., CARDOSO G., CAVALCANTE E. H. Dosing asphalt mixture with CAP 50/70 modified with oil sludge. *Scientia Plena*, v. 12, n. 5, p. 1 - 9, 2016.

GUIMARÃES A. K. V., CHIAVONE-FILHO O., NASCIMENTO C. A. O., TEIXEIRA A. C. S. C., MELO H. N. S. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo Study of oil sludge characteristics and oil extraction process. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 21, p. 1- 10, 2016.

HEAVEN D. L. Gasification converts a variety of problem feedstocks and wastes. *Oil & Gas Journal*. ABI/INFORM Global, v. 94, 49, Tulsa, 1996.

HILSDORF J. W., BARROS N. D., TASSINARI C. A., COSTA, I. *Química tecnológica*. São Paulo: Cengage Learning, p. 337, 2009.

HU G., LI J., ZENG G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 470 – 490, 2013.

JOHANSSON D., JOHANSSON M., KARLTORP K., LJUNGSTEDT H., SCHWABECKER J. Pathways for Increased Use and Refining of Biomass in Swedish Energy-Intensive Industry, ISSN 1403-8307, Energy Systems Programme, Linköping University, 2009.

LIMA C. S. *Pirólise da Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais*. Licentiate Thesis. Federal University of do Rio Grande do Norte, 145, 2014.

LIU M., DUAN Y., LI H. Effect of modified sludge on the rheological properties and co-slurry mechanism of petroleum coke–sludge slurry. *Powder Technology*, v. 243, p. 18 – 22, 2013.

LJUNGSTEDT H., JOHANSSON D., JOHANSSON M. T., KARLTORP, K. Options for Increased Use and Refining of Biomass – the Case of Energy-intensive Industry in Sweden. *WORLD RENEWABLE ENERGY CONGRESS 2011 – Sweden, Bioenergy Technology*, p. 17 - 24, 2011.



ORHAN O. Y., İS G., ALPER E., YUKSEL G., ANKARA E., MCAPLINE K., DALY S., SYCZ M., ELKAMEL A. Gasification of Oil Refinery Waste for Power and Hydrogen Production. Proceedings of the 2014 International Conference on Industrial Engineering and Operations Management Bali, Indonesia, p. 1404 - 1414, 2014.

PEDROZA M. M., VIEIRA G. E. G., PEDROZA C. M., RIOS R. F. M., PICKLER A. C., SOUSA J. F. Características Químicas e Pirólise de Borra de Petróleo: uma Revisão. Revista Científica do IFAL, v. 1, n. 2, p. 37 – 46, 2011.

PHILCOX J., FENNER G. W. A Texas project illustrates the benefits of integrated gasification. Oil & Gas Journal, v. 95, p. 41, 1997.

PINTO M. F., AZEVEDO E. M., PICKLER A. C., DWECK J. Processamento térmico de misturas contendo borra de petróleo. VII SiAT – SIMPÓSIO DE ANÁLISE TÉRMICA UNESP, Bauru, São Paulo, p. 304, 2015.

ROBERTSON, S. J., MCGILL W. B., MASSICOTTE H. B., RUTHERFORD, P.M. Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective. Biol. Rev., v. 82, p. 213 – 240, 2007.

SILVA V. L., ALVES F. C., FRANÇA F. P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. Waste Manage. Res., v. 30, p. 1016 – 1030, 2012.

SOMBRAL L. G. S., PICKLER A. C., AIRES J. R., RIEHL C. A. Study on nickel and vanadium removal in thermal conversion of oil sludge and oil shale sludge. Journal of Physique, v. 107, 1255 - 1258, 2003.

SPHEIGTH, J. G. Handbook of coal analysis, New Jersey, 2005.

XU M., LIU H., ZHAO H., LI W. Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. Fuel, v. 116, p. 261 – 266, 2014.

ZHENG C., WANG M., WANG Y., HUANG, Z. Optimization of biosurfactant-mediated oil extraction from oil sludge. Bioresource Technology, v. 110, p. 338 – 342, 2012.

ZHIQI W., QINGJIE G., XINMIN L., CHANGQING C. Low Temperature Pyrolysis Characteristics of Oil Sludge under Various Heating Conditions. Energy & Fuels, v. 21, p. 957 – 962, 2007.