

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



10º pdpetro

Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO DE LÍQUIDO DESSECANTE APLICADO A DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL

AUTORES:

**MYLLA MONTEIRO ALBUQUERQUE, CARLA VANESSA DIAS GUIMARÃES,
GERALDINE ANGÉLICA SILVA DA NÓBREGA, DIEGO ANGELO DE ARAÚJO GOMES**

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO (UFERSA)

CARACTERIZAÇÃO DE LÍQUIDO DESSECANTE APLICADO A DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL

Abstract

Natural gas is usually accompanied by large amount of water vapor being considered as a pollutant due to the industrial problems that the same can cause. Therefore, with the objective of to control the corrosion and to impede the hydrates formation, it is done necessary the dehydration of the gas. This paper focuses formulate a solvent to be used in the gas absorption of the present water in the natural gas. This formulate is based on the beginning of formation of microemulsion systems. The study examines the applicability of nonionic surfactant, water and oil (kerozene-n hexane) in formulate for solvent microemulsions. By constructing ternary phase diagrams is possible delimit the microemulsion region. through the integral calculus was determined the system that presents greater area of microemulsion in the working range of 40 to 60% of surfactant. The structure of microemulsions was characterized by electrical conductivity and viscosity.

Keywords: Microemulsion (W/O); characterization; noionic surfactant; natural gas.

1. Introdução

O gás natural é uma fonte de energia essencial. Sua demanda tem crescido por ser um combustível acessível, disponível, versátil e menos nocivo ao meio ambiente se comparado a outros combustíveis fósseis. O processo de remoção da água do gás natural é uma das técnicas mais utilizadas para evitar problemas industriais como a corrosão e a formação de hidratos (AISSAOUIA *et al.*, 2016).

Um método utilizado para a desidratação do gás natural é a absorção. Ela é aplicada utilizando um líquido higroscópico, que entra em contato direto com o gás e assim consegue remover as moléculas de água presentes nele (PROSIM, 2010). Para a produção de um líquido dessecante é necessária a formulação de microemulsões água em óleo (A/O). Sistemas desse tipo são constituídos por micelas inversas, que possuem em sua estrutura um agregado de moléculas anfifílicas num meio apolar, onde as partes polares dessas moléculas são voltadas para o centro da membrana e as partes apolares são direcionadas para as extremidades das micelas interagindo com um solvente apolar (PELIZZETTI, 1985). As microemulsões dispõem de propriedades físico-químicas de grande importância como estabilidade termodinâmica, alta capacidade de solubilização, transparência, baixas tensões interfaciais e baixa viscosidade (FANUN, 2008). A formulação e caracterização de microemulsões (A/O) que possam atuar como alternativa aos líquidos dessecantes já existentes faz-se necessário. Dessa forma, no presente estudo, foram utilizados dois sistemas ternários de microemulsões água em óleo, ÁGUA/UNP 40/QUEROSENE – n-HEXANO e ÁGUA/UNP 130/QUEROSENE – n-HEXANO, a partir de diagramas de fases que delimitam a região microemulsionada. Definiu-se para cada sistema a área da região microemulsionada, a massa específica e os níveis de viscosidade e condutividade elétrica.

Diante do exposto, o presente projeto busca a caracterização de microemulsões do tipo A/O diante de diferentes soluções de fase orgânica na presença de tensoativos não iônicos com o intuito de atender a necessidade mercadológica de um líquido dessecante estável e eficiente na desidratação do gás natural através da absorção gasosa.

2. Metodologia

2.1. Reagentes

Os tensoativos UNP40 e UNP130 foram fornecidos pela Oxiteno®, sendo estes obtidos através da reação de nonilfenol com óxido de eteno (Figura 1). Essa flexibilidade no número de óxido de eteno favorece a escolha do tensoativo para cada aplicação, pois exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrofílico - lipofílico), sendo o UNP 40 e 130 com BHL 8,9 e 14,4, respectivamente. O querosene foi obtido comercialmente, sendo este produzido pela KO Industrial LTDA. O n-hexano P.A. ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, densidade= 0,6689 g/cm³) foi fornecido pela Neon Comercial LTDA. Todos os componentes dos sistemas foram utilizados como fornecidos, sem nenhuma modificação. Para a construção dos diagramas de fase foi utilizada misturas de querosene:n-hexano que variaram nas proporções de 1:3; 1:1 e 3:1. Essa mistura foi realizada em virtude de aplicar um solvente abundante na indústria petroquímica, querosene, e diminuir os custos em virtude do n-hexano apresentar maior valor agregado. A água utilizada nas microemulsões foi destilada.

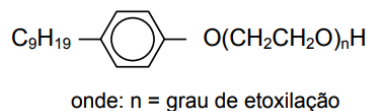


Figura 1. Fórmula geral do nonilfenol poletoxilado (Fonte: Oxiteno).

2.2. Métodos Experimentais

2.2.1. Diagrama de fases a temperatura constante

O comportamento de fases de um sistema que consiste em água, óleo e tensoativo pode ser descrito através de um triângulo de fases cujos vértices representam os componentes puros. O diagrama triangular é utilizado para representar graficamente os sistemas ternários microemulsionados, cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo é formado por uma mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes (NÓBREGA, 2007). Tal diagrama de fases é geralmente baseado em proporções constantes do tensoativo para a água ou para a fase oleosa. Partindo deste princípio, a construção dos diagramas de fases foi realizada mediante titulações volumétricas com a pesagem analítica das proporções volumétricas de cada mistura tensoativo/água/óleo, afim de se obter as proporções mássicas respectivas (MA *et al.*, 2015). As misturas do binário fase oleosa e tensoativo não iônico foram preparadas em proporções previamente determinadas. Após a preparação, as misturas foram então tituladas com água até atingir o limite de solubilização, sendo a adição de cada gota de água seguida por vigorosa agitação em misturador vortex. As transições de fases das amostras examinadas foram determinadas visualmente pela aparência de um aspecto gelatinoso turvo ou por fases separadamente definidas. A delimitação da região de miscibilidade, região de uma única fase, foi determinada pelas amostras que permaneceram com aspecto transparente e homogêneo após a forte agitação (MA *et al.*, 2015).

2.2.2. Cálculo da área da região microemulsionada

Para a determinação da área da região microemulsionada é preciso efetuar o cálculo integral da curva que delimita a região de miscibilidade, visto que a região não possui forma geométrica definida. O primeiro passo é transformar o diagrama ternário em um diagrama retangular. Por meio de regressão linear obtém-se a equação que representa a curva - $f(x)$. Os limites de integração são as concentrações da fase orgânica. A subtração da área do triângulo da área da sob a curva equivale à região microemulsionada (Equação 1).

$$S = S_{\text{triângulo}} - \int_a^b f(x)dx \quad (1)$$

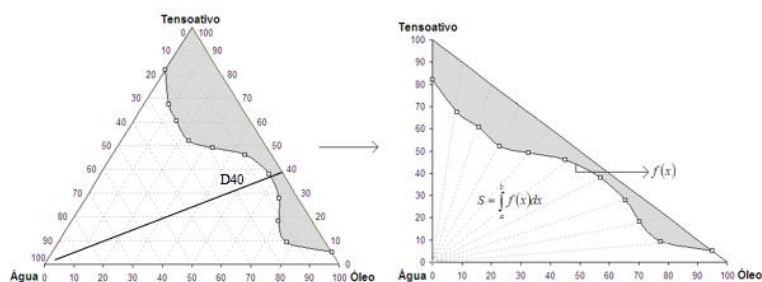


Figura 2. Representação do cálculo integral da área microemulsionada (Fonte: ALBUQUERQUE, 2018).

2.2.3. Medida da condutividade elétrica

As medidas de condutividade foram realizadas a $25 \pm 0,5$ °C em amostras cujas composições se situam ao longo do canal de uma fase, utilizando o medidor de condutividade Quimis®, modelo DDS-307. De acordo com a literatura, o melhor ponto para condutividade da microemulsão é o ponto de binário com composição de 60 % óleo e 40 % tensoativo. Logo, todas as medições de condutividade foram realizadas no referido ponto de binário. Foram realizadas medições de condutividade ao longo do binário até o seu limite de máxima solubilização da água.

2.2.4. Medida da massa específica

A massa específica dos líquidos formulados foi determinada pela técnica da picnometria. Esta técnica consiste em, primeiramente, calibrar o picnômetro utilizado com água. Nesta etapa é possível determinar o volume do picnômetro utilizado (V_p). Após determinação do volume do picnômetro, a partir da Equação 2, é possível obter a massa específica do fluido em análise.

$$\rho = \frac{m}{V_p} \quad (2)$$

2.2.5. Medida da viscosidade

A viscosidade dos fluidos foi determinada utilizando o método de Stokes, o qual consiste em determinar a viscosidade relativa pela velocidade da queda de esfera através do líquido. Para uma esfera de raio (r), esta força de atrito segue a Lei de Stokes, que diz que a resistência encontrada por um sólido que se desloca em um líquido é proporcional a 6π , ao raio do corpo sólido (r), ao coeficiente de viscosidade (η) e a velocidade do corpo (V_c). Cabe ressaltar que, além da força de atrito, age sobre a esfera a força gravitacional e o empuxo. Dessa forma, no momento da queda, em que o corpo tem uma velocidade constante, as forças se compensam e pode-se determinar a viscosidade do fluido (Equação3).

$$\eta = \frac{2 \times r^2 \times g \times (\rho_s - \rho_{liq})}{9 \times V_p} \quad (3)$$

3. Resultados e Discussão

3.2. Diagramas de fases

Com o estudo do comportamento dos sistemas microemulsionados em função do grau de etoxilação dos tensoativos UNP, foram construídos diagramas (Figura 3 e 4). Observou-se regiões de duas fases e regiões de uma única fase. A região bifásica corresponde a um sistema micelar contínuo de água com excesso de óleo enquanto que a região de uma única fase corresponde a um excesso de

água com óleo contínuo. Os diagramas de fases devem apresentar região de microemulsões A/O, visto que esta corresponde a região em que pode haver o processo de absorção de água do gás. O diagrama de fases representa regiões de múltiplas fases composta de uma solução micelar de água contínua com excesso de óleo (FANUN *et al.*, 2011).

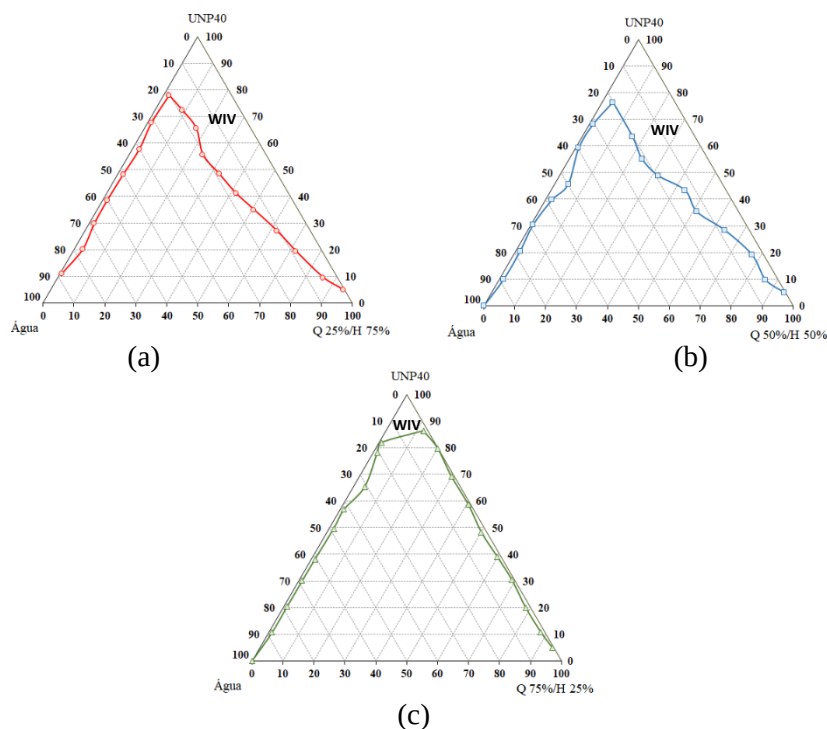


Figura 3. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, UNP 40, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

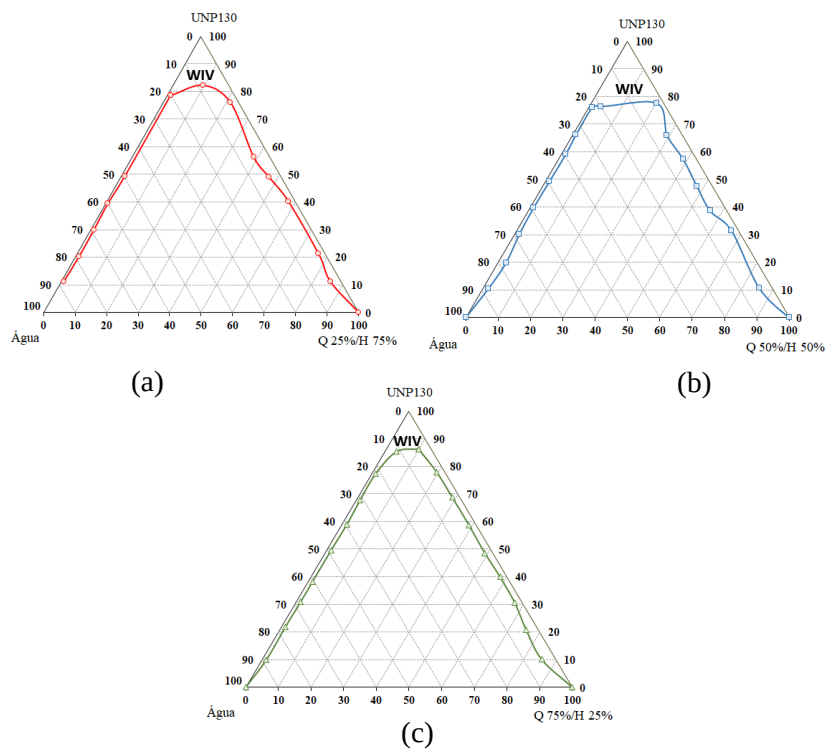


Figura 4. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, UNP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1 (Autoria própria).

Analisando as Figuras 3 e 4, pode-se observar que a região de microemulsão é influenciada pelo grau de etoxilação do tensoativo. A região microemulsionada do sistema com UNP 40 (Figura 3) mostra-se maior do que a do sistema com o UNP 130 (Figura 4). Isso deve-se ao elevado valor do balanço hidrofílico - lipofílico (BHL) do tensoativo UNP 130, visto que um valor de BHL entre 13 - 15 favorece a formação de microemulsões O/A e não as de A/O (CRUZ, 2013).

3.3. Área da região microemulsionada

Como a proposta é obter um solvente com baixa quantidade de tensoativo, o cálculo da área foi realizado no intervalo de 60% a 80% de fase orgânica, os diagramas ternários foram transformados em diagramas retangulares determinadas por meio da regressão linear das equações que representam as linhas limites que indicam a mudança de fase, sendo a região entre as duas linhas limites correspondentes a região microemulsionada.

O estudo das áreas microemulsionadas dos sistemas visa escolher o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O. Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos mediante cálculos integrais das áreas microemulsionadas com as suas respectivas composições de fase orgânica.

Tab 1. Área da região microemulsionada dos sistemas UNP, para 25 °C, com limite de integração de 60 % a 80 % em fase oleosa (Autoria própria).

Fase Orgânica Q/H	UNP 40	UNP 130
1:3	194,20	24,26
1:1	168,93	37,37
3:1	25,90	51,45

Nota: H – hexano; Q – querosene.

De acordo com a Tabela 1, o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O é o sistema contendo UNP 40 com fase orgânica de composição 1:3 (querosene:n-hexano). Isso comprova que o grau de etoxilação 4 representa a máxima solubilização da água na região de alta concentração de fase orgânica. Os cálculos comprovam os resultados esperados para a área microemulsionada dos sistemas.

3.4. Condutividade

A condutividade elétrica foi medida ao longo da linha de diluição D40, mostrada na Figura 2. A Figura 5 exibe as mudanças nas inclinações da condutividade, que indicam transições microestruturais, para o sistema contendo UNP 130. A condutividade é inicialmente muito baixa em uma mistura de fase tensoativo-óleo, mas aumenta à medida que a concentração de água é elevada. Por outro lado, para o mesmo teor de água adicionado ao sistema com o UNP 130, a mistura ternária água / UNP 40 / querosene – n-hexano não apresentou nenhuma condutividade. Esse comportamento pode ser explicado pelo baixo teor de água adicionado ao sistema ou pelos sistemas contendo UNP 40 possuírem condutividades tão baixas que não estejam na faixa de sensibilidade de leitura do condutímetro utilizado.

Sabe-se que em microemulsões não iônicas, com baixo teor de água, são formadas micelas inversas dentro de uma fase oleosa contínua e que estes sistemas tem condutividade elétrica semelhante à da fase oleosa (EZRAHI *et al.*, 1997). Por outro lado, sistemas com alto teor de água, formando micelas normais dentro de uma fase aquosa contínua, possuem condutividade semelhante à da água pura. Portanto, a microestrutura ao longo da linha de diluição D40 no sistema formado por água / UNP 130 / querosene – n-hexano é gradualmente caracterizada como micelas inversa A/O para região bifásica já que a condutividade diminui em função da presença da fase óleo em excesso.

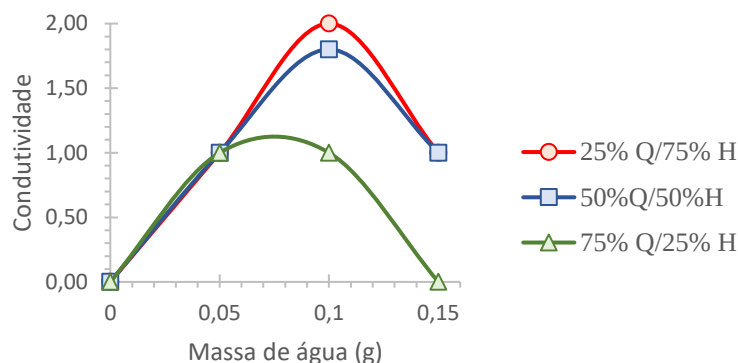


Figura 5. Gráfico da condutividade versus a massa de água do sistema com UNP 130 e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

A condutividade das micelas reversas é muito sensível a sua estrutura, esta está intimamente relacionada ao raio da gota, mas outros fatores também podem ter algumas influências nas propriedades condutoras das micelas reversas (MA *et al.*, 2015). A principal influência sobre a condutividade de micelas inversas é a fração de volume de água presente na mistura. A mistura binária de tensoativo e fase oleosa só apresenta condutividade após a primeira adição de água, isso deve-se ao fato de que a água é a responsável pela condução da corrente elétrica. Quando a condutividade atingir seu ponto máximo, a mistura tenderia se encontrará na região de microemulsão. Após este ponto a mistura se aproximará do seu limite de solubilização ocorrendo um decaimento da condutividade devido à mistura se encontrar na região de duas fases. É nesse momento que ocorre uma diluição das micelas inversas devido ao grande volume de água que a micela não é capaz de suportar, a solução então fica com concentração abaixo da CMC e a mistura começa a adquirir um aspecto turvo, consequentemente causando o decaimento drástico da condutividade. Nesse limite entra-se em uma região de duas fases, o que não interessa para o processo de absorção aquosa, pois nesta região não há mais a existência de uma microemulsão, logo a mistura não é mais capaz de absorver a água do gás.

3.5. Massa específica

O cálculo da massa específica para as misturas foi realizado mediante a medida da mistura na proporção. A Figura 6 apresenta o comportamento da massa específica para os respectivos sistemas, com a adição de água, na mesma proporção de tensoativo – óleo utilizada para medição da condutividade, 40 % tensoativo e 60 % óleo.

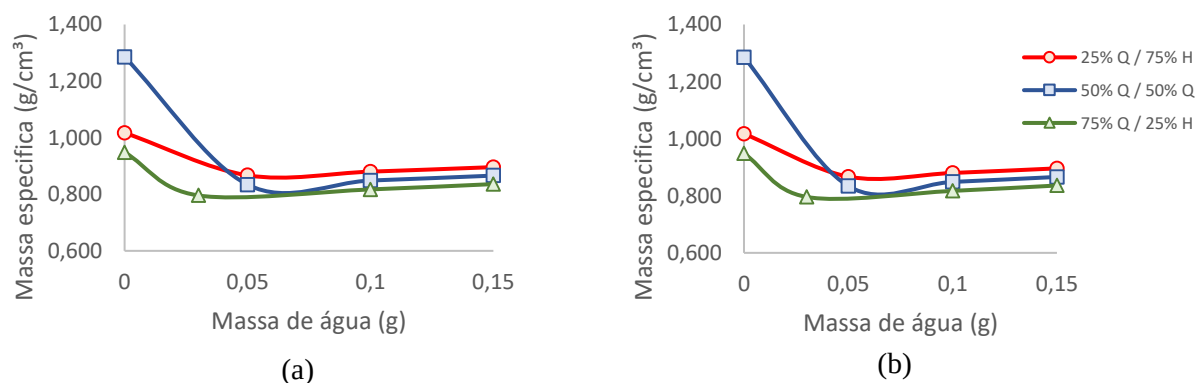


Figura 6. Gráfico da massa específica versus a massa de água do sistema com, (a) UNP 40 e (b) UNP 130, e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

Analisando a Figuras 6, pode-se observar que ambos os sistemas exibem um decaimento da massa específica com a adição de água, porém, nota-se que o efeito relatado é mais acentuado nos sistemas compostos por UNP 130. Observa-se ainda que os sistemas contendo o tensoativo UNP 40, após o decaimento da massa específica, a mesma volta a aumentar, tendendo a se estabelecer logo em seguida.

Cabe ressaltar ainda que a massa específica do fluido influi diretamente no valor da viscosidade do mesmo, quando esta é determinada de acordo com a Lei de Stokes.

3.6. Viscosidade Dinâmica

A Figura 7 apresenta a variação da viscosidade dinâmica em função da massa de água adicionada nos sistemas em estudo ao longo da linha de diluição D40, apresentada na Figura 2. O comportamento newtoniano dos fluidos foi assumido, uma vez que os sistemas apresentaram baixa viscosidade nas condições estudadas.

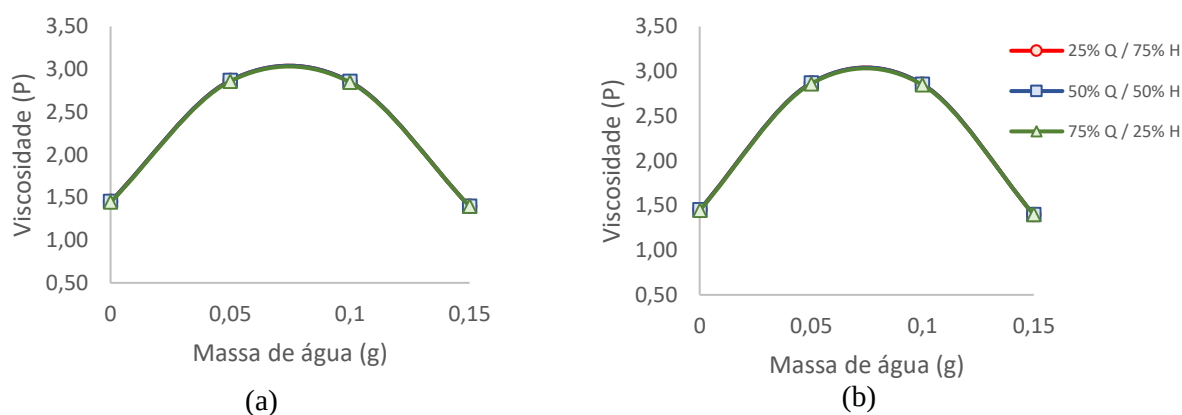


Figura 7. Gráfico da viscosidade dinâmica versus a massa de água do sistema com, (a) UNP 40 e (b) UNP 130, e as respectivas fases orgânicas (Autoria própria).

Está bem documentado que o aumento da fração de volume da fase dispersa na microemulsão aumenta a viscosidade dinâmica e seria de esperar que a dependência da viscosidade dinâmica na fração de volume da água reflita transições estruturais no sistema de microemulsão (FANUN, 2009).

Em ambos os sistemas (Figura 7a e 7b), o aumento da viscosidade dinâmica para o conteúdo de água adicionado indica interação atraente e agregação de gotículas da fase aquosa, incluindo reorganização molecular na interface onde estão presentes as microemulsões água-em-óleo. Próximo ao ponto de máxima viscosidade, tem-se uma transição estrutural de microemulsão A/O para uma estrutura bicontínua. A diminuição da viscosidade dinâmica para uma massa de água acima de 0,1 g indica que a água, que é o componente menos viscoso do sistema, se torna a fase externa e são formadas microemulsões O/A.

As frações de alto volume de água causam uma redução nas interações entre gotículas e na viscosidade. Parece que a diminuição da viscosidade com o aumento da fração do volume de água deve estar correlacionada aos efeitos composicionais e estruturais derivados do empacotamento interfacial. Este fenômeno também pode ser explicado em termos de uma diminuição na interação hidrofóbica das caudas de surfactantes (FANUN, 2009).

4. Conclusões

Os sistemas ternários contendo tensoativos não iônicos e fase orgânica querosene – n-hexano tratados mostraram serem capazes de formar microemulsões A/O, apresentando boas regiões microemulsionada.

Este estudo revela que, tanto a condutividade elétrica quanto a viscosidade dos sistemas, aumentam com o aumento da massa de água adicionada até um valor máximo e depois decaem drasticamente. Essas variações nas propriedades dos sistemas com a adição de água estão correlacionadas com a transições microestruturais das microemulsões.

A formulação e caracterização desses sistemas dão uma nova visão sobre o comportamento de microemulsões para aplicação desses sistemas na desidratação do gás natural por meio da absorção gasosa, visto que demonstram o comportamento destes com a adição de água nos binários de tensoativo e óleo.

Referências Bibliográficas

AISSAOUIA, T., ALNASHEFB, I.M., BENGUERBAC, Y. Dehydration of natural gas using choline chloride based deep eutectic solvents: COSMO-RS prediction. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, V. 30, p. 571-577, 2016.

ALBUQUERQUE, Mylla Monteiro. Investigação sobre a condutividade e comportamento de fases de hidrocarbonetos/tensoativos não iônicos/água sob a forma de micelas inversas. 2018. 9 f. TCC (Graduação). Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.

CRUZ, Kelle Gomes. Sistemas microemulsionados à base de tensoativos hidrocarbônicos para aplicação como suportes para dispersão de compostos antibióticos. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2013.

EZRAHI, S., WACHTEL, E., ASERIN, A., & GARTI, N. Structural polymorphism in a four component nonionic microemulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 191, p. 277–290, 1997.

FANUN, M. Properties of microemulsions based on mixed nonionic surfactants and mixed oils. *Journal of Molecular Liquids*, V. 150, p. 25 – 32, 2009.

FANUN, M., A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity. *Journal of Molecular Liquids*, V. 142, p. 103–110, 2008.

FANUN, Monzer; PAPADIMITRIOU, Vassiliki; XENAKIS, Aristotelis. Characterization of cephalixin loaded nonionic microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 361, n. 1, p.115-121, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.042>.

MA, Y., CHEN, X., WANG, F., WANG, N., BAI, T. Phase diagrams for pseudoternary system of {IPM(1) + [CTAB (21) + butan-1-ol (22)] (2) + water (3)} at temperature 303.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, V. 209, p. 603-610, 2015;

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva da. Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente. 2007. 90 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*, V. 169, p. 1-29, 1985.

PROSIM. Natural Gas Dehydration Unit. 2010. Disponível em <http://tegdehydration.prosim.net/E12_tegdehydration.pdf>.