

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DE MISTURAS EM DIFERENTES PROPORÇÕES EM LÍQUIDOS IÔNICOS DE PROPIONATO DE AMÔNIO.

AUTORES:

Thallyta G. Fogaça^{1,2}, Caico B. Reis¹, Lucas O. Cardoso¹, Rui C. A. Lima², Alana A. da Costa², Silvana Mattedi¹.

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, , Rua Aristides Novis, 2, Federação, 40210630, Salvador, Bahia, Brasil.

²LAPEG, Laboratório de Petróleo e Gás, Av. Anita Garibaldi, 1651 - Federação, , 40210-750, Salvador, Bahia, Brasil.

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DE MISTURAS EM DIFERENTES PROPORÇÕES EM LÍQUIDOS IÔNICOS DE PROPIONATO DE AMÔNIO.

Resumo

A presença de água e gases ácidos influencia diretamente na qualidade do produto, principalmente durante a produção e transporte do gás natural, o qual necessita atender aos padrões estabelecidos pelo órgão regulador antes de ser comercializado. O estado saturado da água possui alto potencial de condensação, criando um ambiente propício para a formação de hidratos que podem danificar tubulações, reduzir o volume do gás e aumentar o consumo energético. Para controlar a formação de hidratos, podem ser utilizados diversos métodos, como adição de calor para manter a temperatura acima da temperatura de formação de hidratos, uso de inibidores para reduzir a temperatura de formação e desidratação. Na desidratação do gás natural, os líquidos iônicos (LIs), especialmente os baseados no cátion amônio, mostram potencial higroscópico. Em particular, o N-metil-2-hidroxietilamônio apresenta alta seletividade na captura de CO₂ em relação ao metano, devido à sua baixa pressão de vapor, alta solubilidade em compostos orgânicos e alta estabilidade térmica. No entanto, a viscosidade elevada, resulta na baixa transferência de massa e eficiência na absorção, o que limita suas vantagens. Por isso, pesquisas relacionadas a misturas de LIs têm sido exploradas para diminuir a viscosidade. Assim, misturas de líquidos iônicos como o propionato de N-metil-2-hidroxietilamônio [m2HEA][Pr] ou o propionato de dietilamônio [DEA][Pr] apresentam alto potencial higroscópico e seletividade, contribuindo para sua aplicação. Portanto, este estudo investiga o impacto da pressão e temperatura na viscosidade de LIs puros e suas misturas, utilizando o [m2HEA][Pr] e o [DEA][Pr]. As medições foram realizadas em um Viscosímetro PVT modelo SPL 440, em pressões variando de 30 a 300 bar e temperaturas de 303,15 a 333,15 K, com composições de misturas variando entre 30% e 100%, na qual foi observado um aumento da viscosidade proporcional com a pressão e temperatura nas misturas linearmente.

Palavras-chave: Gás natural, líquidos iônicos, desidratação.

Abstract

During the production and transportation of natural gas, the presence of water and acidic gases directly affects the quality of the product, which must meet the standards set by the regulatory agency before being marketed. The saturated state of the water has a high potential for condensation, creating an environment conducive to the formation of hydrates that can damage pipelines, reduce the gas volume, and increase energy consumption. To control hydrate formation, various methods can be employed, such as adding heat to maintain the temperature above the hydrate formation temperature, using inhibitors to reduce the formation temperature, and dehydration, which is the focus of this research. In natural gas dehydration, ionic liquids (ILs), especially those based on ammonium cations, show hygroscopic potential. In particular, N-methyl-2-hydroxyethylammonium exhibits high selectivity in capturing CO₂ compared to methane, due to its low vapor pressure, high solubility in organic compounds, and high thermal stability. However, high viscosity, low mass transfer, and low absorption efficiency limit its advantages. Therefore, research has explored mixtures of ILs to reduce viscosity. Due to their ability to inhibit hydrate formation and their low viscosity, mixtures of ionic liquids such as N-methyl-2-hydroxyethylammonium propionate [m2HEA][Pr] or diethylammonium propionate [DEA][Pr], which exhibit high hygroscopic potential and selectivity, are being investigated. This study explores the impact of temperature on the viscosity and density of pure ILs and their mixtures, using [m2HEA][Pr] and [DEA][Pr]. Measurements were conducted using a PVT Viscometer model SPL 440, at pressures ranging from 30 to 300 bar and temperatures from 303.15 to 333.15 K, with mixture compositions ranging between 30% and 100%, where a proportional increase in viscosity with pressure and temperature was observed in the mixtures.

Keywords: Natural gas, ionic liquids, dehydration.

1. Introdução

O gás natural é uma mistura de vários gases hidrocarbonetos, incluindo metano (entre 70% e 90%), etano, propano, butano e pentano, além de dióxido de carbono, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio. A composição do gás natural pode variar amplamente, dependendo do campo de gás. O gás natural é produzido através da decomposição de materiais orgânicos. A maior parte do gás natural é obtida de poços (Bartels *et al.*, 2010).

O gás natural é amplamente utilizado para aquecimento, cozimento e produção de eletricidade, além de servir como combustível nas indústrias química e de plásticos. Nesse sentido, com o aumento da demanda de energia, o processo produtivo de gás é forçado a operar em pressões cada vez maiores. Por conta disso, a indústria de gás natural acabou encontrando problemas relacionados ao bloqueio das linhas de tubulação. Em 1934, Hammer Schmidt identificou que o composto que estaria as bloqueando seriam hidratos (Carrol, 2020). A formação de hidratos em linhas de tubulação é um processo complexo que envolve a condensação de vapor, acumulação de água em regiões mais baixas das linhas de tubulação, nucleação e aumento dos particulares de hidratos (Brandstätter *et al.*, 2011). Além disso, as indústrias precisam cumprir a normas relacionadas a quantidade de água contida no gás para que ele possa ser comercializado (Saeid *et al.*, 2019). Por conseguinte, é imprescindível que o gás natural seja desidratado, vide seus problemas operacionais e aplicações. Com isso, a retirada de água do gás pode ser realizada por vários processos, os quais podem ser destacados os dois métodos mais comuns: adsorção (dessecante sólido) e absorção (dessecante líquido, como o glicol) (Stewart, 2014).

Nesse trabalho, será dado enfoque ao dessecante líquido. A utilização do TEG (trietilenoglicol) no processo de desidratação oferece pontos negativos. Embora o TEG tenha uma pressão de vapor saturada relativamente baixa, ainda há muitas perdas por vaporização, que não podem ser evitadas durante o processo de regeneração. O alto consumo de energia e a perda relativamente alta de TEG resultam em um alto custo operacional. Além disso, o fenômeno da formação de espuma ocorre frequentemente no processo de desidratação com TEG, especialmente na presença de hidrocarbonetos, cera, areia, lama de perfuração e outras impurezas, o que pode causar formação severa de espuma, inundação, maiores perdas de glicol e baixa eficiência, aumentando o custo de manutenção na coluna de absorção. Para eliminar essas desvantagens, é necessário explorar um absorvente mais adequado, eficiente e alternativo para substituir o TEG na desidratação do gás natural (Yu *et al.*, 2017), sendo que nesse trabalho será analisado o uso de líquidos iônicos no processo.

Líquidos iônicos (ILs) são sais fundidos a baixas temperaturas, cujas propriedades podem ser ajustadas por meio da combinação adequada de cátion, ânion e cadeia alquila. Devido às suas propriedades únicas, como não volatilidade, não inflamabilidade, alta estabilidade química e térmica, alta condutividade iônica e ampla janela de potencial eletroquímico, os ILs são amplamente estudados e considerados alternativas promissoras para diversas aplicações industriais (Oliveira *et al.*, 2016). Os líquidos iônicos (LIs) viraram candidatos promissores a substituir os solventes orgânicos tradicionais em diferentes separações da engenharia de processos e estão sendo considerados por diversos cientistas com potencial para desidratação do gás natural (Heym *et al.*, 2010). Características como sua afinidade a água e baixa pressão de vapor, além de estabilidade térmica e química, baixa inflamabilidade e alta capacidade de solvatação, tornam estes compostos solventes adequados a separação de compostos polares de gás natural (Álvarez *et al.*, 2010; Mattedi *et al.*, 2011; Nordness; Brennecke, 2020). O propionato de N-metil-2hidroxietilamônio ([m-2HEA][Pr]) tem uma seletividade grande para a separação CO₂/CH₄ (Carvalho; Coutinho, 2011, Alcantara *et al.* 2018a), no entanto sua alta viscosidade diminui a

transferência de massa e a eficiência de separação, o que pode tornar antieconômica sua aplicação como solvente em absorção de gás carbônico (Mota-Martinez *et al.*, 2018). Por conta disso, uma alternativa para isto pode ser considerar uma mistura com outros LIs de viscosidade mais baixa (Lepre *et al.*, 2017).

LIs a base de amônio e ácido carboxílico têm um potencial para uso como solvente na desidratação de gás natural (Gonfa *et al.*, 2015), porém a viscosidade alta será um problema para este processo como no caso de separação de gases ácidos. Assim, a alternativa de misturar com outro líquido iônico poderia ser aplicada neste caso também. Para investigar isto é preciso avaliar as propriedades da mistura do sistema com dois sais. Cátions de amônio com menos hidroxilas tendem a gerar LIs com menor viscosidade (Alcantara *et al.* 2018b). Devido à sua capacidade de inibir a formação de hidratos e a sua baixa viscosidade, misturas de líquidos iônicos como o N-metil-2-hidroxietilamônio [m2HEA][Pr] ou o propionato de dietilamônio [DEA][Pr], que apresentam alto potencial higroscópico e seletividade. Este estudo investiga o impacto da pressão e temperatura na viscosidade de LIs puros e suas misturas, utilizando o propionato de N- metil-2-hidroxietil amônio ([m2HEA][Pr]) e o propionato de dietilamônio ([DEA][Pr]).

2. Metodologia

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados para síntese, suas purezas, CAS e fornecedores estão listados na Tabela 1 e foram utilizados conforme fornecidos sem posterior purificação. Os líquidos iônicos[m2HEA] [Pr] e [DEA][Pr] foram sintetizados para este trabalho.

2.2 Procedimento Experimental

Os líquidos iônicos foram sintetizados pela reação de Brönsted entre a amina e o ácido em proporção estequiométrica em uma capela de exaustão. Nitrogênio foi borbulhado nas aminas para retirar o excesso de ar em um balão de vidro, o fechado, foi utilizado o gás nitrogênio para retirar o excesso de ar; por conta da volatilidade da base, o ácido foi gotejado (1-2 gotas por segundo) no balão da amina sob agitação mecânica, permitindo a reação ocorrer e ao mesmo tempo evitando que se forme uma camada superficial que não permitisse que o líquido iônico fosse formado. O balão é fechado com parafilme durante a reação. Após feita a síntese, os líquidos são agitados para que qualquer excesso de base ou ácido evapore e os líquidos foram armazenados em frascos escuros justamente por conta da sua fotos sensibilidade. Os espectros de hidrogênio por RMN comprovaram a estrutura e pureza dos líquidos e foi determinada a umidade por titulação de Karl-Fisher volumétrica. As purezas e umidades estão mostradas na Tabela 1.

Nove misturas gravimétricas [m2HEA] [Pr] com [DEA][Pr] foram preparadas com auxílio de uma balança analítica Shimadzu (modelo AX200) com precisão de $\pm 0,0001$ g. A viscosidade dinâmica das misturas (n) e dos compostos puros foram medidos em triplicata em um viscosímetro PVT modelo SPL 440 para temperaturas variando de 303,15 a 333,15 K com incerteza de 0,1 K mais o intervalo de 5 K e com pressões de 30 a 300 bar com incerteza de 1 bar mais o intervalo de 10 bar. O equipamento é calibrado n-hexano diariamente.

Os dados da viscosidade foram correlacionados utilizando a equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) conforme literatura (Álvarez *et al.*, 2010).

Tabela 1: Compostos químicos, CAS, fornecedor, pureza e umidade

Componentes	Número CAS	Fornecedor	Pureza (g/g)	Umidade ^c (g/g)
2-(Methylamino) ethanol	109-83-1	Sigma-aldrich	$\geq 0,98^a$	n.d.
ácido propanoico	79-09-4	Sigma-aldrich	$\geq 0,995^a$	n.d.
Diethylamine	109-89-7	Sigma-aldrich	$\geq 0,995^a$	n.d.
[m2HEA][Pr]	109-83-1	Sintetizado	0,98 ^b	n.d.
[DEA][Pr]	109-89-7	Sintetizado	0,9629 ^b	0,003

^aDeterminado por CG pelo fornecedor. ^bDeterminado por 1H RMN, ^cDeterminado por Karl-Fisher

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 e a 2 mostram os resultados da viscosidade da mistura dos líquidos [m2HEA][Pr] e [DEA][Pr] a altas pressões, sendo que foi feita uma faixa da sua temperatura para observar o comportamento da viscosidade.

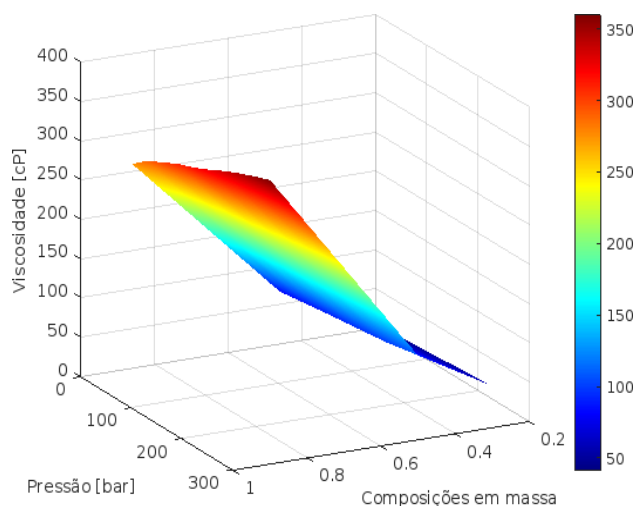


Figura 1. Gráfico de superfície com a temperatura fixada em 303 K avaliando a dependência da viscosidade cP em relação a composição do [m2HEA][Pr] e a composição [DEA][Pr] .

A Figura 1 demonstra que para pressões muito altas e com composições mais altas do [m2HEA][Pr] - que seria o líquido mais viscoso da mistura – a viscosidade é a mais alta. No ponto em que a composição está a 100% e a pressão está a 300 bar, a viscosidade é máxima. Além disso, é verificado que a quantidade de [m2HEA][Pr] na mistura afeta muito mais a viscosidade do que a pressão o que atesta que o [DEA][Pr] é menos viscoso em contrapartida ao [m2HEA][Pr]. Apesar disso, para pressões mais altas a viscosidade da mistura apresentou um crescimento sutil.

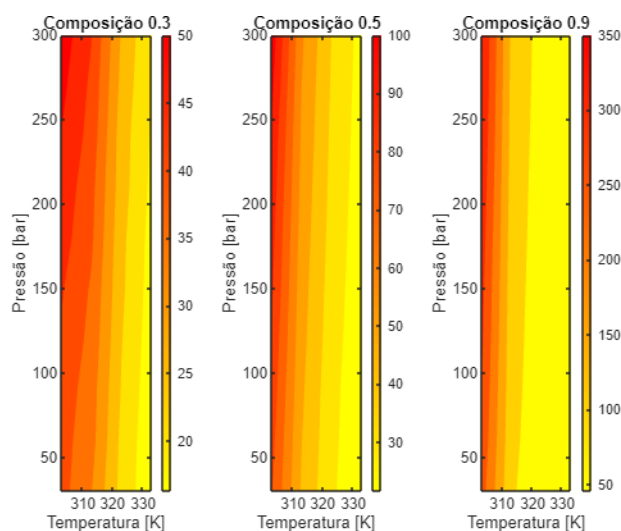


Figura 2. Contorno da viscosidade demonstrando toda a faixa de temperatura.

De acordo com a Figura 2, pode ser analisado de maneira mais abrangente os efeitos da temperatura e da pressão sobre a viscosidade das misturas, sendo que é levado em conta a quantidade do cátion [m2HEA] presente na mistura. Por conta da sua assimetria e a presença de hidroxila na sua cadeia, o [m2HEA][Pr] confere um maior atrito a superfície aumentando a sua dificuldade para o escoamento por sua alta viscosidade em contra partida do cátion [DEA] que possui sua estrutura simétrica e por consequência reduzindo as suas forças de atrito e facilitando o escoamento do fluido. Por conta disso, uma mistura com maior quantidade do cátion [m2HEA] acaba apresentando características que tendem para o cátion de maior viscosidade da mistura binária. No que se refere aos efeitos da temperatura, é possível perceber que o comportamento da viscosidade dinâmica é exponencial com a temperatura similares a outros trabalhos (Álvarez *et al.*, 2010; Alcantara *et al.*, 2018b). Entretanto, a sua relação com a pressão apresenta tendências lineares com incrementos bem menores se comparados a variações de temperatura.

4. Conclusões

A análise das misturas de [m2HEA][Pr] e [DEA][Pr] revela informações importantes sobre como a viscosidade dessas soluções é afetada pela composição, temperatura e pressão. Observou-se que a viscosidade aumenta significativamente com a maior presença de [m2HEA][Pr] na mistura, atingindo seu valor máximo quando a mistura é composta exclusivamente por [m2HEA][Pr]. Esse comportamento é atribuído à estrutura assimétrica e aos grupos hidroxila do [m2HEA][Pr], que elevam a viscosidade devido ao maior atrito superficial em comparação com o [DEA][Pr], que tem uma estrutura mais simétrica e menos viscosa.

Enquanto a pressão exerce um efeito sobre a viscosidade, esse efeito é menos pronunciado do que o impacto da composição. As pressões mais elevadas resultam em um aumento sutil na viscosidade, mas o efeito é menor em comparação com as variações causadas pela mudança na composição dos líquidos. Por outro lado, a temperatura tem um impacto mais significativo na viscosidade, que diminui exponencialmente com o aumento da temperatura, corroborando os resultados de estudos anteriores.

Esses resultados ressaltam a importância da composição e da temperatura na determinação da viscosidade das misturas. Compreender como esses fatores interagem é crucial para a aplicação prática das misturas, permitindo ajustes precisos para atender às necessidades específicas de diferentes processos e condições operacionais.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte das análises pelo LAPEG – Laboratório de Petróleo e Gás Natural.

Os autores agradecem o suporte financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP. Este trabalho é suportado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq / Brasil) (bolsa 311342/2022-1) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento ao Pessoal de nível Superior (CAPES).

6. Referências Bibliográficas

ALCANTARA, M. L.; DE CARVALHO, M. L.; ÁLVAREZ, V. H.; FERREIRA, P. I. S.; PAREDES, M. L. L.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; PIRES, C. A. M.; MATTEDI, S. High pressure vapor-liquid equilibria for binary carbon dioxide and protic ionic liquid based on ethanolamines + butanoic acid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 460, p. 162-174, 2018a. DOI 10.1016/j.fluid.2017.12.018.

ALCANTARA, M. L.; SANTOS, J. P.; LORENO, M.; FERREIRA, P. I. S.; PAREDES, M. L. L.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, A. K.; LIÃO, L. M.; PIRES, C. A. M.; MATTEDI, S. Low viscosity protic ionic liquid for CO₂/CH₄ separation: Thermophysical and high-pressure phase equilibria for diethylammonium butanoate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 459, p. 30-43, 2018b. DOI 10.1016/j.fluid.2017.12.001.

ÁLVAREZ, V. H.; MATTEDI, S.; MARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, p. 42-50, 2010. DOI 10.1016/j.fluid.2010.08.022

BARTELS, J. R.; PATE, M. B.; OLSON, N. K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8371–8384, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.04.035.

BRANDSTÄTTER, W.; NASEER, M. **Hydrate formation in natural gas pipelines**. In: Computational Methods in Multiphase Flow VI. 2011. p. 1-10.

CARROL, J. **Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers**. 4. Ed. Cambridge, Ma: Gulf Professional Publishing, 2020. 371 p. ISBN 0128217715.

CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. A. P. The polarity effect upon the methane solubility in ionic liquids: a contribution for the design of ionic liquids for enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ selectivities. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 4614, 2011. DOI: 10.1039/c1ee01599k.

GONFA, G.; BUSTAM, M. A.; SHARIF, A. M.; MOHAMAD, N.; ULLAH, S. Tuning ionic liquids for natural gas dehydration using COSMO-RS methodology. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, n. 2, p. 1141-1148, 2015. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.062.

HEYM, F.; HABER, J.; KORTH, W.; ETZOLD, B. J.; JESS, A. Vapor pressure of water in mixtures with hydrophilic ionic liquids – A contribution to the design of processes for drying of gases by absorption in ionic liquids. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, p. 1625-1634, 2010. DOI: 10.1002/ceat.201000146.

LEPRE, L.F.; SZALA-BILNIK, J.; PISON, L.; TRAĬKIA, M.; PÁDUA, A.A.H., ANDO, R.A.; GOMES, M.F.C. Can the tricyanomethanide anion improve CO₂ absorption by acetate-based ionic liquids?. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 12431-12440, 2017. DOI: 10.1039/C7CP01559C.

MATTEDI, S.; CARVALHO, P. J.; COUTINHO, J. A. P.; ALVAREZ, V. H.; IGLESIAS, M. High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 224-230, 2011. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.10.043.

MOTA-MARTINEZ, M. T.; BRANDL, P.; HALLETT, J. P.; MAC DOWELL, N. Challenges and opportunities for the utilization of ionic liquids as solvents for CO₂ capture. **Molecular Systems Design & Engineering**, v. 3, n. 3, p. 560-571, 2018. DOI: 10.1039/C8ME00009C.

NORDNESS, O.; BRENNECKE, J. F. Ion dissociation in ionic liquids and ionic liquid solutions. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 23, p. 12873–12902, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00373.

OLIVEIRA, M. V. S.; VIDAL, B. T.; MELO, C. M.; DE MIRANDA, R. DE C. M.; SOARES, C. M. F.; COUTINHO, J. A. P. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. **Chemosphere**, v. 147, p. 460–466, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.

SAEID, M.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices**. Cambridge, MA; Oxford, United Kingdom: Gulf Professional Publishing, an imprint of Elsevier, 2019. p. 322-323.

STEWART, M. I. **Surface Production Operations: Design of Gas-Handling Systems and Facilities**. 3. ed., 2014. p. 279.

YU, G.; DAI, C.; WU, L.; LEI, Z. Natural gas dehydration with ionic liquids. **Energy and Fuels**, v. 31, p. 1429–1439, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02920.