

MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE SOLUBILIDADE DE CO₂ EM MISTURAS MEG/H₂O/NaCl EM TEMPERATURAS DE (298 A 333) K E EM PRESSÕES DE ATÉ 5 BAR

Fabiane SERPA¹, Reginaldo VIDAL¹, João AMARAL-FILHO¹, Elton FRANCESCHI¹, Giancarlo SALAZAR-BANDA¹, Alexandre SANTOS², Camila FIGUEIREDO³, Jailton NASCIMENTO³, João CIAMBELLI³, Cláudio DARIVA¹

¹ Universidade Tiradentes, Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

³ PETROBRAS, CENPES

E-mail para contato: fabianeserpa@gmail.com

RESUMO – A solubilidade de gases em líquidos é um fenômeno comum em operações na indústria do petróleo, em particular em sistemas envolvendo o processo de regeneração de MEG. Entretanto, o glicol dissolve componentes gasosos e reduz a solubilidade dos sais da água de produção. A fim de otimizar sistemas de regeneração de MEG, é necessário conhecer o comportamento termodinâmico desse sistema. Nesse contexto, o objetivo deste estudo é mensurar a solubilidade do CO₂ em distintas temperaturas (298 a 333 K), pressões (1 a 5 bar), frações molares da mistura MEG/H₂O (0, 50 e 100 mol %) e concentrações de sal (0,6 e 1,1m). A metodologia baseia-se na técnica de expansão de gases. O gás mantido numa célula em condições conhecidas de temperatura e pressão é transferido para a célula que contém a mistura líquida. Os resultados indicam que a adição de MEG aumenta a quantidade de CO₂ dissolvido na solução. Por outro lado, a solubilidade do CO₂ diminui com o aumento da concentração de sal na mistura.

1. INTRODUÇÃO

Empresas do setor de petróleo vêm continuamente atuando no sentido de aumentar a exploração e produção de óleo e gás. Neste cenário é crescente então o desenvolvimento de projetos relacionados à exploração e produção de gás natural no âmbito *offshore*, principalmente em grandes profundidades. Em alguns sistemas, os fluidos oriundos do reservatório (gás, óleo e água) são direcionados diretamente para a plataforma através de tubulações, onde é realizado o processamento da produção. Estas tubulações permanecem sob baixas temperaturas e altas pressões, fornecendo condições propícias para a formação de hidratos de gás (Psarrou *et al.*, 2011).

Uma prática da indústria de petróleo, visando evitar a formação destes hidratos durante a etapa de escoamento da mistura fluida dos poços até a plataforma, é a injeção de inibidores de formação de hidratos na cabeça dos poços. Estes inibidores são classificados em termodinâmicos e cinéticos, e são utilizados em quantidades que variam de acordo com as condições de temperatura e pressão do poço (Masoudi *et al.*, 2004). Dentro os principais inibidores termodinâmicos de formação de hidratos podemos citar o monoetilenoglicol (MEG) (Galvão e Francesconi, 2010; Afzal *et al.*, 2012). Por outro

lado, devido às grandes quantidades de MEG utilizadas para o controle de hidrato, a sua reciclagem é muito comum (Psarrou *et al.*, 2011).

Entretanto, o processo de regeneração ocasiona efeitos indesejáveis: o glicol dissolve certos componentes gasosos. Além disso, o MEG reduz a solubilidade dos sais provenientes da água de produção. Assim, a fim de projetar e optimizar sistemas de regeneração de MEG eficazes, é necessário conhecer o comportamento termodinâmico intrínseco a esse processo. Em particular, o conhecimento da quantidade de dióxido de carbono dissolvido em misturas MEG/água/NaCl é muito útil para o processo de regeneração de MEG, uma vez que os sais precipitados em locais indevidos do sistema podem causar incrustação e pontos de oxidação em equipamentos, assim como bloqueio de linhas e consequente parada da unidade. No caso do CO₂, este pode induzir a precipitação de sais na forma de carbonatos, uma vez que sua solubilidade na fase aquosa é diminuída pela presença de MEG, além de promover a corrosão de tubulações e equipamentos utilizados no processo (Masoudi *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2010; Psarrou *et al.*, 2011).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é apresentar dados experimentais sobre a solubilidade do gás em temperaturas de 298 a 333 K, em pressões de até 5 bar, em distintas frações molares da mistura líquida MEG/água: 0, 50 e 100 mol % e concentrações de sal de 0,6 e 1,1 m (m, mol·Kg⁻¹ de solvente). A metodologia experimental baseia-se no trabalho de Nitta *et al.* (1983) e Ohgaki *et al.* (1983) onde a composição da fase líquida do gás é determinada através de um procedimento iterativo assumindo a validade da lei de Henry para a fugacidade da fase líquida do componente mais leve.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Para a realização de todas as medidas experimentais foi empregado como soluto o CO₂ fornecido pela White Martins, com grau de pureza mínimo de 99,99% na fase líquida e como solventes foram utilizados água ultra pura (Milli-Q), cloreto de sódio (99%, Merck) e MEG (99,5%, Merck), este último utilizado como recebido sem nenhum tratamento adicional.

2.2. Procedimento e Aparato Experimental

A unidade experimental é similar àquela utilizada por Dalmolin *et al.*, 2006 e Serpa *et al.*, 2013, esquematicamente apresentada na Figura 1. Suscintamente, a mesma é constituída de um cilindro de dióxido de carbono, de uma válvula reguladora de pressão conectada a este cilindro, de uma bomba de vácuo (Edwards, modelo RV3) e da unidade propriamente dita para a obtenção de dados (denominada parte móvel). O cilindro de gás e a bomba de vácuo são conectados à unidade através de tubos e conexões rápidas Swagelok (QC4-S/D-400). A parte móvel (itens 3, 4 e válvulas V3 e V4 na Figura 1) é constituída de uma célula de equilíbrio, de um reservatório de gás (tanque pulmão) e de um transdutor de pressão. Na entrada da parte móvel, da célula de equilíbrio e do tanque pulmão há válvulas de esfera (Swagelok SS-42XS4). A célula de equilíbrio é conectada à parte móvel por intermédio de uma conexão Cajon VCO e à válvula de esfera por uma conexão vidro-metal Cajon (Ultra Torr, SS-4-UT-6). Todas as conexões e tubulações do aparato experimental são em aço inox de

$\frac{1}{4}$ ". A parte móvel da unidade é inserida em um banho termostatizado (Julabo, modelo MC), que permite o controle da temperatura com precisão de 0,1 K. A pressão do sistema é medida com auxílio de um transdutor de pressão (Ter – Press, modelo TP/ST18, precisão de 0,015 bar).

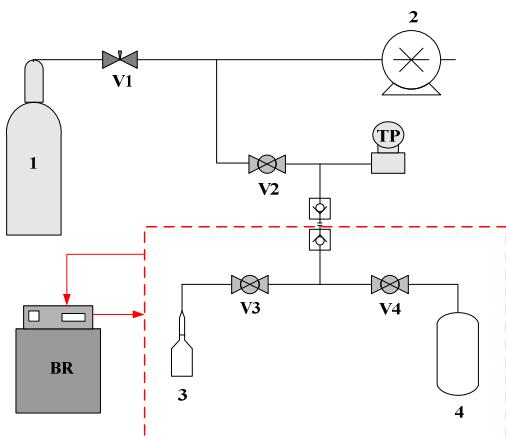


Figura 1 – Diagrama esquemático da unidade experimental: 1- Cilindro de gás; 2- Bomba de vácuo; 3- Célula de equilíbrio; 4- Reservatório de gás; (TP) transdutor de pressão; (BR) Banho de água; V1 válvula de controle, V2, V3 e V4 válvulas de esfera.

A degaseificação prévia do solvente foi um passo importante na metodologia utilizada para os ensaios de solubilidade. Este procedimento consiste em alternar a temperatura do solvente, inserindo o mesmo em um banho de nitrogênio (N_2) líquido e em seguida num banho-maria à temperatura ambiente. Este procedimento (congelar e descongelar o solvente ou mistura de solventes) é repetido até não mais se observar o desprendimento de bolhas de gás durante o descongelamento do líquido. Nesta etapa, impõe-se um moderado vácuo à célula, objetivando facilitar e acelerar a remoção dos gases solubilizados sem, porém remover o solvente na forma de vapor.

Após a degaseificação, a célula é novamente pesada, a massa de solvente é anotada e a célula é reconectada a parte móvel. Com o auxílio da bomba de vácuo evaca-se toda a linha – desde à parte móvel (com o tanque pulmão aberto) até à válvula reguladora de pressão do cilindro. Posteriormente, a unidade é inserida no interior de um banho termostatizado previamente estabilizado na temperatura do experimento. Isola-se então a bomba de vácuo do sistema e admite-se o gás soluto à parte móvel (com o tanque pulmão aberto) a uma pressão um pouco superior àquela que se deseja obter o primeiro dado de equilíbrio. A válvula de esfera localizada à entrada da parte móvel é fechada e aguarda-se a estabilidade da leitura de pressão. Em seguida, abre-se a válvula de esfera da célula de equilíbrio, permitindo o deslocamento do gás para a célula e a solubilização do gás até o alcance do equilíbrio, que é estabelecido quando a pressão do sistema estabiliza. Neste ponto anota-se o valor da pressão final. A solubilidade é então calculada baseada no trabalho de Nitta *et al.* (1983) e Ohgaki *et al.* (1983) em que a composição da fase líquida do gás é determinada através de um procedimento iterativo assumindo a validade da lei de Henry para a fugacidade da fase líquida do componente mais

leve. Novos pontos de equilíbrio podem ser obtidos fechando-se a célula de equilíbrio, evacuando-se a parte móvel e admitindo-se gás em pressões superiores àquela de equilíbrio e repetindo todo o procedimento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando a metodologia descrita anteriormente, a unidade e procedimento experimental foram validados através de dados de solubilidade de CO_2 em água, pressão de até 5 bar e em diferentes temperaturas (298 e 323 K). Os valores obtidos são reportados na Figura 2. Pode ser observada uma boa concordância entre os resultados obtidos neste trabalho com os dados disponíveis na literatura em diferentes temperaturas (Houghton *et al.*, 1957; Dalmolin *et al.*, 2006; Campos *et al.*, 2009), sugerindo, desta forma, que a unidade e procedimentos adotados são adequados para a medida da solubilidade de gases em líquidos.

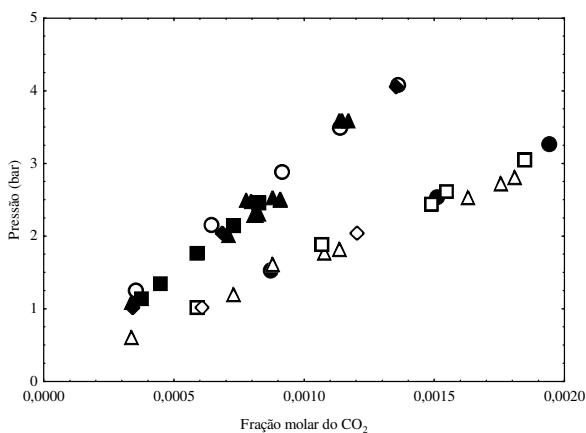


Figura 2 – Solubilidade do CO_2 em água a 298 e 323K. Comparação com dados da literatura. $T = 298\text{ K}$: (●) Este estudo; (□) Dalmolin *et al.*; (◇) Houghton *et al.*; (△) Campos *et al.*. $T = 323\text{ K}$: (○) Este estudo; (■) Dalmolin *et al.*; (◆) Houghton *et al.*; (▲) Campos *et al.*.

Para a realização dos experimentos de solubilidade de CO_2 em misturas água + NaCl , adotou-se o mesmo procedimento experimental utilizado para as medidas de solubilidade do CO_2 em água. A Figura 3 apresenta dados de solubilidade de CO_2 em água e soluções aquosas de NaCl , em pressões de até 5 bar e em diferentes temperaturas (298, 308, 323 e 333 K). As concentrações de sal na solução são de 0,6 e 1,1 m ($\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$ solvente) e correspondem, respectivamente, as concentrações de 50% e 90% da saturação de NaCl em MEG. A composição da mistura é sempre apresentada em base molar livre de CO_2 .

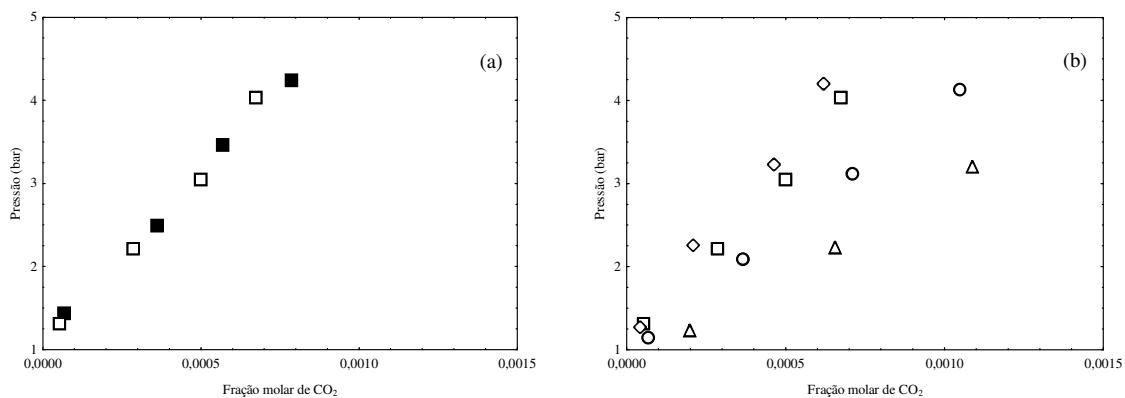


Figura 3 – Solubilidade do CO_2 em soluções aquosas de NaCl em diferentes concentrações de sal e temperaturas. (a) Influência da concentração de sal a 298 K: (■) $[\text{NaCl}] = 0,6 \text{ M}$; (□) $[\text{NaCl}] = 1,1 \text{ M}$; (b) Influência da temperatura a $[\text{NaCl}] = 1,1 \text{ M}$: (△) $T = 298 \text{ K}$; (○) $T = 308 \text{ K}$; (□) $T = 323 \text{ K}$; (◇) $T = 333 \text{ K}$.

Observa-se tanto para as temperaturas quanto para as pressões estudadas que a solubilidade do CO_2 nas soluções diminui com o aumento da concentração do sal. A adição do NaCl na água aumenta a força iônica da solução, devido à solvatação dos íons do sal. A redução da solubilidade do CO_2 no líquido ocorre devido a uma menor quantidade de moléculas livres de solvente, uma vez que o sal absorve moléculas de água para formar a solução aquosa. Assim, o CO_2 possui uma menor quantidade disponível de água para ser solubilizado em comparação aos sistemas sem a presença do composto salino, efeito salting – out (Bando *et al.*, 2003; Vorholz *et al.*, 2004; Portier e Rochelle, 2005; Koschel *et al.*, 2006; Yan *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011; Springer *et al.*, 2012). Verifica-se também que a solubilidade do CO_2 aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura para todas as concentrações de sal (Bando *et al.*, 2003; Koschel *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2011; Springer *et al.*, 2012).

Para a realização dos experimentos de solubilidade de CO_2 em misturas MEG/água/ NaCl , adotou-se o mesmo procedimento experimental utilizado para as medidas de solubilidade do CO_2 em água/ NaCl . A composição da mistura é sempre apresentada em base molar livre de CO_2 . Na Figura 4 são apresentados os resultados relativos à solubilidade de CO_2 na mistura MEG/água/ NaCl em diferentes concentrações molares da mistura solvente MEG/água (0, 50 ou 100 mol %), temperatura de 308 K, concentração de sal de 1,1 M e pressões de até 5 bar. Pode-se observar que o aumento da concentração de MEG induz um incremento nos valores de solubilidade do gás na mistura de solventes. Além disso, pode também ser observado que existe uma relação linear entre a pressão e a quantidade de CO_2 solubilizada na fase líquida.

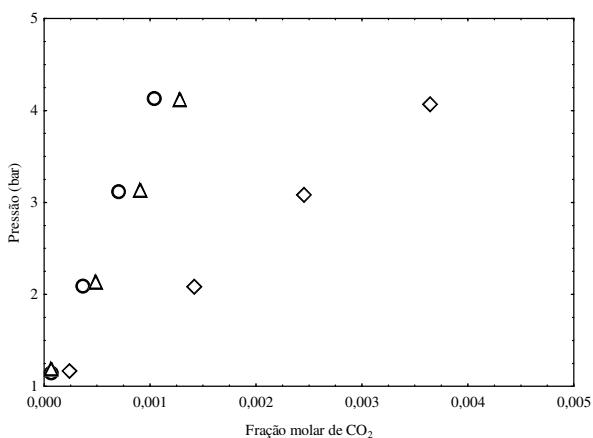


Figura 4 – Solubilidade do CO₂ na mistura MEG/água/NaCl (1,1 m) a 308 K. Valores da composição molar de MEG (x_{MEG}) na mistura de solventes MEG + água em base livre de soluto:
(◻) $x_{\text{MEG}} = 0\%$; (△) $x_{\text{MEG}} = 50\%$; (◇) $x_{\text{MEG}} = 100\%$.

A Figura 5 mostra os resultados relativos à solubilidade de CO₂ na mistura MEG/água/NaCl em distintas temperaturas (T = 298 a 333 K), composição molar de 50% da mistura MEG/água, concentração de NaCl de 1,1 m e pressões de até 5 bar. Como geralmente verificado para a maioria dos sistemas gás-líquido, a temperatura tem um efeito oposto na solubilidade do gás, quando comparada com ao efeito da pressão, mesmo na presença do sal. O aumento da temperatura conduz a uma diminuição na solubilidade do gás uma vez que a energia cinética das moléculas e a força de suas colisões são maiores a temperaturas mais elevadas, o que contribui para a libertação de moléculas de gás a partir do líquido.

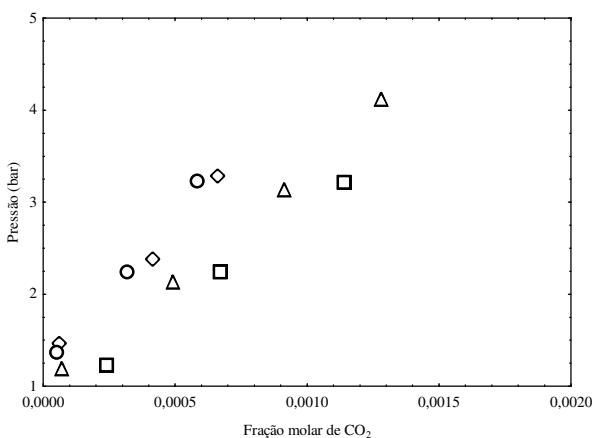


Figura 5 – Solubilidade do CO₂ na mistura MEG/água (50 % mol)/NaCl (1,1 m). Efeito da temperatura na solubilidade: (◻) T = 298 K; (△) T = 308 K; (◇) T = 323 K; (○) T = 333 K.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo foi investigada a solubilidade do CO₂ em misturas binárias e ternárias de MEG/água/NaCl, em pressões de até 5 bar, temperaturas de 298 a 333 K, diferentes concentrações de sal (0,6 e 1,1 m) e razões MEG/água (0, 50, 100 mol %). Os resultados indicaram que a pressão e a temperatura têm efeitos positivo e negativo, respectivamente, sobre a solubilidade do dióxido de carbono na fase líquida. A adição de MEG na mistura líquida aumenta sensivelmente a quantidade de dióxido de carbono dissolvido na solução. Por outro lado, a solubilidade do CO₂ diminui com o aumento da concentração de sal na mistura (efeito *salting-out*).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Tiradentes (UNIT), à Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE) e ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS).

6. REFERÊNCIAS

- AFZAL, W.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Experimental study and phase equilibrium modeling of systems containing acid gas and glycol. *Fluid Phase Equilib.*, v. 31, p. 840-850, 2012.
- BANDO, S.; TAKEMURA, F.; NISHIO, M.; HIHARA, E.; AKAI, M. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data*, v. 48, p. 576-579, 2003.
- CAMPOS, C. E. P. S.; VILLARDI, H. G. D.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Solubility of carbon dioxide in water and hexadecane: experimental measurement and thermodynamic modeling. *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, p. 2881-2886, 2009.
- DALMOLIN, I.; SKOVROINSKI, E.; BIASI, A.; CORAZZA, M.L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. *Fluid Phase Equilib.*, v. 245, p. 193-200, 2006.
- GALVÃO, A. C. Francesconi, A. Z. Solubility of methane and carbon dioxide in ethylene glycol at pressures up to 14 MPa and temperatures ranging from (303 to 423) K. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 42, p. 684-688, 2010.
- HOUGHTON, G.; MCLEAN, A. M.; Ritchie, P. D. Compressibility, fugacity and water-solubility of carbon dioxide in the region 0–36 atm and 0–100 °C. *Chem. Eng. Sci.*, v. 6, p. 132-137, 1957.
- KOSCHEL, D.; COXAM, J. Y.; RODIER, L.; MAJER, V. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilib.*, v. 247, p. 107-120, 2006.

LIU, Y.; HOU, M.; YANG, G.; HAN, B. Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures. *J. Supercrit. Fluids*, v. 56, p. 125-129, 2011.

LU, H.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. Effects of monoethylene glycol on carbonate equilibrium and calcite solubility in gas/monoethylene glycol/NaCl/water mixed systems. International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE 121562, Texas, 2010.

MASOUDI, R.; TOHIDI, B.; ANDERSON, R.; BURGASS, R. W.; YANG, J. Experimental measurement and thermodynamic modeling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilib.*, v. 219, p. 157-163, 2004.

NITTA, T.; AKIMOTO, T.; MATSUI, A.; KATAYAMA, T. An apparatus for precise measurement of gas solubility and vapor pressure of mixed solvents. *J. Chem. Eng. Jpn A*, v. 16, p. 352-356, 1983.

OHGAKI, K.; NISHII, H.; KATAYAMA, T. A method for gas-solubility measurement. *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 16, p. 72-73, 1983.

PORTRIER, S.; ROCHELLE, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chem. Geol.*, v. 217, p. 187-199, 2005.

PSARROU, M. N.; JOSANG, L. O.; SANDENGEN, K.; OSTVOLD, T. Carbon dioxide solubility and monoethylene glycol (MEG) degradation at MEG reclaiming/regeneration conditions. *J. Chem. Eng. Data*, v. 56, p. 4720-4724, 2011.

SERPA, F. S.; VIDAL, R. S.; AMARAL-FILHO, J. H. B.; NASCIMENTO, J. F.; CIAMBELLI, J. R. P.; FIGUEIREDO, C. M. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. H.; FRANCESCHI, E.; DARIVA. C. Solubility of carbon dioxide in ethane-1,2-diol-water mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, v. 58, n. 12, p. 3464-3469, 2013.

SPRINGER, R. D.; WANG, Z.; ANDERKO, A.; WANG, P.; FELMY, A. R. A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H₂O-rich to the CO₂-rich regions. *Chem. Geol.*, v. 322-323, p. 151-171, 2012.

YAN, Y.; CHEN, C. C. Thermodynamic modeling of CO₂ solubility in aqueous solutions of NaCl and Na₂SO₄. *J. Supercrit. Fluids*, v. 55, p. 623-634, 2010.