

# 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Simulação da unidade de regeneração de monoetileno glicol (MEG) através da modelagem termodinâmica do sistema água+MEG+NaCl.

## AUTORES:

Moura-Neto M. H.<sup>1</sup>; Monteiro M. F.<sup>1</sup>; Pereira L. S.<sup>2</sup>; Nascimento J. F.<sup>2</sup>; Chiavone-Filho O.<sup>1</sup>

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte

<sup>2</sup>PETROBRAS/CENPES/PDDP/TPP

## **SIMULAÇÃO DA UNIDADE DE REGENERAÇÃO DE MONOETILENO GLICOL (MEG) ATRAVÉS DA MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA ÁGUA+MEG+NaCl**

### **Abstract**

To avoid hydrate formation in the offshore natural gas production, monoethylene glycol (MEG) is used as thermodynamic inhibitor. In the operation MEG gets in contact with water, hydrocarbons and salts, mainly sodium chloride. MEG regeneration and reinjection is crucial, for the process economic and environmental feasibility. In this context, the simulation of MEG regeneration unit allows several analysis and process optimization. To describe the thermodynamic behavior of the water + MEG + NaCl system, activity coefficient models were used, parameterized from experimental data of vapor-liquid equilibrium, mean ionic activity coefficient and salt solubility. UNIQUAC (UNIversal QUasichemical Activity Coefficient) model, and ENRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquids), were applied for the activity coefficients. It is noteworthy that UNIQUAC was used in its original form. The simulation of MEG unit was performed in the Aspen Plus V10 software regarding the following equipments: three-phase separator, pump, filter, heat exchanger, flash separator, crystallizer and distillation column. For the three-phase separator CPA (Cubic Plus Association) equation of state was used properly applied according to the literature. The operational condition of 130 °C and 23 kPa in the flash evaporator was simulated, resulting in 87.7 and 89.4% wt% MEG in the lean MEG stream for UNIQUAC and ENRTL, respectively. Sensitivity analyzes of lean MEG fraction were also performed as a function of flash temperature and pressure and NaCl feed concentration in the plant. The results showed agreement between the UNIQUAC and ENRTL models with the expected behavior.

### **Introdução**

Hidratos de gás são compostos cristalinos formados pela combinação de água e pequenas moléculas de gás, como metano, etano e dióxido de carbono (Delli e Grozic, 2014). Em condições de alta pressão (acima de 7000 kPa) e baixas temperaturas (abaixo de 15°C), observadas nas correntes de produção de gás natural, sua formação é favorecida. A formação de hidratos pode causar sérias consequências, como obstrução de dutos, válvulas ou mesmo tamponamento das linhas. Nesse cenário, o monoetileno glicol (MEG) é aplicado como inibidor termodinâmico de hidratos de gás na árvore de natal molhada (Wu *et al.*, 2007).

Nas plataformas *off-shore* chega uma mistura de gás, água, MEG e sais. É necessário, então, regenerar o MEG de forma a permitir sua reinjeção nas linhas de produção sem comprometer sua função inibidora (Hebach *et al.*, 1995). Este processo é realizado para reduzir custos operacionais e mitigar o impacto ambiental causado pelo descarte do MEG (Hyunho *et al.*, 2018 e Psarrou *et al.*, 2011).

O processo de regeneração constitui-se basicamente de um separador trifásico, um evaporador flash e uma coluna de destilação. Após a separação trifásica, a mistura aquosa contendo MEG e sais, livre de hidrocarbonetos, segue para regeneração. Essa mistura é denominada MEG rico, com concentração de água entre 40 e 50% m/m (Monteiro *et al.*, 2019). No evaporador flash os solventes são vaporizados sob vácuo, resultando numa corrente de salmoura, que é removida pelo fundo do evaporador. A mistura de solventes (água+MEG) segue para destilação, onde são obtidos água e MEG, respectivamente, pelo topo

e fundo da coluna. O MEG recuperado é denominado MEG pobre e contém de 10 a 20%, em massa, de água (Latta *et al.*, 2013).

Estudar os processos envolvidos na regeneração do MEG é indispensável, possibilitando medidas de otimização da unidade. Neste contexto, a modelagem e simulação permite análises de interesse e confiabilidade. Modelos de coeficiente de atividade podem ser aplicados na descrição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema água+MEG+NaCl. Modelos como UNIQUAC original (UNIversal QUasichemical Activity Coefficient model) e ENRTL (Electrolyte Non-Random Two Liquids) possibilitam corrigir as não idealidades do sistema. Com isso, é possível obter resultados preditivos com a acurácia necessária visando a otimização no processo.

O *software* comercial *Aspen Plus* oferece modelos termodinâmicos, ferramentas para regressão de parâmetros de interação entre os componentes do sistema e aplicações de estudo de caso. A unidade de regeneração de MEG foi simulada no *Aspen Plus* considerando principalmente o separador trifásico, evaporador flash e coluna de destilação.

## **Metodologia**

Foram aplicadas duas abordagens distintas na descrição do comportamento de fases da mistura água+MEG+NaCl: a primeira aplicando o modelo UNIQUAC e a segunda o ENRTL. No primeiro caso a dissociação do NaCl não foi considerada.

Utilizando o modelo UNIQUAC, a partir de dados sistemáticos de equilíbrio líquido-vapor observados pelo próprio grupo de pesquisa a baixas pressões (35, 65 e 101,3 kPa) para o sistema água+MEG+NaCl foram regredidos 6 parâmetros através do *software* Parmod (Center for Energy Resources Engineering of Denmark Technical University), considerando o cloreto de sódio não dissociado com 5 moléculas de hidratação para o cálculo dos parâmetros estruturais  $r$  e  $q$  (Oliveira *et al.*, 2014). Dados da literatura para água+NaCl (Clarke e Glew, 1985) e água+MEG (Chiavone-Filho *et al.*, 1993<sup>a,b</sup> e Kamihama *et al.*, 2012) também foram utilizados.

Li e colaboradores (2011) publicaram dados de coeficiente médio iônico para o sistema água+MEG+NaCl em diversas composições. Esses dados foram utilizados na regressão dos parâmetros molécula-eletrólito do modelo ENRTL. Utilizando o *software Aspen Plus V10* foram regredidos 12 parâmetros de interação, sendo 4 de interação solvente-solvente e 8 solvente-eletrólito. O grupo de pesquisa também realizou ensaios de solubilidade para o sistema MEG+NaCl (293 – 403 K), permitindo avaliar a cristalização de sal.

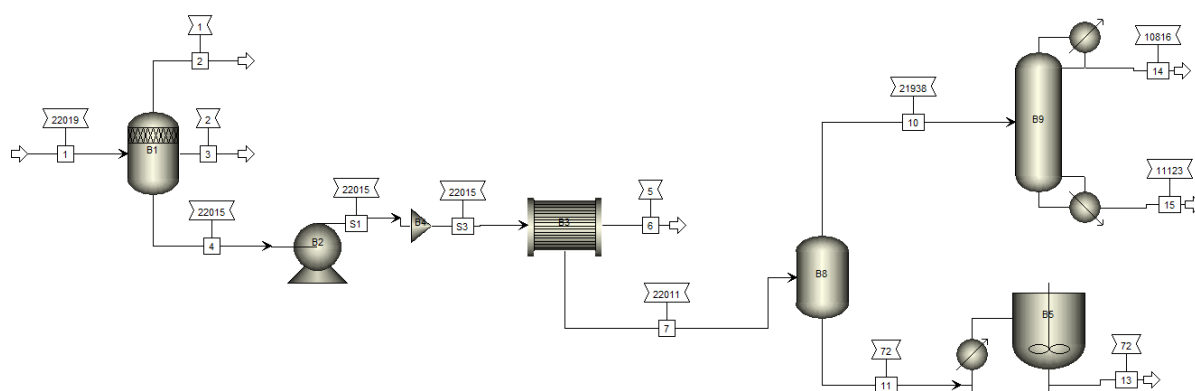
Metano e n-decano foram utilizados como representantes dos hidrocarbonetos leves e pesados, respectivamente. Os modelos UNIQUAC e ENRTL foram implementados separadamente. Em ambos os casos, o separador trifásico utiliza a equação de estado CPA (*Cubic Plus Association*) devidamente

parametrizada para os componentes água, MEG, metano e n-decano de acordo com a literatura (Kontogeorgis *et al.*, 1996). A unidade foi simulada através de separador trifásico, bomba, filtro, permutador de calor, separador flash, cristalizador e coluna de destilação.

## Resultados e Discussão

A unidade de regeneração foi implementada no *software Aspen Plus V10* e o seu PFD (*Process Flow Diagram*) pode ser visto na Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma completo da unidade de regeneração do MEG simulado no *Aspen Plus V10* utilizando modelo ENRTL.



Para simulação com o modelo UNIQUAC não foi utilizado o cristalizador, equipamento B5 (Figura 1), uma vez que a dissociação do NaCl não foi considerada. Sem a dissociação, o simulador não prevê a formação de sólido. A alimentação foi a mesma para as simulações com ambos modelos e consiste em MEG rico, contendo traços de hidrocarbonetos leves e pesados e cloreto de sódio, como visto na Tabela 1. Na simulação foi detectada uma pequena quantidade de NaCl na corrente de hidrocarboneto pesado (decano), contabilizando cerca de 0,36% da massa total de sal na corrente de alimentação.

Tabela 1 - Composição do MEG rico alimentado na unidade de regeneração.

| Componente         | Vazão (kg/h) |
|--------------------|--------------|
| Água               | 12000        |
| Monoetileno glicol | 10000        |
| Metano             | 2            |
| n-Decano           | 2            |
| Cloreto de sódio   | 7,3          |

O fluido é aquecido para a temperatura em que ocorre o flash. O evaporador flash opera em condições de temperatura e pressão para que a mistura água+MEG seja totalmente vaporizada (130 °C e 23 kPa), enquanto que a massa de NaCl presente precipite e seja extraída na corrente de fundo. Na planta real

existe um reservatório de MEG saturado em NaCl, que garante a precipitação do sal introduzido no equipamento em sua alimentação. Contudo, simular este processo no *Aspen Plus* se mostrou inviável por não existirem no software as ferramentas e equipamentos para trabalhar com essa estratégia de funcionamento da planta.

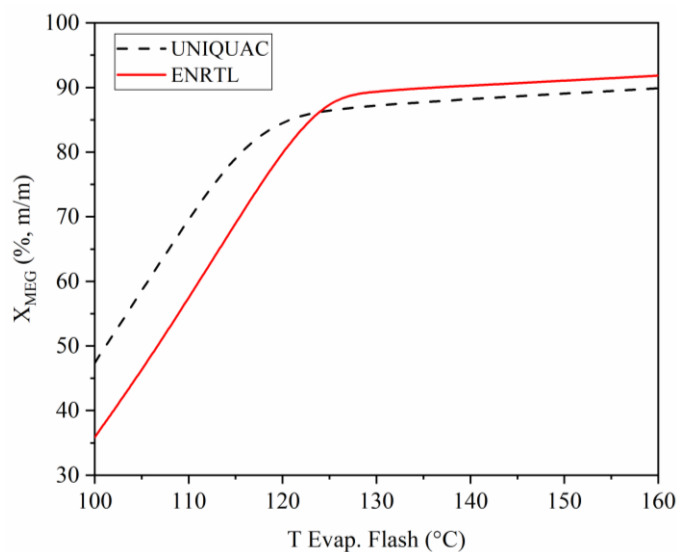
Os dados de solubilidade de NaCl em MEG (Figueiredo *et al.*, 2013), foram utilizados para corrigir a quantidade de sal dissolvido e precipitado na corrente de fundo do evaporador flash. Cabe destacar que a solubilidade do NaCl diminui levemente com a temperatura em MEG puro. A pequena concentração de água nessa corrente (<3% m/m) não foi considerada para os cálculos de solubilidade. Na condição simulada foi prevista a retenção de 54 kg/h de MEG junto ao NaCl. Os parâmetros de interação estimados do modelo ENRTL a partir de dados de coeficiente médio iônico para o sistema água+MEG+NaCl descrevem satisfatoriamente os fenômenos de separação ocorridos no evaporador e coluna de destilação, mas não a solubilidade deste sal em MEG. Portanto, no cristalizador foi necessário para fazer essa correção. Na simulação utilizando UNIQUAC, os parâmetros descrevem o comportamento de fases, prevendo retenção de 24 kg/h de MEG junto ao NaCl. A menor massa de MEG retido prevista pelo UNIQUAC se mostra coerente com o esperado. Uma vez que são contabilizadas somente as interações dos solventes com a molécula de NaCl, ao invés de seus íons.

A coluna de destilação opera livre de sal. O modelo utilizado é o ENRTL, entretanto todos os termos que contabilizam a influência de eletrólitos são zerados, reduzindo o modelo ao NRTL convencional. A destilação foi simulada com uma coluna de 15 pratos, condensador total operando a 23 kPa, taxa de refluxo em 60% m/m, taxa de evaporação em 2% m/m, temperatura de topo e base em, respectivamente, 62,2 °C e 95,1 °C. O MEG pobre obtido apresentou concentração de 89,4% MEG m/m, sendo toda a fração restante de água.

A descrição da coluna também foi satisfatória a partir do UNIQUAC. Foram mantidos o mesmo número de pratos, pressão do condensador e taxas de refluxo e evaporação. As temperaturas de topo e base foram 54,61 °C e 92,02 °C, respectivamente. A concentração do MEG pobre obtido foi 87,7% MEG m/m.

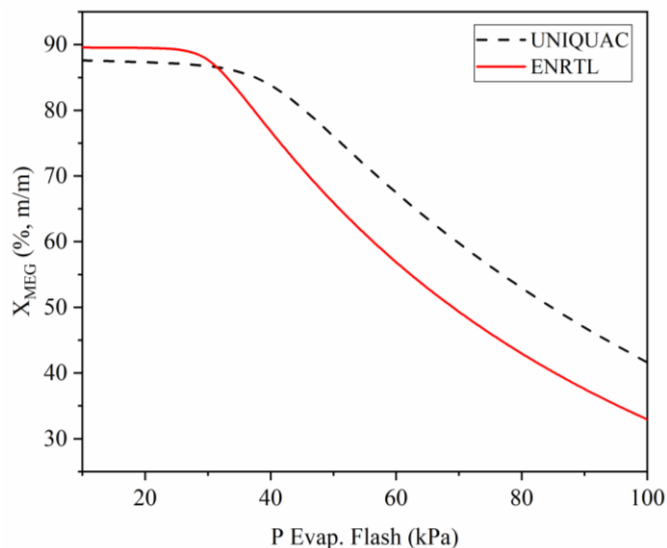
As avaliações de sensibilidade para fração mássica de MEG no MEG pobre ( $X_{\text{MEG}}$ ) recuperado, corrente 15 (Figura 1), em função da temperatura no flash, pressão no flash e massa de NaCl alimentada podem ser vistas nas Figuras 2, 3 e 4.

Figura 2 – Concentração de MEG na corrente de MEG pobre ( $X_{\text{MEG}}$ , % m/m) em função da temperatura no evaporador flash e 23 kPa usando os modelos UNIQUAC e ENRTL.



É observada concordância entre os modelos. A diferença nos resultados da fração de MEG pode ser explicada pelos diferentes dados utilizados na parametrização de cada modelo. Para temperaturas acima da temperatura operacional do flash, 130 °C, o ganho em recuperação do MEG é desprezível. Já para temperaturas abaixo desta, é evidente a perda no rendimento da recuperação do MEG.

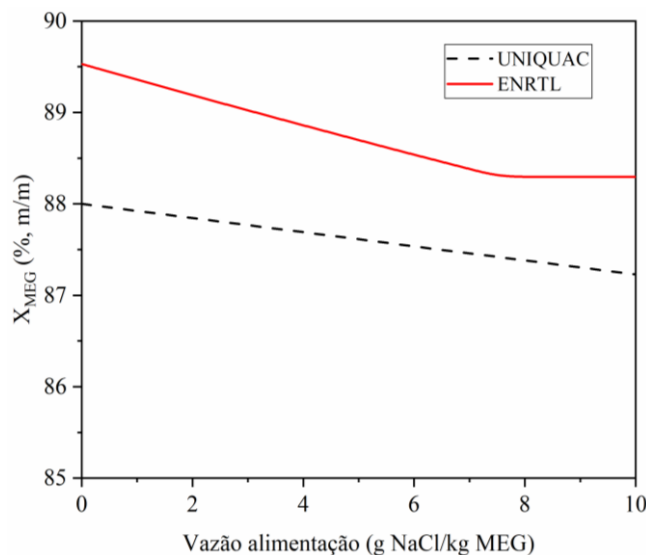
Figura 3 – Concentração de MEG na corrente de MEG pobre ( $X_{\text{MEG}}$ , % m/m) em função da pressão no evaporador flash e 130 °C usando os modelos UNIQUAC e ENRTL.



Semelhante à análise de temperatura, a variação da pressão no flash revela que abaixo da condição operacional, 23 kPa, o ganho em recuperação de MEG é baixo. Já para pressões mais elevadas o decaimento do rendimento é facilmente observado no simulador. É válido ressaltar que existe um pequeno intervalo de pressões, até aproximadamente 30 kPa, em que a recuperação do MEG é pouco

comprometida. Condições menos severas de vácuo no flash favorecem a diminuição de custos de operação na planta.

Figura 4 – Concentração de MEG na corrente de MEG pobre ( $X_{\text{MEG}}$ , % m/m) em função da alimentação de NaCl (g NaCl/kg MEG), em 130 °C e 23 kPa usando UNIQUAC e ENRTL.



Para a alimentação de cloreto de sódio na planta, corrente 1 (Figura 1), é possível observar concordância entre o UNIQUAC e o ENRTL. A diferença em fração mássica de MEG no MEG recuperado é menor que 1,5 % m/m entre os dois modelos. A queda de rendimento na recuperação pode ser relacionada ao aumento da concentração de NaCl. O sal interage com o MEG causando retenção parcial deste no evaporador flash. Em outras palavras, a adição de NaCl no MEG reduz sua pressão de vapor. O MEG retido é perdido junto a corrente de salmoura no fundo do evaporador.

## Conclusões

A simulação do processo de regeneração do MEG no *Aspen Plus V10* permitiu avaliar a influência de parâmetros operacionais nos fenômenos de separação líquido-vapor e sólido-líquido ao longo da planta. Foi evidenciada a retenção de MEG causada pelo NaCl no evaporador flash, juntamente a traços de água. Os modelos UNIQUAC e ENRTL permitiram obter resultados satisfatórios para descrição da unidade de regeneração do MEG. Foi possível contabilizar a interação das moléculas de solvente e os íons do sal, bem como avaliar o comportamento da cristalização com base nos dados de solubilidade, que nestas condições diminui com a temperatura.

## Agradecimentos

Ao suporte financeiro provido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CENPES/Petrobras (Centro de

Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello). Ao NUPEG (Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás Natural) pela infraestrutura disponibilizada.

## **Referências Bibliográficas**

Chiavone-Filho, O.; Proust, P.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems, *Journal of Chemical Engineering Data*, 38, 128-131, 1993.<sup>a</sup>

Chiavone-Filho, O.; Rasmussen, P. Solubilities of salts in mixed solvents, *Journal of Chemical Engineering Data*, 38, 367-369 1993.<sup>b</sup>

Clarke, E. C. W.; Glew, D. N. Evaluation os theThermodynamic Functions for Aqueous Sodium Chloride from Equilibrium and Calorimetrix Measurements below 154°C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, 489-610, 1985.

Delli, M. L.; Grozic J.L.H. Experimental determination of permeability of porous media in the presence of gas hydrates. *J. Pet. Sci. Eng.* 120, 1-9, 2014.

Figueiredo, C. S.; Mota, André Luís Novais; Alves Sobrinho, 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, 2013, Iguazu. *Anais do 13th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design*, 1. 1-6, 2013.

Hebach, A; Oberhof, A; Dahmen, N. J. *Chem. & Engng. Data*, 49, 950-953, 2004.

Hunt, J.M. *Petroleum geochemistry and geology*. Ed. W.H. Freeman and Company. 2<sup>nd</sup>. Ed., New York, 743, 1995.

Hyunho, K., Wonwo, Y., Youngsub, L., Yutaek, S. Economic evaluation of MEG injection and regeneration process for oil FPSO. *J. Pet. Sci. Eng.* 164, 417-426, 2018.

Kamihama, Naoki *et al.* Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 57, 339-344, 2012.

Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E. C.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4310-4318, 1996.

Latta, T. M.; Seiersten; M. E. e Bufton, S. A. Flow Assurance Impacts on Lean/Rich MEG Circuit Chemistry and MEG Regenerator/Reclamer Design. 2013.

Li, S.; Tang, J.; Ma, Y.; Zhai, Q.; Jiang, Y.; Hu, M.. Activity Coefficients of NaCl in Ethylene Glycol-Water Mixtures Using Potentiometric Measurements at 288.15, 298.15 and 308.15 K. *Chin. J. Chem.* 29, 2007-2013, 2011.

Monteiro, M. F.; Moura-Neto, M. H.; Macedo, G. M.; Silva, G. V.; Silva, D. J.; Pereira, L. S.; Nascimento, J. F.; Chiavone-Filho, O. Thermal Degradation of Monoethylene Glycol in Aqueous Saline Solution: Evaluation by Thermogravimetric and Physicochemical Analyses. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 58, 12159-12165, 2019.

Oliveira J.A.F.; Duarte M.M.L.; Foletto E.L.; O. Chiavone-Filho. Levenberg-Marquardt Method Applied to Thedetermination of Vapor-Liquid Equilibrium Model Parameters. *Latin American Applied Research*. 44, 319-324, 2014.

Psarrou, M. N.; Jøsang, L. O.; Sandengen, K.; Østvold, T. Carbon dioxide solubility and monoethyleneglycol (MEG) degradation at MEG reclaiming/regeneration conditions. *J. Chem. Eng. Data*. 56, 4720-4724, 2011.

Wu, Ming e Wang, Shumiao e Liu, Hongbo. A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 16, 81-85, 2007.