

# *Monografia de Graduação*

## **ESTUDOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL: SOLUBILIDADE DE SAIS DE CARBONATO**

DEBORAH CORDEIRO DE ANDRADE

Natal, Fevereiro de 2016

**Deborah Cordeiro de Andrade**

**ESTUDOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE  
RECUPERAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL:  
SOLUBILIDADE DE SAIS DE CARBONATO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade do Rio Grande do Norte.  
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Natal, Fevereiro de 2016

**Dedico esta monografia à minha mãe e ao meu namorado...**

## AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus por estar sempre ao meu lado abrindo tantas portas para que eu cresça espiritual, pessoal e profissionalmente.

À minha mãe que me apóia incondicionalmente em todos os momentos com gestos e palavras de encorajamento.

Ao meu namorado que me acompanha e me dá força para continuar a buscar os meus sonhos.

Ao professor doutor Osvaldo Chiavone-Filho pelas orientações e a ajuda fornecida durante todo o curso.

Aos professores de graduação pelos ensinamentos transmitidos que proporcionam ajuda ao meu desenvolvimento.

Aos amigos do laboratório NUPEG: Ana Karoline, Ewerton Lima, Rony Sales, Dival Brito e Zaniel Dantas, pela ajuda e pelos conselhos fornecidos em prol da melhoria do meu trabalho.

Aos amigos de graduação: Emanuel Fernandes, Agra Mariza, Larissa Sousa, Davi Alves, Aline Araújo e Kelvin Gama, pela amizade e por me ajudarem durante o curso.

Ao NUPPEG e ao NUPPRAR pela colaboração nas análises imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Petrobrás, especialmente ao PRH-14 pela ajuda financeira e oportunidade de me deixar participar do desenvolvimento de estudos relacionados ao petróleo e gás.

**ANDRADE, Deborah Cordeiro de** – Estudos Termodinâmicos do Processo de Recuperação do Monoetilenoglicol: Solubilidade de Sais de Carbonato. Monografia de Graduação, UFRN, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Departamento de Engenharia Química, Área de Concentração em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Termodinâmica e Solubilidade de Sais, Natal – RN, Brasil.

**Orientador:** Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

---

**RESUMO:** Neste trabalho são apresentados os dados de solubilidade de dois tipos de sais de carbonato, i.e., estrôncio e ferro em misturas de água e MEG, bem como na presença de dióxido de carbono. Essas condições experimentais visam descrever de forma mais próxima possível o contexto da produção de gás natural. Os dados experimentais foram determinados pelo método analítico especificamente desenvolvido para os sistemas com sais de carbonato e dióxido de carbono. Determinou-se cinco isobáricas de solubilidade do carbonato de cálcio, três isobáricas para o carbonato de estrôncio e duas isobáricas para o carbonato de ferro, sendo todos os sistemas com misturas de água e MEG a 25° entre 760 e 1610 mmHg de CO<sub>2</sub>. Uma abordagem termodinâmica foi aplicada considerando os equilíbrios de fases e químico. Nessa modelagem foi possível quantificar os efeitos da adição de MEG e de dióxido de carbono, bem como da temperatura sobre a solubilidade dos sais de carbonato em estudo. Esse estudo se faz necessário para solucionar os problemas relacionados à exploração de gás natural em que há a formação de hidratos promovendo a incrustação nas linhas de produção.

---

**Palavras-chave:** Solubilidade, sais de carbonato, hidratos.

**ANDRADE, Deborah Cordeiro de** – Thermodynamics Studies of Monoethylene Recovery Process: Carbonate Salt Solubility. Graduate thesis, UFRN, Chemical Engineering Resorce Program PRH 14 – ANP, Chemical Engineering Departament, Chemical Engineering Concentration Area. Research Area: Thermodynamics and Salt Solubility, Natal – RN, Brasil.

**Orientador:** Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

### **ABSTRACT**

---

This work shows solubility data of two types of carbonate salts, i.e., strontium and iron in mixtures of water and MEG, as well as in the presence of carbon dioxide. These experimental conditions aims to describe as closely as possible the context of the natural gas production. The experimental data were determined by analytical method specifically developed for systems with carbonate salts and carbon dioxide. It was determined five isobaric solubility of calcium carbonate, for three isobaric strontium carbonate and two isobars for iron carbonate, with all systems with mixtures of water and MEG 25 to between 760 and 1610 mmHg of CO<sub>2</sub>. A thermodynamic approach was applied considering the chemical and phases balance. In this model was possible to quantify the effects of adding MEG, carbon dioxide and temperature on the solubility of the carbonate salts in the study. This study is necessary to solve the problems related to the exploitation of natural gas in which there is hydrates formation promoting fouling and “scaling” in the pipe lines.

---

**Key-words:** Solubility, carbonate salts, hydrates.

## Sumário

LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE TABELAS .....	9
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1. Hidratos .....	14
2.1.1. Problemas de Formação de Hidratos .....	16
2.2. Ocorrência de Hidratos .....	17
2.3. Prevenção da formação de Hidratos .....	18
2.3.1. Potencial Químico .....	18
2.3.2. Inibidores .....	21
2.3.2.1. Inibidores de Alta Dosagem .....	22
2.3.2.2. Inibidores de Baixa Dosagem .....	26
2.4. Equilíbrio de Fases .....	26
2.5. Estudos Realizados .....	28
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>31</b>
3.1. Materiais .....	32
3.2. Aparato Experimental .....	32
3.3. Procedimento Experimental .....	33
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>46</b>
<b>APÊNDICE I .....</b>	<b>51</b>
<b>APÊNDICE II .....</b>	<b>58</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Envelope típico de hidrato para gases de diferentes densidades.
- Figura 2: Diagrama de Fases dos Hidratos.
- Figura 3: Métodos de Controle de Hidratos.
- Figura 4: Inibidores Cinéticos mais utilizados.
- Figura 5: Efeito dos Inibidores de Hidratos.
- Figura 6: Fluxograma de Regeneração do MEG.
- Figura 7: Ciclo do MEG.
- Figura 8: Curvas do MEG e do Metanol.
- Figura 9: Aparato Experimental de Síntese de Carbonato de Ferro.
- Figura 10: Aparato Experimental de Testes de Solubilidade.
- Figura 11: Produto da Síntese.
- Figura 12: Primeira Lavagem.
- Figura 13: Terceira Lavagem.
- Figura 14: Última Lavagem.
- Figura 15: Gráfico da Concentração de  $\text{CaCO}_3$  versus a percentagem mássica de MEG à 25 °C em cinco pressões parciais de  $\text{CO}_2$ .
- Figura 16: Gráfico da Concentração de  $\text{SrCO}_3$  versus a percentagem mássica de MEG à 25 °C em duas pressões parciais de  $\text{CO}_2$ .
- Figura 17: Gráfico da concentração versus densidade do MEG.
- Figura 18: Gráfico da Concentração de  $\text{FeCO}_3$  versus cinco pressões parciais de  $\text{CO}_2$  à 25 °C.
- Figura 19: Gráfico da Concentração de  $\text{FeCO}_3$  versus a percentagem mássica de MEG à 25 °C em duas pressões parciais de  $\text{CO}_2$ .



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados de densidade de MEG em água livre de sal.

Tabela 2: Dados de concentração mássica de MEG e  $\text{FeCO}_3$  em duas pressões à 25 °C.

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1. INTRODUÇÃO

A formação de hidratos se apresenta como um fenômeno muito decorrente no meio industrial. Hidratos são estruturas cristalinas, em formato de gelo, que podem se formar quando há o contato da água (água do mar, água contida nos fluidos de perfuração ou proveniente do próprio reservatório) com gás de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos de cadeia curta em condições de baixas temperaturas e altas pressões. O tempo necessário para que o hidrato se forme é chamado de tempo de indução, o qual abrange desde o instante em que a água entra em contato com o gás e o momento em que se detecta a fase de hidrato no sistema (SOUSA, 2009).

Os problemas relacionados à formação de hidratos são de corrosão e entupimento das linhas de produção, causando prejuízos como perda de produtividade com o impedimento do fluxo do fluido no estágio de perfuração ou completação, consumo elevado de energia e comprometimento dos equipamentos e da equipe que os opera, além do fato de que para a retirada dos hidratos devem-se parar as operações e a diária de uma sonda e dos outros equipamentos é muito elevada. Quando a exploração ocorre de forma *offshore*, a presença de grandes lâminas d'água intensifica este problema.

Para isto, estudos vêm sendo realizados com a utilização de inibidores em que sua injeção dificultará a ocorrência de hidratos. Esta é a forma mais comum de evitar a formação de hidratos. O inibidor é injetado na cabeça do poço e percorre com o gás ou condensado até a unidade de produção onde há a separação e regeneração. A injeção ocorre através de bombas de pistão de injeção, produzindo uma vazão pulsante e pressão altamente dinâmica (FLEXIM, 2014). Os inibidores podem se classificar como: termodinâmicos, cinéticos ou antiaglomerantes.

O monoetilenoglicol é o mais comumente utilizado devido quando comparado

aos demais inibidores como Metanol, Dietilenoglicol (DEG) e Trietilenoglicol (TEG), possui as vantagens de baixa viscosidade que permitem um melhor escoamento junto com fluido, além de ser facilmente recuperado, pois possui baixa solubilidade em hidrocarbonetos líquidos, bem como toxicidade.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Hidratos

Segundo Sousa, hidratos ou clatratos são estruturas cristalinas, em formato de gelo, que podem se formar quando há o contato da água. Essa água pode ter várias origens como: do mar, contida nos fluidos de perfuração ou proveniente do próprio reservatório. Esta se combina com gás de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos de cadeia curta em condições de baixas temperaturas e altas pressões, formando assim o clatrato. O tempo necessário para que o hidrato se forme é chamado de tempo de indução, o qual abrange desde o instante em que a água entra em contato com o gás e o momento em que se detecta a fase de hidrato no sistema.

A região mais estável termodinamicamente para a formação dos hidratos se chama “envelope de hidrato” ou “curva de hidrato” e é representada por um gráfico de pressão versus temperatura. A Figura 1 ilustra esta situação. A região favorável ao hidrato se localiza sempre acima das curvas. A densidade do gás ajusta estas curvas, sendo a densidade do gás a massa específica do gás em relação à massa específica do ar. Com isso, a curva de formação do hidrato dependerá diretamente e unicamente do tipo de gás.

Ao analisarmos a Figura 1, pode-se constatar que mesmo em temperaturas superiores a 0°C e alguns psi, o hidrato é estável. O risco se torna alto na exploração *offshore* em que ocorre em águas profundas em que a temperatura na qual as linhas de produção estão inseridas não passam de 4 °C.

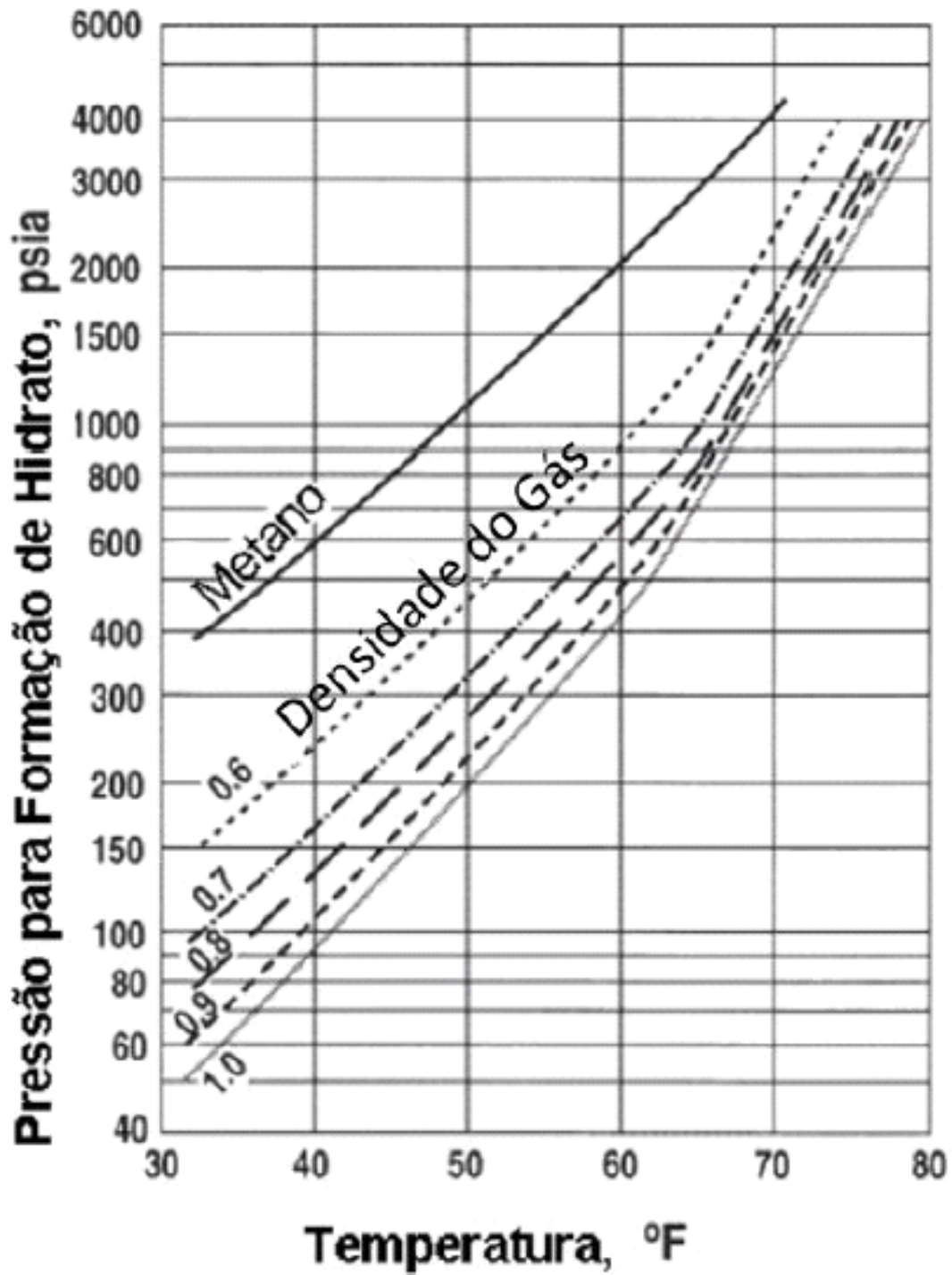


Figura 1: Envelope típico de hidrato para gases de diferentes densidades. (FONTE: Adaptado de NOTZ, 1996)

A Figura 2 apresenta outro gráfico de pressão versus temperatura representante das regiões de formação ou não dos hidratos.

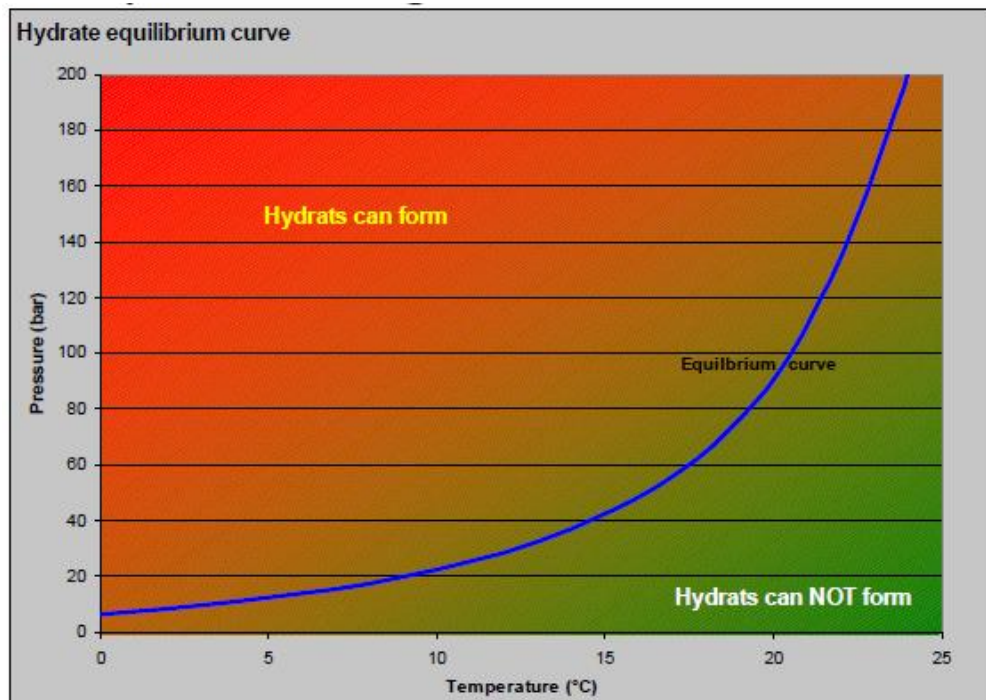


Figura 2: Diagrama de Fases dos Hidratos, Statoil 2010.

Pode-se observar a partir do gráfico acima quais são as condições favoráveis para a formação de hidratos. Essas condições encontram-se na área à esquerda da curva de equilíbrio. Segundo Sloan (2004), a região, chamada estável de formação dos hidratos, se encontra quando as temperaturas são baixas e as pressões são altas, dependendo linearmente da pressão e exponencialmente da temperatura.

### 2.1.1. Problemas de Formação de Hidratos

Primordialmente, na exploração offshore, não havia a formação de hidratos devido o processo ocorrer em baixas pressões e pelos sistemas de exportações. Entretanto, o cenário foi alterado quando houve a descoberta de petróleo em águas profundas e ultra profundas (CARROLL, 2003). Outra forma dos hidratos se formarem é através do peso exercido pela coluna hidrostática do fluido injetado em



que podem acontecer nos processos de perfuração, completção e testes em poços. Quanto maior a lâmina d'água, maior será o tempo em que o fluido circulado estará em contato com a água fria e assim, este, entrará na região de hidrato (CARVALHO, 2010).

## 2.2. Ocorrência de Hidratos

De acordo com Santos (2006), a formação de hidratos pode causar: entupimento das *chokelines* e das *killlines* (tubulações de acesso secundário ao poço), obstrução do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas, explosões), prisão da coluna de perfuração devido à formação de hidratos no riser (equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma) em frente ao BOP ou no revestimento e/ou dificuldade na abertura e fechamento das gavetas do BOP.

A corrosão e a formação de “*scale*” também são sequências desse problema. O primeiro se origina devido à presença de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), um ácido fraco, que quando dissolvido na água condensada gera baixo pH ( $\sim 4$ ), produzindo a corrosão. Para a corrosão acontecer, deve haver água em contato com o aço. Isso ocorre em grandes dutos e os inibidores de corrosão são inimigos do ambiente. Uma solução é colocar uma proteção com filme de aço-carbono, feito de carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) e esta proteção pode ser formada pelo aumento do pH através de uma adição alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) para o MEG pobre formar o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). O resultado é a formação do filme de  $\text{FeCO}_3$ . Já o *scale* se configura como a precipitação de sais minerais inorgânicos nos equipamentos de produção, basicamente constituído de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

## 2.3. Prevenção da Formação de Hidratos

Para prevenir a formação de hidratos, alguns métodos são utilizados, como: reduzir a quantidade de água no sistema por desidratação; manter a temperatura acima de 20 °C em que os hidratos são formados através da nucleação ou cristalização; manter a pressão abaixo de 10 bar em que os hidratos se formam e/ou adicionar inibidores como sais, metanol ou glicóis.

### 2.3.1. Potencial Químico

A formação de hidratos está relacionada também com o potencial químico da água hidrato, da água líquida e do gás.

A primeira definição apresentada para descrever o potencial químico foi realizada por Gibbs, em 1875, em que o problema de equilíbrio de fases pode ser expresso matematicamente em termos de composição (Prausnitz,1986).

O potencial químico de um componente  $i$  ( $\mu_i$ ) é definido como uma função dependente da temperatura, pressão e composição ou número de moles de cada componente ( $n_i$ ), se tornando uma grandeza intensiva e resultando em uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs. A equação 1 abaixo apresenta esta relação.

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (1)$$

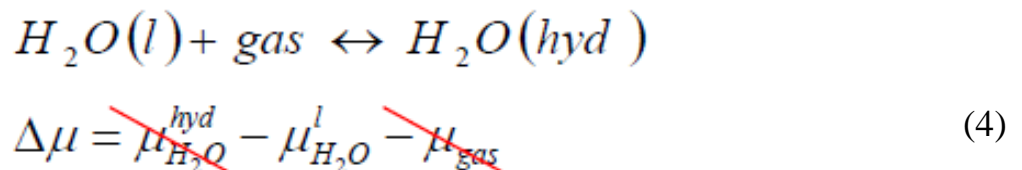
Outra forma de se definir o potencial químico é através da diferenciação total da função  $G$ , especificamente no termo que multiplica a variação do número de moles. A equação 2 mostra esta definição.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

Ao integrar-se a temperatura e pressão constantes, ou através do método de Euler, pode-se obter a seguinte propriedade aditiva, expressa na equação 3 a seguir:

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (3)$$

Quando falamos de hidratos, a reação relacionada a esse processo é:



Para a reação acontecer, a variação do potencial químico deve ser menor que zero. O potencial químico do gás é geralmente dado pela pressão e temperatura e normalmente não pode ser alterado. O potencial químico do hidrato não pode ser alterado. O potencial químico da água depende de:

$$\mu_{H_2O}^l = \mu_{H_2O}^s + RT \ln a_{H_2O} = \mu_{H_2O}^s + RT \ln \gamma_{H_2O} x_{H_2O} \quad (5)$$

Se a água for diluída para se obter um  $x_{H_2O}$  menor, o potencial químico da água será menor e a reação é deslocada para a esquerda, i.e., sem hidratos.

A Figura 3 mostra os vários métodos utilizados para essa prevenção ou erradicação dos hidratos.

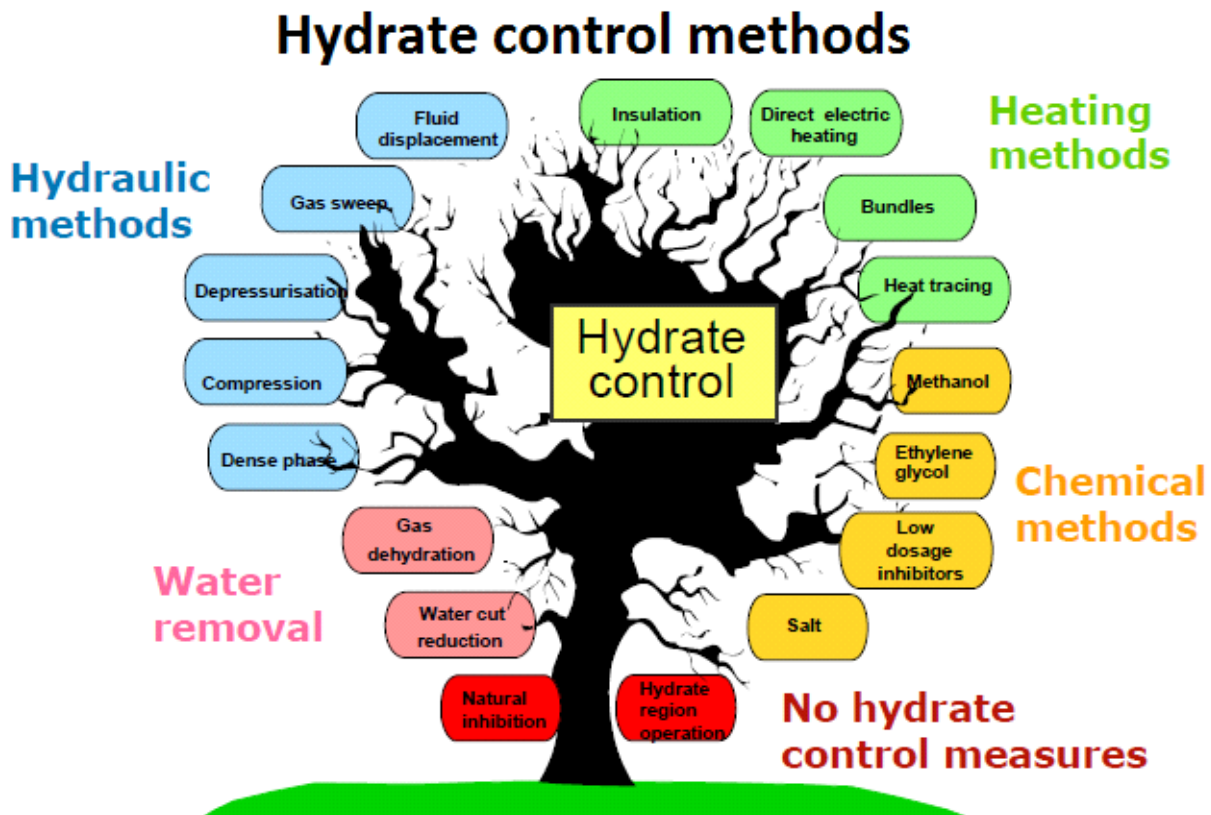


Figura 3: Métodos de Controle de Hidratos (Statoil, 2009).

O objetivo principal que envolve a utilização de inibidores de hidratos é de ficar fora dos parâmetros de formação de hidratos.

### 2.3.2. Inibidores

Os inibidores são substâncias hidrofílicas, podendo ser sais ou álcoois, que dificultam a formação de hidratos através da diminuição de água livre no sistema, desviando a curva característica de formação de modo a se obter maiores pressões de dissociação para certa temperatura ou diminuir a temperatura para dada pressão. Agem de forma a reduzir o potencial químico da água, dificultando a mudança de fase. Dentre os inibidores utilizados estão: os sais, glicóis, glicerol e metanol. O uso do metanol está sendo extinto por apresentar dificuldades em sua recuperação, devido à sua alta volatilidade, ser tóxico e inflamável. Cada inibidor tem sua eficácia em uma situação diferente e, por isso, a escolha do inibidor e a quantidade utilizada devem ser analisadas de acordo com as condições de formação de hidrato. A sua injeção pode ocorrer de duas formas: através dos *killlines* (injeção exclusiva de álcoois) ou misturando-se com o fluido de perfuração (injeção de sais ou álcoois). Os álcoois possuem a vantagem de serem altamente solúveis em água, contudo, são agressivos ao meio ambiente e são inflamáveis. Já os sais podem ser armazenados em volumes muito menores que os álcoois e não agredem ao meio ambiente nem são inflamáveis, mas provocam corrosão nos equipamentos, possuem limite de solubilidade em água e afetam bastante a densidade do fluido de perfuração.

A escolha do inibidor adequado deve ser bastante analisada, pois há a necessidade de: grande quantidade para injetar e, conseqüentemente, os custos se elevam devido à grande capacidade de armazenamento e bombeamento necessários; pode haver incompatibilidade do inibidor com alguma substância que também é injetada, como parafinas e corrosão, e os sais dissolvidos na água produzida tendem a precipitar. Para que isto não ocorra, os inibidores devem ser injetados de forma a se dispersarem ao máximo, através da utilização de bicos injetores.

### 2.3.2.1. Inibidores de Alta Dosagem

Os inibidores de alta dosagem, como os sais inorgânicos, álcoois e glicóis, são aqueles que agem termodinamicamente de modo a reduzir a temperatura de formação de hidratos por meio da mudança do potencial químico da água. Os mais utilizados para os fins citados são: o metanol, etanol, monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e o trietilenoglicol (TEG). A grande vantagem imposta por esses compostos é o alto poder de regeneração, o que confere uma diminuição nos custos da operação (CARROLL, 2003).

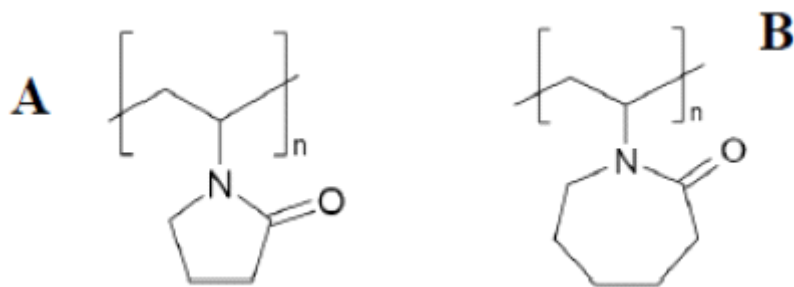


Figura 4: Inibidores Cinéticos mais utilizados (ANDRADE, 2009).

A sua utilização ocorre em quantidades que vão de 10% a 60% em peso associado ao fluido de perfuração. O inibidor do tipo álcool remove o hidrato completamente e assegura uma boa faixa de subresfriamento, contudo, em quantidades altas pode ocasionar a precipitação de sais inorgânicos e apresenta incompatibilidade com alguns aditivos presentes no fluido de perfuração, como por exemplo, poliméricos e/ou surfactantes (ANDRADE, 2009).

A Figura 5 apresenta a ação de diferentes inibidores e seus efeitos sobre os hidratos.

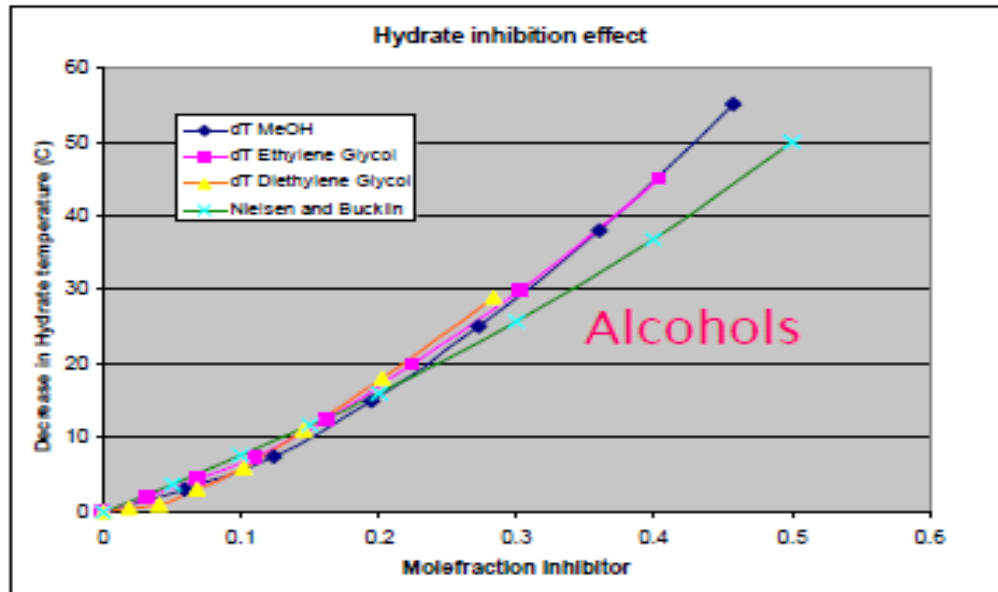


Figura 5: Efeito dos Inibidores de Hidratos, Statoil 2010.

O MEG é o inibidor termodinâmico de hidratos mais utilizado pelas companhias de gás, atualmente. Além de ter ação efetiva, tão eficaz quanto o metanol em % volumétrica (Statoil, 2009), e confiável, promove uma diminuição nos custos já que pode ser regenerado, diferentemente do metanol.

A Figura 6 apresenta o fluxograma de regeneração do MEG realizado nas Unidades de Regeneração presentes na indústria.

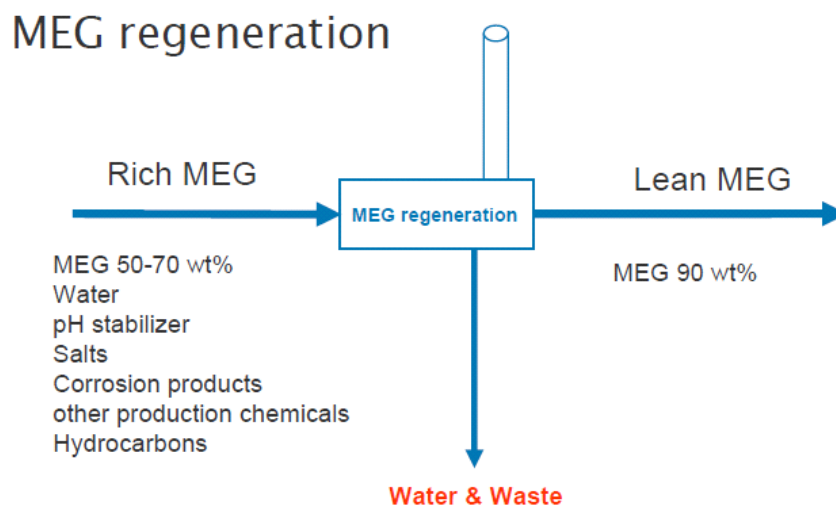


Figura 6: Fluxograma de Regeneração do MEG (Sandengen, K., Statoil, 2012)

De acordo com a figura acima, a regeneração do MEG ocorre com a entrada de uma corrente “rica” contendo: 50 – 70 % em massa de MEG, água, estabilizador de pH, sais, produtos de corrosão, produtos químicos e hidrocarbonetos. Essa alimentação é regenerada, liberando uma corrente de água e impurezas e outra com o MEG quase puro, 90 % em massa.

As concentrações de MEG que são geralmente empregadas estão entre 70 a 90 % massa. Este inibidor não agride ao meio ambiente e é classificado como aditivo verde pela Agência de Clima e Poluição. Outra vantagem é a diminuição da corrosão nas linhas de produção.

A Figura 7 apresenta o ciclo que o MEG desenvolve durante a produção de gás natural.

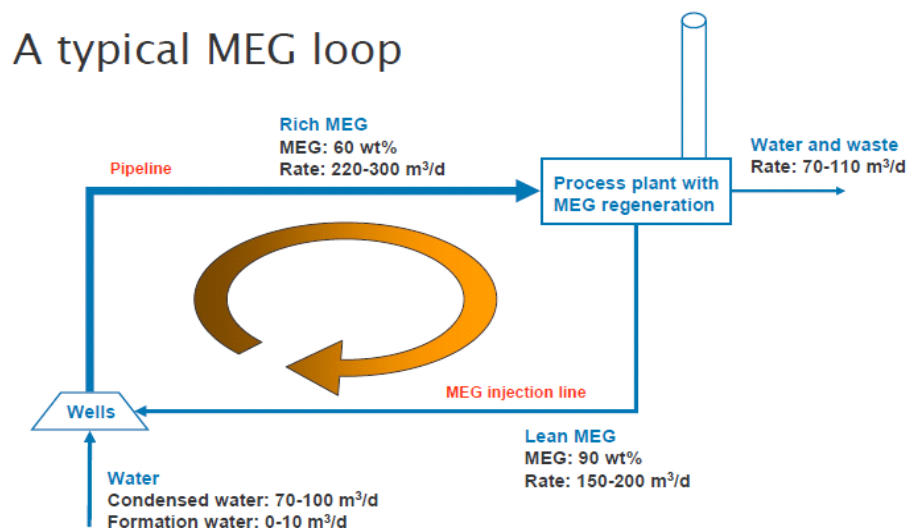


Figura 7: Ciclo do MEG (Statoil, 2012)

O ciclo apresenta a mistura de água condensada e da formação com MEG “pobre” 90 % em massa, o qual foi adicionado ao poço, resultando em MEG “rico” de 60 % em massa e vazão de 220 a 300 m<sup>3</sup>/d. Essa mistura segue para a Unidade de Regeneração de MEG e separa a água e as impurezas do MEG “pobre” e pronto para



ser reinjetado ao poço.

Mesmo que o MEG seja menos eficiente que o metanol, o fato do metanol ser extremamente volátil e solúvel, ele pode evaporar ou ser descartado junto com a água produzida para o oceano, além do fato de ser necessária uma quantidade maior dele para surtir o efeito preterido.

A Figura 8 mostra essa comparação entre o MEG e o metanol.

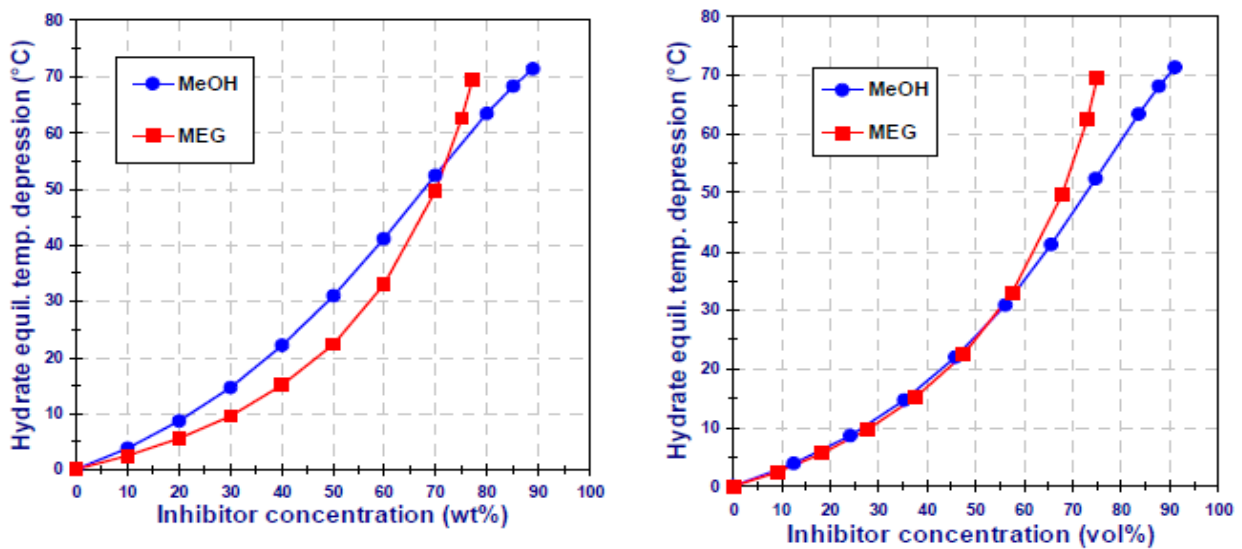


Figura 8: Curvas do MEG e do Metanol (Statoil, 2009).

### 2.3.2.2. Inibidores de Baixa Dosagem

Inibidores cinéticos ou antiaglomerantes, utilizados em baixas dosagens de 0,1% a 1,0% em peso, são polímeros de alto peso molecular que promovem a retomada de atividade devido poder prevenir as etapas de nucleação ou crescimento de cristais durante um período suficiente. Além disso, a quantidade de hidrato é reduzida. Contudo, a posição do envelope de hidratos não é alterada, somente atrasam a sua formação. Esses inibidores podem ser utilizados de acordo com o tempo de residência, ou seja, os fluidos se submeterão às condições favoráveis de formação de hidratos por um curto tempo, mas não tão curto que os hidratos possam não se formar. Dessa forma, haverá o atraso no tempo de formação e a atividade poderá ser retomada (ANDRADE, 2009).

## 2.4. Equilíbrio de Fases

A minimização da energia de Gibbs à temperatura e pressão constantes estabelece o estado estável de um sistema fechado. Se “ $\alpha$ ” e “ $\beta$ ” são duas fases de um sistema, um critério alternativo de equilíbrio é obtido usando a equação 6 abaixo:

$$(6) \quad dG = \sum_i \mu_i dn_i = dG^\alpha + dG^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$\mu_{\alpha i}$  é o potencial químico do componente “ $i$ ” na fase “ $\alpha$ ” e  $\mu_{\beta i}$  é o potencial químico do componente “ $i$ ” na fase “ $\beta$ ”.

A relação para o número de moles pode ser dada pela equação 7 abaixo:

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (7)$$

Quando a função de Gibbs é mínima, um sistema heterogêneo fechado multicomponente entra em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes. Com isso, nenhuma alteração na função de Gibbs é feita por variações diferenciais, podendo ser visualizada na equação 8.

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (8)$$

Se o sistema é fechado, têm-se:

$$dn_i = 0 \quad (9)$$

E, assim:

$$dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (10)$$

Substituindo as Equações (8), (9) e (10) na equação (6):

$$0 = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \quad (11)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1, \dots, N) \quad (12)$$

Como  $dn_i^\alpha \neq 0$ , o critério de equilíbrio é obtido através da equação 12 em que a variável  $N$  é o número de componentes da mistura.

## 2.5. Estudos Realizados

Estudos feitos segundo Chiavone e Rasmussen em 2008 mostraram um método viável para precipitação de sais em fases puras. A formação sólida de sais muitas vezes é desejada, como em processos de cristalização, mas é um problema em outras situações, como quando escamas minerais formam dentro de equipamentos de processamento químico. No nosso caso, está havendo formações de hidratos nas plantas de regeneração de MEG, e o uso de dados experimentais ou de previsões do modelo proposto por Chiavone e Rasmussen tem feito parte da solução desse problema.

Sandengen, K.;Kaasa, B. (2006) fizeram estudos para evitar a formação de hidratos e controlar formação de hidratos por meio de inibidores de hidrato baixa dosagem. Segundo eles, o método CV integrado é baseado nas medições de condutividade elétrica e velocidade acústica do fluido aquoso em exame. Formação de hidratos pode ser evitada pela desidratação, o que reduz a quantidade de água disponível para a formação de hidratos, ou mantendo a pressão de operação e a temperatura fora da região de formação de hidrato. Este último método desloca o limite de fase de hidrato de fora da operação durante o funcionamento normal de produção. Isto pode ser conseguido pela adição de compostos químicos como os inibidores termodinâmicos metanol e monoetilenoglicol ou deslocando a linha de operação a temperaturas mais elevadas por aquecimento ou isolar a linha de fluxo. Um modelo termodinâmico interno chamado HYDRAFLASH de Tohidi ET AL. 1995 e 1996, foi empregado para determinar o limite de fase de hidrato, e as composições dos fluidos de hidrocarbonetos são introduzidos no modelo termodinâmico.

Greenberg, J.;Tomson, M. (1992) realizaram experimentos na tentativa de síntese do carbonato de ferro devido este ser bastante instável pelo fato de quando em

contato com o oxigênio haver a sua oxidação, inviabilizando as análises. Com isso, a fase de teste está em andamento, sendo realizada em um sistema com atmosfera inerte em que este possui um frasco de 500 ml ligado a três válvulas as quais irão fornecer ao frasco: CO<sub>2</sub>, vácuo e água desoxigenada. Este frasco possui uma mistura de 60g de sulfato de amônio ferroso hexaidratado com 25 g de bicarbonato de sódio a qual, em contato com aproximadamente 350 ml de água desoxigenada, irá reagir sob agitação para formar o carbonato de ferro. Contudo, condições de temperatura e tempo não foram informadas e desse modo o experimento mencionado será realizado várias vezes para determinação desses parâmetros. A evidência de formação do FeCO<sub>3</sub> será a sua coloração verde-acinzentada. Com o FeCO<sub>3</sub> formado, este será aquecido a uma temperatura entre 70 °C – 90 °C para maturação das partículas.

Chapoy, Haghghi, Burgass e Tohidi (2009) desenvolveram um aparato experimental para realizar testes com soluções aquosas de etilenoglicol e gás natural/metanol de modo a apresentar curvas de hidrato/água/vapor por uma vasta escala de pressão, temperatura e concentração. Para o equilíbrio de fases, eles utilizaram a Equação de Estado Cúbica de Associação (Cubic-Plus-Association Equation of State). O modelo termodinâmico é baseado na uniformidade da fugacidade de cada componente em todas as fases. A fase do hidrato foi modelada pela Teoria de Solução Sólida de Van der Waals e Platteeuw usando os Parâmetros potenciais de Kihara (1953), baseados em Tohidi-Kalorazi (1995).

Outros estudos realizados por Jonassen (2013) simularam a distribuição de vários inibidores termodinâmicos e água, no tratamento de água, usando uma Coluna de Destilação. Houve também estudos sobre a distribuição desses inibidores entre as três fases: vapor, líquido e fase aquosa através do software HYSYS. Os inibidores estudados foram: metanol, etanol e o mono etilenoglicol. Os resultados mostraram uma perfeita distribuição do mono etilenoglicol que levam a uma simplificação no

processo de reciclagem do mesmo. Contudo, com o metanol e o etanol não houve tanta eficiência no resultado final.

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Os experimentos realizados continham um sistema constituído de sal de carbonato de cálcio, estrôncio ou de ferro, juntamente à água deionizada, monoetilenoglicol e atmosfera de dióxido de carbono. Para a síntese do carbonato de ferro, os reagentes utilizados foram o Sulfato Ferro II, Amônio Hexaidratado ( $\text{FeN}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e Bicarbonato de Sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ).

#### 3.2. Aparato Experimental

Dois aparatos experimentais foram montados para o seguimento do trabalho. O primeiro, mostrado na Figura 9, se constitui do aparato para a síntese do carbonato de ferro. A necessidade de desenvolver este aparato para a síntese se dá devido o carbonato ser bastante instável sob a presença de oxigênio. O sistema possui um cilindro de  $\text{CO}_2$ , um pressurizador, um agitador magnético, um conjunto de válvulas e dois balões.

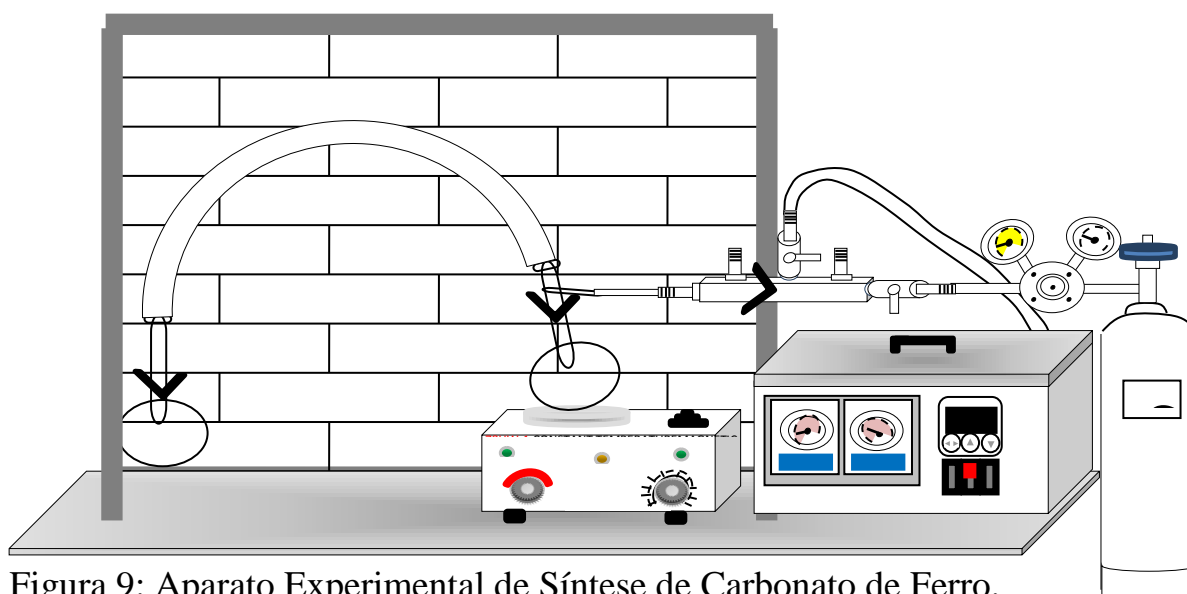


Figura 9: Aparato Experimental de Síntese de Carbonato de Ferro.



O segundo aparato se configura como sendo aquele onde os testes de solubilidade foram realizados. A Figura 10 ilustra a sua estrutura.

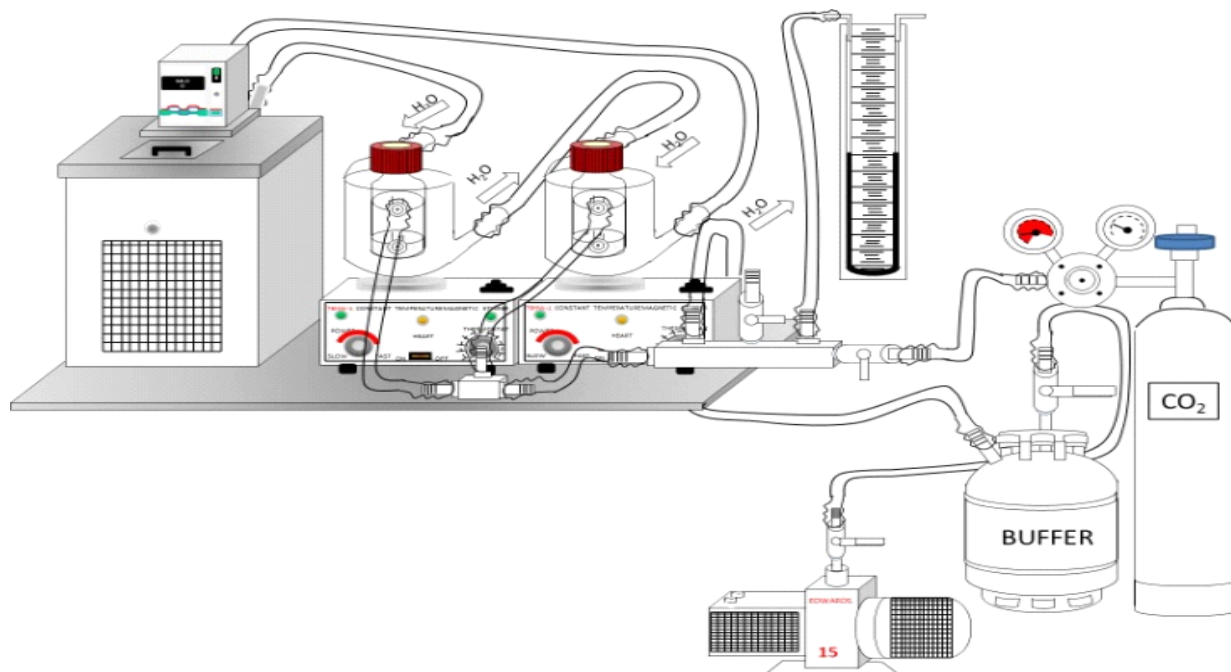


Figura 10: Aparato Experimental de Testes de Solubilidade.

Este sistema é constituído de duas células enjaquetadas acopladas a um banho termostático e a um sistema de pressurização com buffer, conectado a um cilindro de CO<sub>2</sub>.

### 3.3. Procedimento Experimental

Inicialmente, foram feitos experimentos apenas com água e carbonato, sem uso do MEG, para garantir a confiabilidade do aparato experimental e da metodologia empregada.

Primeiramente, sintetizou-se o carbonato de ferro. A etapa seguinte à mistura dos reagentes consistiu na pressurização do sistema e adição de CO<sub>2</sub> em fluxo contínuo, com posterior agitação e derramamento da água deionizada, previamente aquecida para remoção parcial do O<sub>2</sub>, no balão com os reagentes.

Com o passar do tempo, pôde-se notar a mudança na coloração para verde cinza claro e uma leve oxidação na parte superior do sistema. Depois de aproximadamente 90 minutos de reação, o produto foi lavado quatro vezes, boa parte do sobrenadante é drenado e o resto da solução levado ao aparato experimental de solubilidade. A coloração do produto é mostrada abaixo na Figura 11. As figuras 12, 13 e 14 mostram a lavagem e a retirada da parte oxidada.



Figura 11: Produto da Síntese.



Figura 12: Primeira Lavagem.

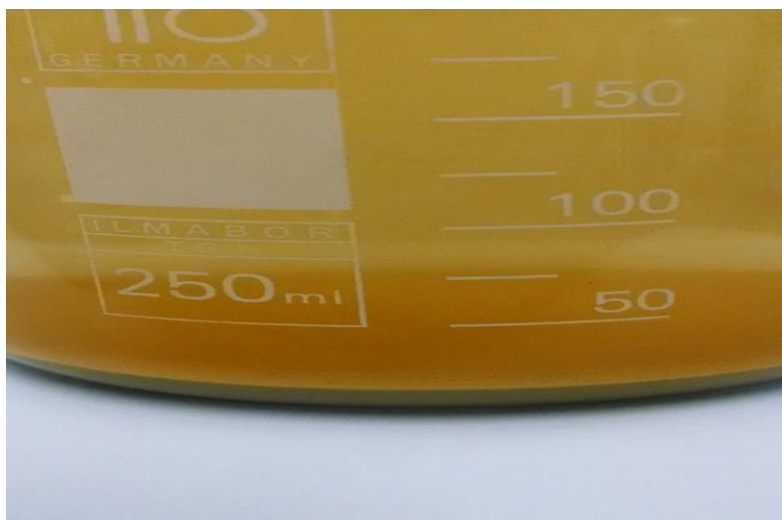


Figura 13: Terceira Lavagem.



Figura 14: Última Lavagem.

A metodologia consistiu, inicialmente, na adição da água e o carbonato (cálcio, estrôncio ou ferro) (em excesso) nas células enjaquetadas e na pressurização do sistema com  $\text{CO}_2$ , na pressão desejada. Após pressurizado, a solução foi agitada por duas horas e, então, deixada em repouso por uma hora. Para o carbonato de estrôncio, os experimentos foram feitos nas pressões parciais de 760, 1210, 1410 mmHg. Para o carbonato de cálcio, os experimentos foram realizados nas pressões parciais de 760, 1210, 1410 e 1610 mmHg. Já para o carbonato de ferro, os experimentos foram

realizados somente em água nas pressões parciais de 760, 1010, 1210, 1410 e 1610 mmHg. Em cada ensaio experimental foi coletado de cada célula uma amostra para a análise da absorção atômica e na condutividade.

A determinação da solubilidade dos carbonatos de cálcio, estrôncio e ferro foi feita através da absorção atômica e a condutividade utilizando um condutivímetro de bancada digital modelo DM - 32. Primeiramente, foi feita uma curva de calibração, na qual foi dissolvido o carbonato de estrôncio em ácido nítrico (1:1), com o carbonato de cálcio em ácido nítrico (1:4) e com o carbonato de ferro em ácido clorídrico (1:1), seguido de diluições para as concentrações desejadas para a curva.

Diferentemente do modo de preparação do processo de solubilidade para o carbonato de ferro, uma etapa antes deve ser realizada. Esta etapa consiste em: depois de lavado o produto, este é colocado na célula enjaquetada junto com uma quantidade pré-determinada de MEG e colocado sob agitação por em média 30 minutos. Depois disso, é deixado em repouso para decantação por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, 3ml da solução sobrenadante é retirada e levada a um densímetro para que a concentração de MEG seja descoberta. Com isso, uma curva de calibração pode ser feita entre a densidade e a concentração de MEG e posteriormente o gráfico de concentração de carbonato de ferro versus concentração de MEG em água livre de carbonato ([MEG]’). Este segundo gráfico é construído com a solução que ficou na célula, pois, enquanto a densidade do MEG é medida com aqueles 3ml retirados, na célula, a solução estará sob agitação e presença de CO<sub>2</sub>. Assim, depois de duas horas de agitação e uma hora de repouso, a solução estará quase pronta para que a análise no aparelho de absorção atômica seja realizada.

# **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente os experimentos foram feitos com o carbonato de cálcio á 25 °C em cinco pressões e em seis concentrações de MEG em água. A Figura 15 apresenta os dados obtidos.

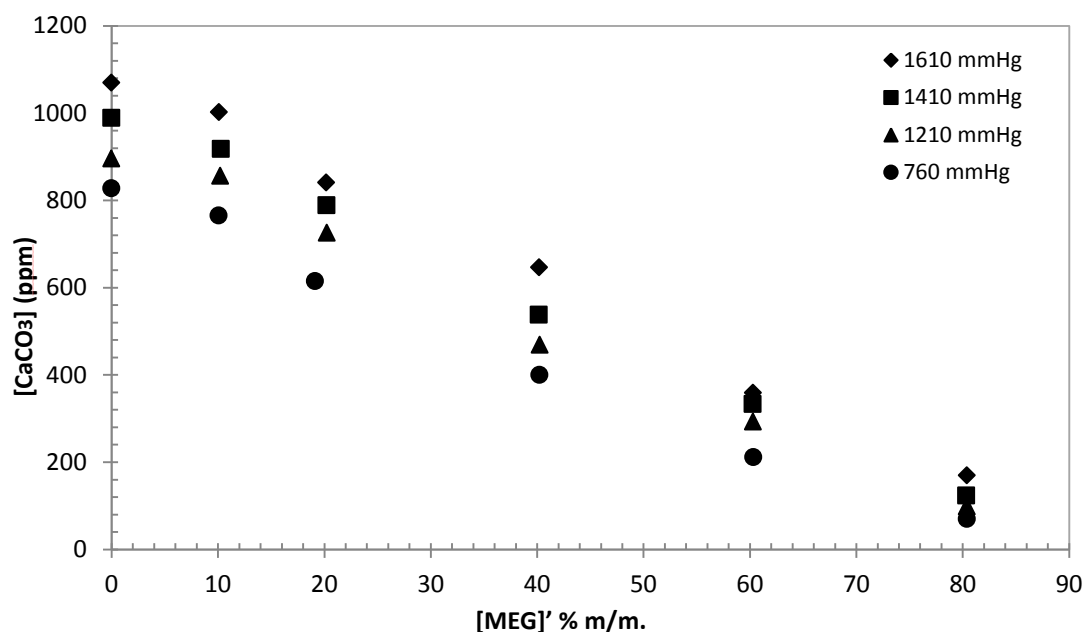


Figura 15: Gráfico da Concentração de CaCO<sub>3</sub> versus a percentagem mássica de MEG à 25 °C em cinco pressões parciais de CO<sub>2</sub>.

Como pode ser observado, a adição de MEG e a pressão influenciam na solubilidade do carbonato de cálcio, ou seja, quanto maior a adição de MEG, menor será a solubilização dos sais e quanto maior a pressão, maior será a solubilização.

O carbonato de estrôncio é muito pouco solúvel em água, em torno de 0,01 g/l, por isso alguns cuidados devem ser tomados para se garantir uma segurança nos dados. Por exemplo, para garantia que ao se retirar a alíquota não haverá precipitação do sal, diluímos o mesmo numa solução pouco concentrada de ácido nítrico. Outro cuidado é a realização da fase de maturação, com a mistura sendo exposta a uma

temperatura 5°C inferior a que será estudada durante 15 minutos. A princípio percebemos que com a diminuição da temperatura o sal se torna mais solúvel em água e o aumento da pressão de CO<sub>2</sub> também deve aumentar significativamente sua solubilidade como podemos ver na Figura 16 abaixo:

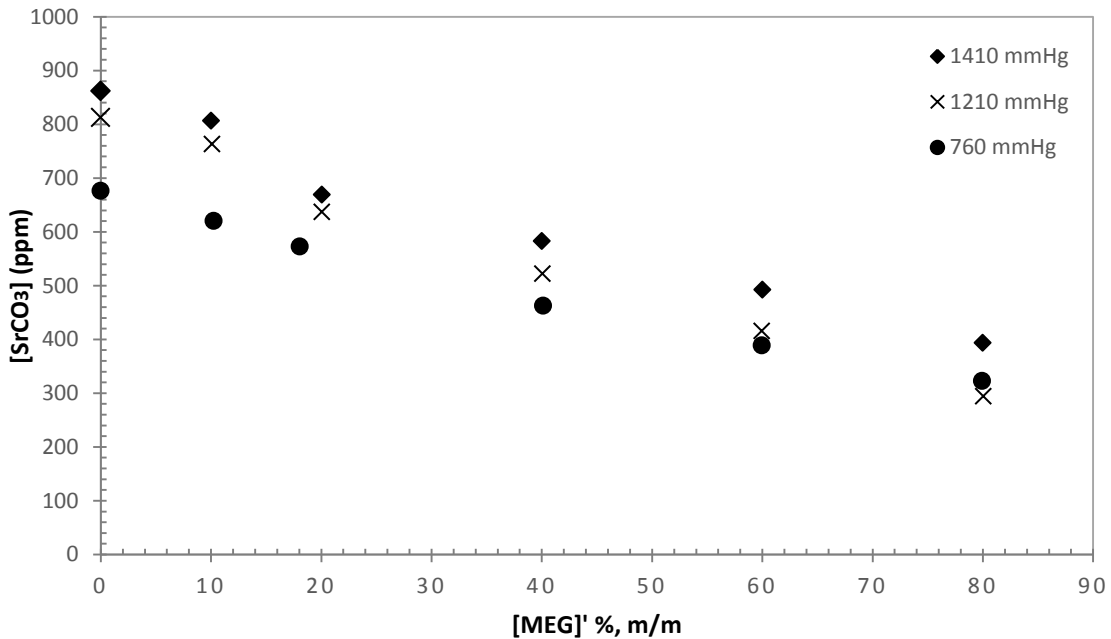


Figura 16: Gráfico da Concentração de SrCO<sub>3</sub> versus a percentagem mássica de MEG à 25 °C em duas pressões parciais de CO<sub>2</sub>.

Pode-se observar que quando a concentração de MEG está em baixa, a solubilidade do SrCO<sub>3</sub> aumenta e com pressões mais elevadas a solubilidade tende a aumentar devido o monoetilenoglicol inibir a formação de carbonatos.

Os experimentos da solubilidade do carbonato de ferro foram realizados na temperatura de 25 °C e em cinco pressões diferentes na atmosfera de dióxido de carbono. São adicionados às amostras 5 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 1:200 para evitar a precipitação.

Os valores de MEG utilizados nas Figuras 18 e 19 estão baseados na Tabela 1 e na Figura 17 que se configuram como a curva de calibração da densidade de MEG em água e livre de sal.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	[MEG]' % m/m	Erro % m/m
0,99709	0,00	0,03
1,0093	9,7151	-0,26
1,0226	1,9810	-0,35
1,0356	29,7051	0,03
1,0491	39,7901	0,19
1,0618	49,8950	0,39
1,0736	59,8601	0,33
1,0848	69,7851	-0,4
1,0942	79,8601	-0,37
1,1026	89,9050	-0,32
1,1096	99,95	0,51

Tabela 1: Dados de densidade de MEG em água livre de sal.

Com os dados acima coletados, pôde-se construir um gráfico de concentração versus densidade e gerar a equação de calibração.

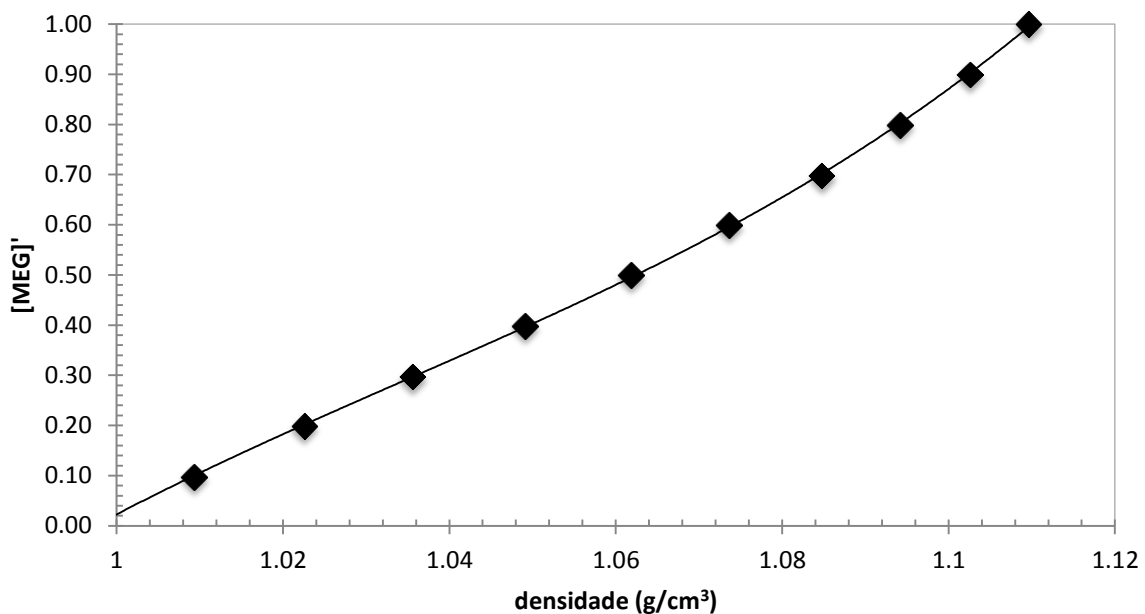


Figura 17: Gráfico da concentração versus densidade do MEG.



A partir dos dados experimentais apresentados, a equação a seguir foi gerada relacionando a densidade e a concentração de MEG em água.

$$w = 379,6396 d^3 - 1178,3121 d^2 + 1226,3291 d - 427,6339$$

A Tabela 2 apresenta os valores de solubilidade do carbonato de ferro em função da concentração do MEG em água e livre de sal na pressão de CO<sub>2</sub>. Os valores de concentração do ferro foram analisados através do equipamento de absorção atômica.

[MEG]' % m/m	[FeCO <sub>3</sub> ] (ppm)	Pressão (mmHg)
3,0954	595,16	1210
14,0285	441,46	
20,2979	350,19	
3,4482	455	1010
13,8617	375	
20,2444	306,63	

Tabela 2: Dados de concentração mássica de MEG e FeCO<sub>3</sub> em duas pressões à 25 °C.

Os resultados estão apresentados abaixo nas Figuras 18 e 19 em que se pode observar uma grande influência da concentração de MEG e da pressão na solubilidade do FeCO<sub>3</sub>.

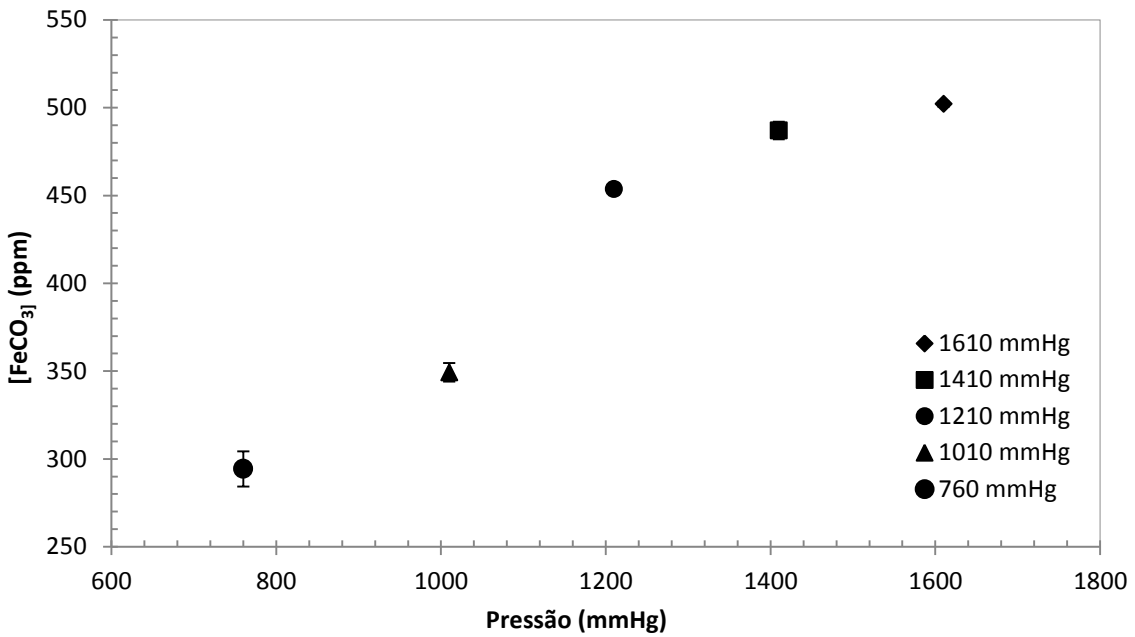


Figura 18: Gráfico da Concentração de FeCO<sub>3</sub> versus cinco pressões parciais de CO<sub>2</sub> à 25 °C.

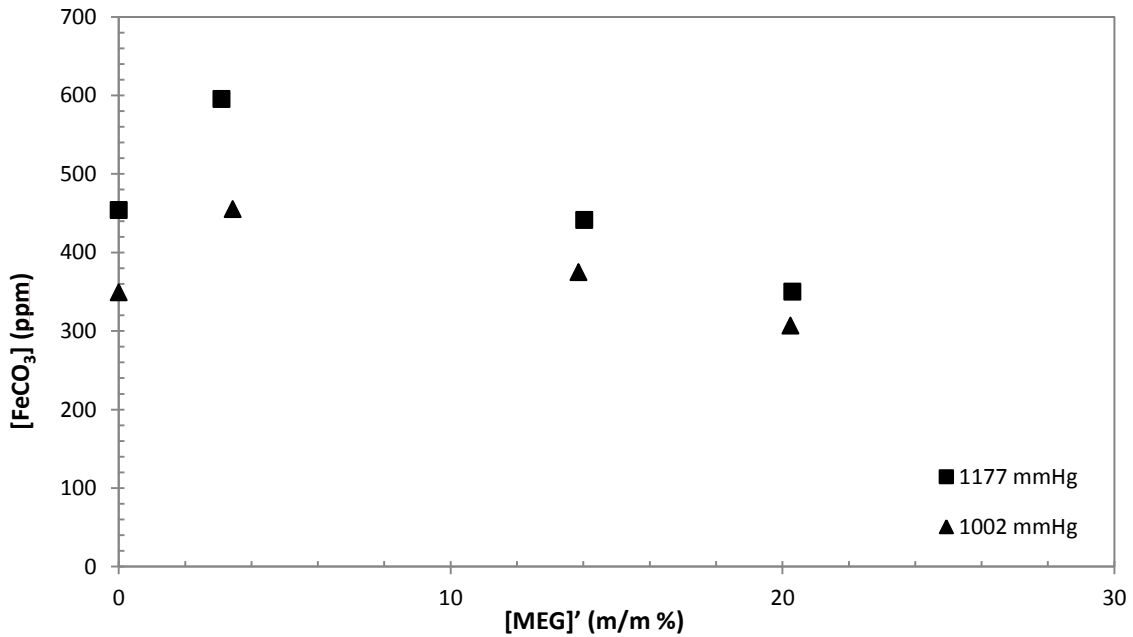


Figura 19: Gráfico da Concentração de FeCO<sub>3</sub> versus a percentagem mássica de MEG à 25 °C em duas pressões parciais de CO<sub>2</sub>.

Pode ser notado através dos dados que quando a concentração de MEG está em

baixa, a solubilidade do carbonato de ferro aumenta e as altas pressões também influenciam no aumento dessa solubilidade e, conseqüentemente, inibe a precipitação de carbonatos.

# CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

## 5. CONCLUSÕES

Como esperado, as solubilidades tanto do carbonato de cálcio, estrôncio e de ferro aumentam com as pressões parciais de  $\text{CO}_2$ . Além disso, o pH também pode ser uma variável monitorada por este efeito.

O efeito da concentração de MEG é de inibição de precipitação e em quantidades diluídas de MEG, um aumento é observado.

A síntese do carbonato de ferro e os procedimentos experimentais de solubilidade foram desenvolvidos e aplicados com sucesso, permitindo uma determinação quantitativa das medições da solubilidade carbonato de ferro nas condições industriais de interesse.

# **CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ANDRADE, A. R. Hidratos no Âmbito de Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2009.

CARVALHO, R. B. Análise de Metodologia de Controle de Hidratos em Águas Ultra-Profundas. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

CARROLL, J. J. Problem is the result of industry's move to use higher pressures. **Pipeline & Gas Journal**, 2003.

CHAPOY, A., HAGHIGHI, H., BURGASS, R.W., TOHIDI, B., Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene-glycol: application to flow assurance and gas processing, 2009.

CHIAVONE-FILHO, O., RASMUSSEN, P., Modeling Salt Solubilities in Mixed Solvents, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17, 2, 130-158, 2000.

CHIAVONE-FILHO, O.; RASMUSSEN, P. Solubilities of salts in mixed solvents, *Journal of Chemical Engineering Data*, 38, 367-369 (1993).

FLEXIM. **Instrumentos de Medição**. Berlim, 2014.

FIGUEIRADO, C. S., MOTA, A. L. N., ALVES S. P., CIAMBELLI, J. R., NASCIMENTO, J. F., SANTANA, R. O., FERREIRA, H.P., NOBRE, L. R., CHIAVONE-FILHO, O. Salt solubility data for sodium chloride and mono ethylene glycol aqueous systems from 293,15 to 403,15 K, In: 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design, vol. 1, pp. 1-6, 2013.

FREAR, G.L., JOHNSTON, J., Redeterminations of the solubility of calcite in water

at 25°C, J. S. Chem.Soc. 51, 2082-93,1929.

GREENBERG, J.; TOMSON, M. Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature, vol. 7, pp. 185-190, 1992.

HAEHNEL, O., Solubility of strontium carbonate in water saturated with carbon dioxide at pressure of one atmosphere and of thirty five atmospheres at 18°C, J.prakt. Chem, [2],107, 165-76,1924.

HEIDARYAN, E.; SALARABADI, A.; MOGHADASI, J.; DOORBASH, A.A new high performance gas hydrate inhibitor, Journal of Natural Gas Chemistry, 19, 2010, p. 323-326.

JOHNSTON, J., The solubility of calcium carbonate in water at 16°C in contact with air containing partial pressure P of CO<sub>2</sub>, J. Am. Chem. Soc., 37,2001-20,1915.

JONASSEN, A.H. 2013. *Distribution of Hydrate Inhibitors in Processing of Gas-Condensate*. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.NTNU:Trondheim.

KIHARA, T., Rev. Mod.Phys. 25 (1953) 831– 843.

LINKE, F. W.; SEIDEL, A.; Solubilities of inorganic and metal organic compounds, American Chemical Society, Volume one and two. 1965.

Monoetilenoglicol, <http://www.quimisa.com.br/produtos/index/70/Revendas/>.

NOTZ, P. K., BUMGARDNER, S. B., SHANEMAN, B. D., TODD, J. L.,



“Application of kinetic inhibitors to gas hydrate problems”, Offshore Technology Conference, 30913, Houston, Texas, USA, 1996.

OLIVEIRA, H. N. M. Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica. 2003. 164f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., 1986.

SANDENGEN, Kristian; Statoil ,2012: ”Hydrates and Glycols – MEG (Mono Ethylene glycol) injection and processing”.

SANDENGEN, K.; KAASA, B. Estimation of MEG content in water + MEG + NaCl + NaHCO<sub>3</sub> solutions. J. Chem. Eng. Data 2006, 51, 443-447.

SANDENGEN, K.; KAASA, B.; Østvold, T. pH Measurements in Monoethylene Glycol (MEG) + Water Solutions. Ind. Eng. Chem. Res., 46, 4734-4739 (2007).

SANDENGEN, K. Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG (monoethylene glycol) Regeneration Plants. Doctoral Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2006.

SANTOS, O. L. A. **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultra profundas.** *Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás*, Domingos Martins - ES, 29/08 a 31/08 de 2006.

SLOAN, E. D., Introductory Overview: hydrate knowledge development. American

Mineralogist, v. 89, p. 1155-1161, 2004.

STEINBAKK, C. H. Hydrate Inhibition - and the environmental impact. NTNU - Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2012.

TOHIDI-KALORAZI, B., Ph.D. thesis, (1995) Heriot-Watt University.

# APÊNDICE I

## **Thermodynamic Studies of Iron Carbonate Solubility in Aqueous Monoethylene Glycol Mixtures and CO<sub>2</sub> Atmosphere**

Camila Senna Figueiredo<sup>1,a</sup>, Jailton Ferreira do Nascimento<sup>1,b</sup>, Rony Oliveira de Sant'ana<sup>2,c</sup>, Deborah Cordeiro de Andrade<sup>3,d\*</sup>, Zaniel Souto Dantas Procópio<sup>4,e</sup> and Osvaldo Chiavone-Filho<sup>5,f</sup>

<sup>1</sup>Horácio Macedo Avenue, 950, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brazil

<sup>2</sup>Adeodato José dos Reis Street, 142, Nova Parnamirim, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

<sup>3</sup>Industrial João Motta Street, 1637, Capim Macio, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

<sup>4</sup>Hidrolândia Street, 2738, Potengi, Natal, Rio Grande do Norte, Brazil

<sup>5</sup>Praia de Ponta Negra Avenue, 9064, Ponta Negra, Natal Rio Grande do Norte, Brazil

<sup>a</sup>camilasenna@petrobras.com.br, <sup>b</sup>jfer@petrobras.com.br, <sup>c</sup>rony\_oliveirasantana@hotmail.com, <sup>d</sup>dcandrade@hotmail.com.br, <sup>e</sup>evazani@yahoo.com.br, <sup>f</sup>osvaldo@eq.ufrn.br

**Keywords:** gas hydrate, salt, monoethylene glycol, solubility, iron carbonate, synthesis

## Abstract

Monoethylene glycol (MEG) is being widely applied as thermodynamic inhibitor to avoid formation of natural gas hydrates. High hydrophilicity, low toxicity, low viscosity, low solubility in liquid hydrocarbons and high capacity of dissolving salts are advantageous for the use of MEG in the natural gas production. In addition, MEG recovery can be easily achieved considering its low volatility in relation to water, which makes the process economical and environmentally feasible. The reuse of MEG is being theme of research and phase equilibrium data for the involved species are required. In this work, an experimental procedure to synthesize iron carbonate and, afterwards, determine its solubility in aqueous mixtures of MEG in the presence of carbon dioxide atmosphere have been developed. Furthermore, a series of solubility data has been measured. This work presents a worthy contribution to the description of iron carbonate aqueous solubilities in the presence of MEG and carbon dioxide, regarding the instability of the salt to respect of oxidation. Subsequently, the knowledge of the behavior of the iron carbonate solubilities is useful for the industrial unities of production of natural gas and recovery of MEG.

## Introduction

The natural gas production from wells constitutes a greater portion and is extracted with a small amount of water and dissolved salts. By combining with the gas under favorable conditions of temperature and pressure, the water can be transformed into hydrate and may end up blocking the ducts and so suspending the production process [1]. Hydrate is a compound of aspect similar to ice formed when small molecules (between 0.35 to 0.9 nm) hydrocarbons are combined with water at low temperatures and high pressures. The type of intermolecular binding of hydrates is similar to the ordinary ice, but the geometrical arrangement produces cavities surrounding the gases originally solution in water. Despite the absence of chemical bonds between the host (water) and guest (light gases), the stable structure of clathrate allows this does not come into fusion up to temperatures well above 0 ° C provided that the prevailing pressure and concentration of gases are sufficiently high, unlike ice [2], [3].

To avoid this problem, various methods can be applied. One such method is the use of MonoEthylene Glycol (MEG), as thermodynamic inhibitor. It is a clear, colorless, hygroscopic liquid, completely miscible with water and most organic solvents. It has greater advantage over ethanol. Due to its hygroscopicity is used as a wetting agent and plasticizer in glues and adhesives, textiles, inks, leather, cosmetics, paper and pesticides. It is also used as anti-freeze, production of alkyd and polyester resins [4]. MEG is injected into the head of the wells through nozzles "guns", in order to combine with the free water to be shifted. This addition provokes the desired displacement of the characteristic curve of hydrate formation. There are several advantages of using MEG when compared to other inhibitors, such as methanol, diethylene glycol (DEG) and Triethylene glycol (TEG). It may be pointed out that low viscosity allows a better flow along with the fluid in addition to being easily recovered, because it has low solubility in liquid hydrocarbon, and toxicity. The high capacity for water absorption, addition of salts due to high solubilizing ability, such as NaCl, makes feasible the use of MEG.

Therefore, in order to have a MEG recovery process more efficiently, one needs to inquire about the conditions and nature of the related phenomena that may occur. Thus, the determination of properties such as pH, conductivity and salt solubility as a function of temperature and in the case of carbonate salts, the partial pressure of carbon dioxide, is important for process control and scale monitoring [5].

To be a work of significant importance to the oil industry, since the MEG fouling problem occurs assiduously due to the presence of precipitates, the development of techniques to improve the recovery of MEG is required. Salt solubility data, pH and conductivity have been obtained from the literature and in the laboratory for these systems [6]. However, data for aqueous systems with MEG are still scarce in the literature, especially for carbonate salts. This recovery implies the reduction of costs, in addition to controlling the accumulation of waste in the pipes, scaling, which lead to a difficulty for the viability of the process.

Because the preservation of the environment is being widely deployed by large enterprises, the implementation of less aggressive methods of MEG recovery are being studied and become increasingly indispensable for the environment is not attacked on a large scale.

## Methodology

In order to perform the solubility measurements, it was first necessary to provide the synthesis of iron carbonate. This was due to the fact that iron carbonate has a high tendency for oxidation in such level that there is no commercialization of the salt [7]. The synthesis procedure combined with the solubility measurement has resulted in a new methodology that becomes more complete and appears to be quite feasible. Figure 1 and 2 illustrate the apparatus for the two experiments.

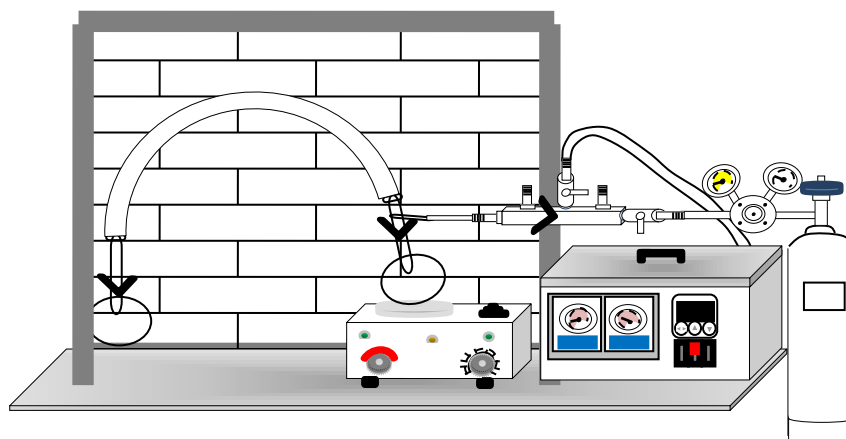


Figure 1: Experimental set-up for the synthesis of iron carbonate in the presence of CO<sub>2</sub> atmosphere to avoid oxidation.

The next step consisted in the addition of CO<sub>2</sub> pressurization and in continuous flow with stirring and subsequent shedding of distilled water, previously heated aiming O<sub>2</sub> removal, with the reactants in the flask. CO<sub>2</sub> is used because laboratory experiments simulate the oil well conditions.

Over time, it was possible to notice a change in color to light gray background and a light oxidation at the top of the system. After approximately 90 minutes of reaction, the product was washed four times, much of the supernatant is drained and the remaining solution transferred to the solubility cell in the apparatus represented by Figure 2.

For the solubility measurements, an apparatus with two cells coupled to a thermostatic bath and a pressurization system with buffer connected to a CO<sub>2</sub> cylinder is mounted. Initially, it was only performed experiments with water and carbonate without using MEG, to ensure the reliability of the experimental apparatus and methodology.

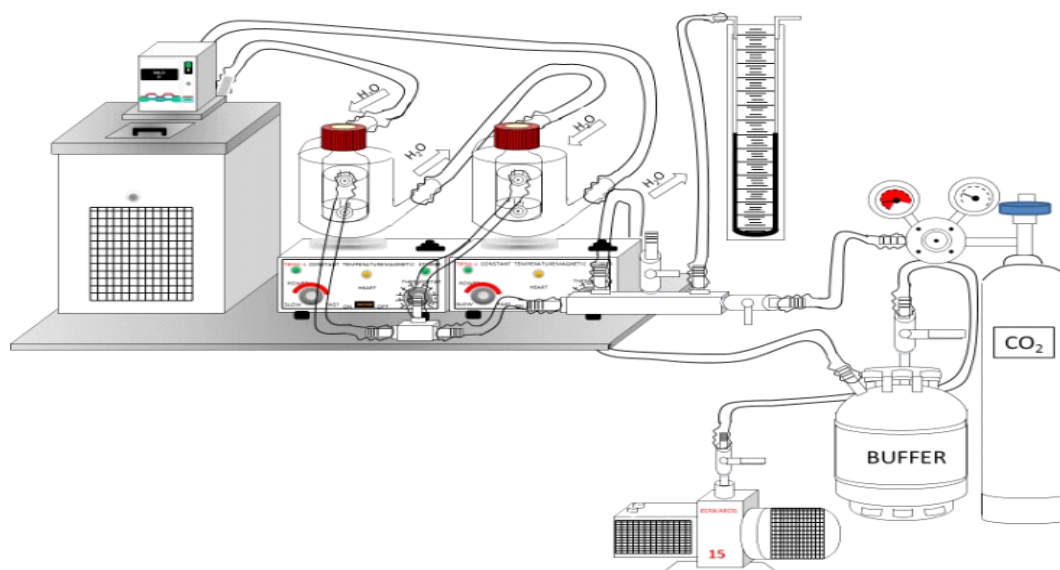


Figure 2: Carbonate salts solubility apparatus in aqueous MEG mixtures in the presence of CO<sub>2</sub> atmosphere.

The iron carbonate solubility measurement consists in washing the salt after it is placed in the cell together with water, avoiding oxidation. Then a predetermined amount of MEG is poured into the cells to provide the desired solvent concentration. Then the system is submitted to stirring for 30 minutes.

Thereafter, it is left to stand for sedimentation for approximately 30 minutes. Then, a sample of c.a. 3 ml of the supernatant solution is withdrawn for analysis to determine the concentration of MEG via densimetry. With the aid of a calibration curve the observed value density is used to determine the concentration of MEG. The system of cells was then connected to the presence of CO<sub>2</sub> at the predefined pressure and the solutions were stirred for two hours and then allowed to stand for one hour. The iron carbonate experiments were performed in water at partial pressures of 760, 1010, 1210, 1410 and 1610 mmHg and with the pressures in the presence of MEG 1210 to 1010 mmHg. In each experiment was collected from each cell a sample for atomic absorption analysis and conductivity.

## Results and Discussion

The experiments of solubility for iron carbonate were carried out at 25°C and five different pressures in the atmosphere of carbon dioxide and addition of HNO<sub>3</sub> in the proportion of 1:200 was performed to the samples to avoid precipitation.

Density (g/cm <sup>3</sup> )	[MEG] (wt %)	Error (wt %)
0,99709	0,00	0,03
1,0093	9,7151	-0,26
1,0226	1,9810	-0,35
1,0356	29,7051	0,03
1,0491	39,7901	0,19
1,0618	49,8950	0,39
1,0736	59,8601	0,33
1,0848	69,7851	-0,4
1,0942	79,8601	-0,37
1,1026	89,9050	-0,32
1,1096	99,95	0,51

Table 1: Density aqueous calibration curve for MEG concentration and error analysis from the correlation, eq. (1)

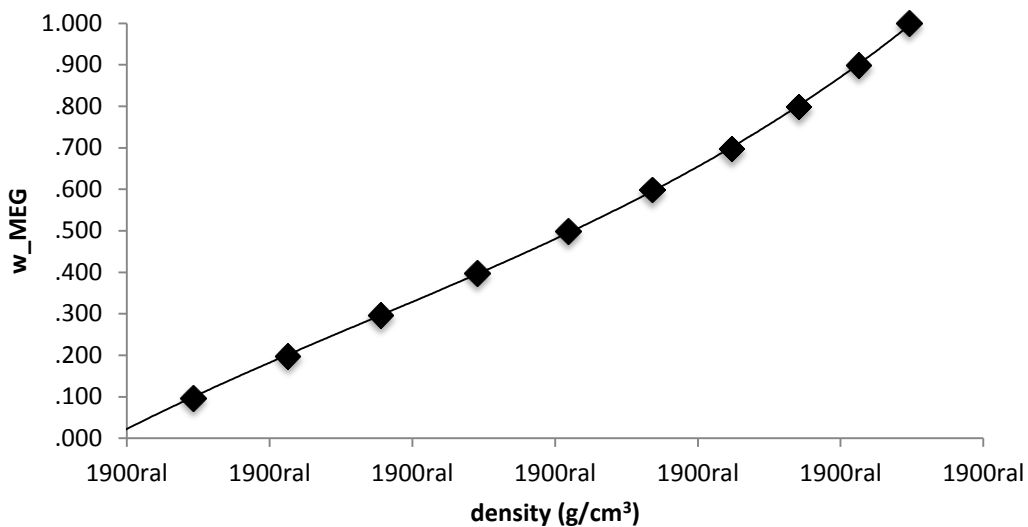


Figure 3: MEG concentration calibration curve data at 25 °C: MEG mass fraction versus density.

From experimental data (Table 1 and Figure 3), the following equation (1) could be fitted relating density and concentration of MEG in water.

$$w = 379,6396 d^3 - 1178,3121 d^2 + 1226,3291 d - 427,6339 \quad (1)$$

[MEG]' (wt %)	[FeCO <sub>3</sub> ] (ppm)	Pressure (mmHg)
3,0954	595,16	1210
14,0285	441,46	
20,2979	350,19	
3,4482	455	1010
13,8617	375	
20,2444	306,63	

Table 2: Iron carbonate solubility data at 25 °C as function of CO<sub>2</sub> pressure and MEG concentration in water.

The results are shown in Figure 4 and 5 in which a strong influence of pressure and MEG concentration on the solubility of FeCO<sub>3</sub> can be observed.

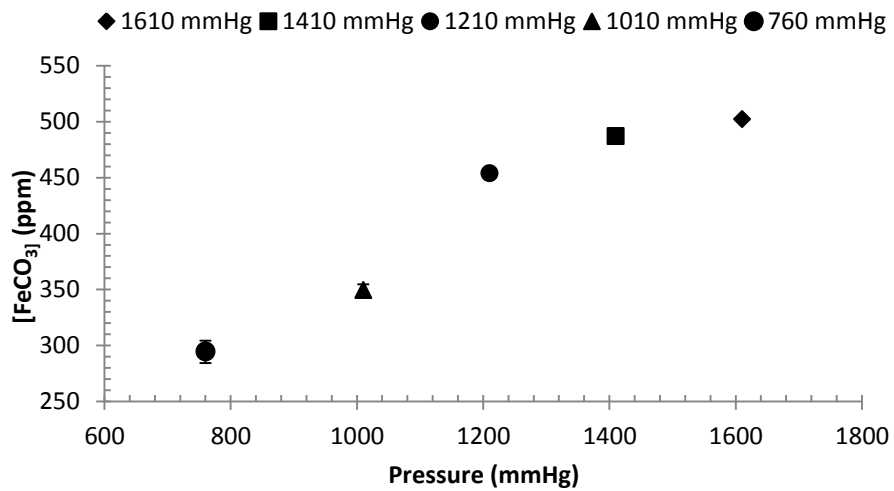


Figure 4: FeCO<sub>3</sub> solubilities in water at 25°C at various partial pressures of CO<sub>2</sub>.

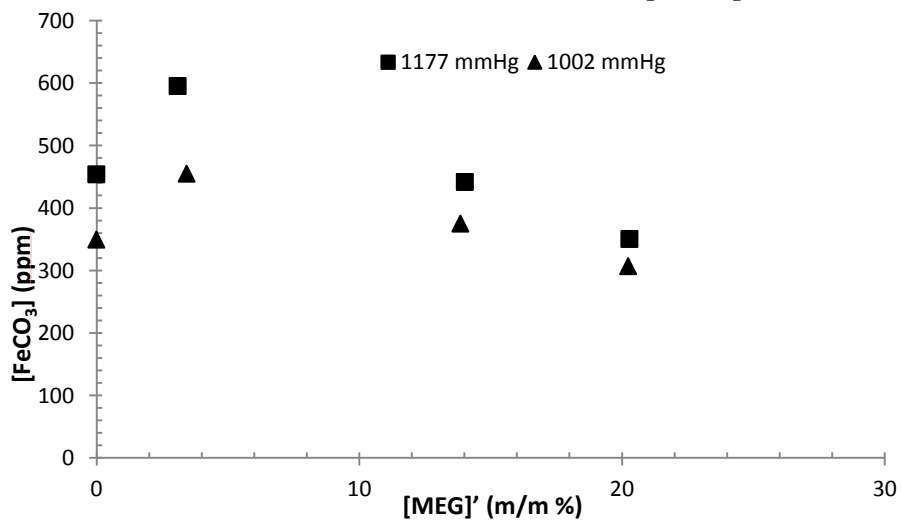


Figure 5: FeCO<sub>3</sub> solubilities as function of MEG content in water at 25°C and under CO<sub>2</sub> atmosphere.



It can be seen that when as the concentration of MEG is low, the solubility of  $\text{FeCO}_3$  increases, Higher pressures tend also to increase the solubility of iron carbonate and thus inhibit the precipitation of carbonates. Such evidences have also been observed with two other carbonates, i.e.,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{SrCO}_3$ , studied in laboratory.

## Conclusion

As expected iron carbonate solubilities increase with partial pressures of  $\text{CO}_2$ . Besides, pH could also be a monitoring variable for this effect and definition of experimental procedure.

The effect of MEG concentration is salting-out and at diluted MEG concentrations an increment was observed.

The iron carbonate synthesis and solubility experimental procedures were successfully developed and applied, allowing the determination of quantitative measurements of iron carbonate solubilities in the conditions of industrial interest.

## References

- [1] HEIDARYAN, E.; SALARABADI, A.; MOGHADASI, J.; DOORBASH, A. A new high performance gas hydrate inhibitor, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, 2010, p. 323-326.
- [2] Sloan, E. D., Introductory Overview: hydrate knowledge development. *American Mineralogist*, v. 89, p. 1155-1161, 2004.
- [3] Notz, P. K., Bumgardner, S. B., Shaneman, B. D., Todd, J. L., "Application of kinetic inhibitors to gas hydrate problems", *Offshore Technology Conference*, 30913, Houston, Texas, USA, 1996.
- [4] Monoetilenoglicol, <http://www.quimisa.com.br/produtos/index/70/Revendas/>.
- [5] Chiavone-Filho, O., P. Rasmussen, Modeling Salt Solubilities in Mixed Solvents, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17, 2, 130-158, 2000.
- [6] Figueiredo, C. S., Mota, A. L. N., Alves S. P., Ciambelli, J. R., Nascimento, J. F., Santana, R. O., Ferreira, H.P., Nobre, L. R., Chiavone-Filho, O. Salt solubility data for sodium chloride and mono ethylene glycol aqueous systems from 293,15 to 403,15 K, In: *13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design*, vol. 1, pp. 1-6, 2013.
- [7] Greenberg, J.; Tomson, M. Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature, vol. 7, pp. 185-190, 1992.

## **APÊNDICE II**



# VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA

## IV ESCOLA DE TERMODINÂMICA

16 A 20 DE NOVEMBRO DE 2015

ARACAJU-SE

# Certificado

**C**ertificamos que o trabalho intitulado SOLUBILIDADE DE SAIS DE CARBONATO EM MISTURAS DE ÁGUA E MONOETILENOGLICOL COM ATMOSFERA DE  $\text{CO}_2$  de autoria de Camila S. Figueiredo, Leonardo S. Pereira, Jailton F. do Nascimento, Rony O. de Sant'ana, Deborah C. de Andrade e Osvaldo Chiavone-Filho foi apresentado no VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica, CBTermo 2015, realizado em Aracaju-Sergipe de 16 a 20 de novembro de 2015.

Prof. Claudio Dariva  
Presidente  
CBTermo 2015

Prof. Elton Franceschi  
Presidente do Comitê Científico  
CBTermo 2015



