

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Solubilidade do CaCO_3 , na presença de NaCl e atmosfera de CO_2 , no processo de regeneração do MEG

AUTORES:

Fedra A. V. Ferreira^{*,1}, Éntony D. Dantas¹, Deborah C. de Andrade¹, Leonardo S. Pereira², Osvaldo Chivavone-Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

²Petrobras/CENPES/PDDP/TPP

SOLUBILIDADE DO CaCO_3 , NA PRESENÇA DE NaCl E ATMOSFERA DE CO_2 , NO PROCESSO DE REGENERAÇÃO DO MEG

Resumo

A presença de água nos sistemas de produção de campos de petróleo e gás ocasiona inúmeros problemas operacionais. Nos campos onde há a elevada produção de gás, podemos destacar a formação de hidratos de gás e incrustações de sais. A formação de hidratos de gás e incrustações de sais ocasionam severos bloqueios e corrosão da tubulação, revestimento e outros pontos de produção, causando redução da vazão dos fluidos e de desempenho dos equipamentos. A prevenção da formação de hidratos de gás demanda amplos esforços resultando custos operacionais significativos. O monoetileno glicol (MEG) é um dos inibidores de formação de hidratos mais utilizado. O MEG é injetado na cabeça dos poços para garantir o escoamento do fluido até a plataforma, onde deve ser posteriormente regenerado. Durante o processo de regeneração, o MEG apresenta-se na forma de uma solução aquosa composta da água produzida, sais provenientes do reservatório e dióxido de carbono (CO_2). A presença do MEG nas correntes aquosas do processo provoca a redução da solubilidade, principalmente, dos sais de carbonato presentes. Este estudo investiga as condições ideais para a recuperação do MEG, analisando os efeitos da temperatura, da pressão parcial de CO_2 e da concentração de cloreto de sódio em misturas aquosas contendo carbonato de cálcio. Experimentos de solubilidade do carbonato de cálcio com adição de cloreto de sódio em misturas aquosas de monoetilenoglicol e borbulhamento de dióxido de carbono foram desenvolvidos usando um método sintético desenvolvido. A pressão parcial de CO_2 estudada foi de aproximadamente 1 bar, enquanto a temperatura foi ajustada entre 15 e 50 °C. As concentrações de MEG cobriram toda a faixa de porcentagem mássica, e o cloreto de sódio foi adicionado em três concentrações distintas: 0,17, 0,51 e 0,91 mol/kg. Na célula de solubilidade, o pH foi determinado no final do ensaio, pois a dissolução do carbonato atua no sentido de aumento do pH, enquanto o borbulhamento de CO_2 diminui o mesmo. A condutividade foi utilizada como referência na determinação da solubilidade. A análise dos dados revelou que tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da concentração mássica de MEG resultam na diminuição da solubilidade do carbonato de cálcio (*salting-out*). Por outro lado, a presença de CO_2 e de NaCl no sistema, aumentam a solubilidade do CaCO_3 (*salting-in*), até determinada concentração de NaCl . Uma abordagem termodinâmica semiempírica foi utilizada para modelar a solubilidade do carbonato de cálcio, incorporando a dependência da concentração de MEG, a presença de CO_2 e de NaCl , através do software OLI.

Palavras-chave: sais de carbonato, equilíbrio sólido-líquido, método sintético, condutividade elétrica, OLI software.

Abstract

The presence of water in oil and gas production systems causes numerous operational problems. In fields with high gas production, gas hydrate formation and salt deposits are particularly problematic. The formation of gas hydrates and salt deposits causes severe blockages and corrosion in pipelines, scaling, and other production issues, leading to the reduction of fluid flow and equipment performance. Preventing gas hydrate formation requires extensive efforts, resulting in significant operational costs. Monoethylene glycol (MEG) is one of the most used hydrate formation inhibitors. MEG is injected at

the wellhead to ensure fluid flow to the platform, where it must subsequently be regenerated. During the regeneration process, MEG is present as an aqueous solution composed of produced water, salts from the reservoir, and carbon dioxide (CO_2). The presence of MEG in the aqueous streams of the process causes a reduction in the solubility of salts, particularly carbonates. This study investigates the optimal conditions for MEG recovery by analyzing the effects of temperature, CO_2 partial pressure, and sodium chloride concentration in aqueous mixtures containing calcium carbonate. Experiments on the solubility of calcium carbonate with the addition of sodium chloride in aqueous mixtures of monoethylene glycol and carbon dioxide bubbling were developed using a synthetic method. The CO_2 partial pressure studied was approximately 1 bar, while the temperature was adjusted between 15 and 50 °C. MEG concentrations covered the entire mass percentage range, and sodium chloride was added in three distinct concentrations: 0.17, 0.51, and 0.91 mol/kg. In the solubility cell, pH was determined at the end of the test, as carbonate dissolution tends to increase pH, while bubbling decreases it. Electrical conductivity was used as a reference in determining solubility. Data analyses revealed that both temperature and MEG concentration yield a decrease in calcium carbonate solubility (salting-out). On the other hand, the presence of CO_2 and NaCl in the system increases the solubility of CaCO_3 (salting-in). A semi-empirical thermodynamic approach was properly applied to calculate calcium carbonate solubility, incorporating the dependence on MEG concentration, the presence of CO_2 , and NaCl through the OLI software.

Keywords: carbonate salts, solid-liquid equilibrium, synthetic method, electrical conductivity, OLI software.

Introdução

A produção de gás natural é uma componente vital da matriz energética global, atendendo a uma demanda crescente por fontes de energia mais limpas e eficientes. Contudo, o processo de extração e transporte de gás natural enfrenta diversos desafios técnicos, especialmente a formação de hidratos de gás, que são estruturas cristalinas sólidas formadas pela interação de água com gases de baixo peso molecular, como metano, etano e dióxido de carbono, sob condições específicas de baixa temperatura e alta pressão (Bruinsma et al., 2003). Esses hidratos podem causar bloqueios em tubulações e equipamentos, levando a interrupções na produção, danos aos equipamentos e riscos significativos à segurança operacional. A prevenção e o controle de hidratos de gás são, portanto, aspectos críticos na indústria petrolífera (Masoudi et al., 2004).

Uma das abordagens mais eficazes para mitigar a formação de hidratos é a utilização de inibidores químicos, com o monoetilenoglicol (MEG) sendo o mais amplamente utilizado. O MEG é preferido devido à sua eficiência na inibição da formação de hidratos, compatibilidade química com os fluidos de produção, capacidade de ser regenerado e baixo impacto ambiental, tornando-o uma solução econômica e sustentável. No entanto, o processo de recuperação e reutilização do MEG, especialmente em sistemas complexos contendo vários componentes, como sais inorgânicos, apresenta desafios que ainda necessitam de uma compreensão mais profunda e de otimizações (Sandengen, 2006).

Além da formação de hidratos de gás, ocorre também a formação de incrustações do tipo: carbonática (Calcita – CaCO_3 , Estroncionita – SrCO_3 , Siderita – FeCO_3) quando há mudanças na temperatura e pressão do fluido circulante, suscitando no desprendimento do dióxido de carbono

dissolvido e provocando a deposição desses sais e as incrustações de sulfato (Barita – BaSO_4 , Celestita – SrSO_4 , Anidrita – CaSO_4) quando há a mistura de salmouras de diferentes composições (Jordan et al., 2002). As zonas que apresentam o maior número de incrustações de carbonatos são os equipamentos localizados na superfície da plataforma devido à ocorrência de maiores quedas de pressão na elevação do fluido através das colunas de produção (Mackay, 2003).

O MEG é injetado na cabeça dos poços para garantir que haja fluidez no escoamento do fluido produzido até a plataforma onde será posteriormente regenerado. Apesar do MEG apresentar várias vantagens relacionadas à prevenção da formação de hidratos, o seu efeito para com a solubilidade dos sais que estão dissolvidos na água de produção é de *salting-out*, ou seja, há a precipitação dos sais à medida que o inibidor é adicionado. Desse modo, existe um controle na adição deste produto para que seja evitada a deposição de sais na tubulação e nos equipamentos da unidade de regeneração (Lee, 1997).

Há já na literatura estudos efetuados, pelo nosso grupo de pesquisa, de densidade e condutividade, em misturas aquosas de MEG e cloreto de sódio (Ferreira et al., 2021), e artigos com foco na solubilidade de outros carbonatos, como por exemplo, carbonato de estrôncio (De Andrade et al., 2018) e carbonato de ferro (Figueiredo et al., 2016) também em misturas aquosas de monoetilenoglicol e atmosfera de CO_2 .

Este trabalho propõe explorar as condições de operação que influenciam a recuperação do MEG, focando em sistemas aquosos contendo carbonato de cálcio e cloreto de sódio. A investigação se concentra em como variáveis como a temperatura, a pressão parcial de CO_2 e a concentração de cloreto de sódio afetam a solubilidade desse sal, um fator crucial para a eficácia do processo de recuperação do MEG. A pressão parcial de CO_2 é um parâmetro importante, pois pode influenciar tanto a solubilidade dos sais quanto o comportamento do sistema de hidratos. Além disso, a presença de NaCl e a variação de temperatura também desempenham papéis significativos na solubilidade dos sais de carbonato, afetando assim a eficiência do MEG como inibidor.

Considerando a modelagem dos dados, como a maioria das substâncias dissolvidas em solução são íons, especialmente no caso de um sal, é importante utilizar um modelo que considere a não idealidade da solução. Se a força iônica da solução for alta, será necessário um modelo que leve em conta as interações específicas entre os íons, como o modelo de Pitzer, que utiliza parâmetros derivados experimentalmente para realizar cálculos mais precisos.

O modelo MSE (Mixed-Solvent Electrolyte) do software OLI é um modelo termodinâmico avançado, projetado para prever o comportamento de eletrólitos em soluções que envolvem misturas de solventes aquosos e não aquosos (Moura-Neto et al., 2023). Ele calcula os coeficientes de atividade de íons e moléculas neutras em soluções multicomponentes, considerando as interações químicas específicas, o que é essencial para prever propriedades como solubilidade, equilíbrio de fases e condutividade elétrica. Já o modelo SRK (Soave-Redlich-Kwong), uma equação de estado, é utilizado para prever com maior precisão o comportamento de gases e vapores, especialmente em sistemas que contêm hidrocarbonetos. A combinação dos dois modelos é vantajosa porque o MSE aborda as interações e propriedades das fases líquidas, enquanto o SRK se concentra nas fases gasosas, especialmente sob condições de alta pressão e temperatura (Wang, 2002).

Por meio de experimentos detalhados e modelagem semiempírica, este estudo visa fornecer uma compreensão abrangente dos mecanismos subjacentes que afetam a recuperação do MEG em condições

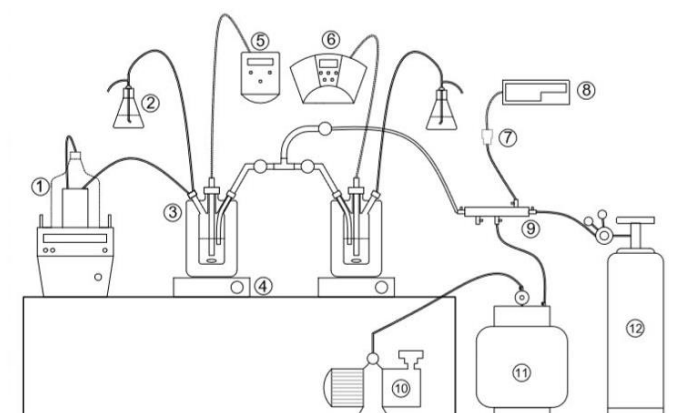
operacionais variadas. Os dados obtidos podem, não apenas ajudar a otimizar o uso de MEG, mas também oferecer informações para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes para o controle de hidratos de gás, contribuindo para a segurança e a eficiência da produção de gás natural.

Metodologia

Experimentos de solubilidade do carbonato de cálcio com adição de cloreto de sódio em misturas aquosas de monoetilenoglicol e borbulhamento de dióxido de carbono foram desenvolvidos usando um método sintético. No método sintético, a composição do sistema é conhecida e através do comportamento da condutividade, a solubilidade do sal é determinada pela intercessão das curvas de dissolução na saturação e diluição.

O aparato experimental consiste em uma célula enjaquetada de volume de 80 ml que permite o controle de temperatura através da água de recirculação de um banho termostático. A tampa da célula dispõe de três conexões que servem para o sistema de pressão, para o sensor de condutividade e pH, bem como para a admissão de solvente. Tem também um *manifold* que faz a conexão com a célula de equilíbrio, bomba de vácuo, o tanque pulmão, admissão de dióxido de carbono pelo cilindro e, finalmente, o transdutor de pressão, acoplado ao indicador. A leitura da temperatura é feita no seio da mistura com ajuda dos sensores do condutivímetro ou do pHmetro, ambos previamente calibrados. A mistura é realizada pelo agitador magnético (Figura 1).

Figura 1 – Aparato experimental desenvolvido para medidas de solubilidade do carbonato de cálcio em misturas aquosas de MEG, NaCl e dióxido de carbono com pressões parciais fixadas.



1. Bureta automática	7. Transdutor de Pressão
2. Garrafa de lavagem de gases	8. Indicador de Pressão
3. Célula de equilíbrio enjaquetada	9. <i>Manifold</i>
4. Agitador magnético	10. Bomba de vácuo
5. Sensor de condutividade	11. Buffer ou Tanque Pulmão
6. Sensor de pH	12. Cilindro de CO ₂

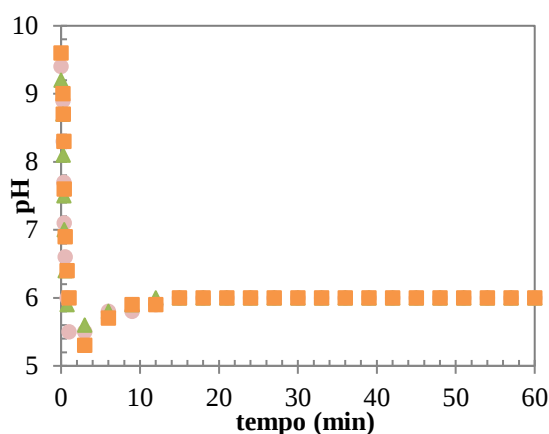
Foram realizados experimentos com carbonato de cálcio pelo método sintético a 15, 25 e 50 °C e pressão em torno da atmosférica. Os ensaios do método sintético foram realizados dosando solvente em uma mistura de carbonato de cálcio de composição conhecida, com borbulhamento contínuo de CO₂. O gás age como intensificador do processo de dissolução do sal, sendo o borbulhamento mais eficaz do

que a capa de gás. A condutividade foi utilizada como referência na determinação da solubilidade. A condutividade é uma medida de fácil obtenção, manutenção e instalação em campo, podendo retratar o comportamento do sistema sem necessitar a análise posterior da amostra. Ao mesmo tempo uma segunda célula livre de sal foi utilizada nas mesmas condições para monitorar o valor do pH, que fornece informação da pressão parcial de CO_2 no sistema. Na célula de solubilidade, o pH foi determinado no final do ensaio, pois a dissolução do carbonato atua no sentido de aumento do pH enquanto o borbulhamento diminui o mesmo. Uma característica do carbonato de cálcio é a difícil solubilização, sendo assim, antes mesmo da dosagem de solvente, é necessário garantir a saturação do sal de carbonato, que pode ser detectada pela estabilização da condutividade. Além do borbulhamento do CO_2 foi também aplicada a redução da temperatura no início do experimento, de forma a intensificar o processo de dissolução do sal de carbonato. Após a estabilização da condutividade, cerca de 3h no total, desde o início do experimento até à saturação, foi iniciada a dosagem de solvente a fim de iniciar o processo final de dissolução do sal e de determinação da solubilidade. A adição do solvente contribui na variação da condutividade, como também na dissolução do sal.

Resultados e Discussão

No decorrer dos experimentos de solubilidade do carbonato de cálcio em água, MEG, NaCl e borbulhando CO_2 a uma pressão de 1,03 bar e a 25 °C, também se monitorou o pH. O comportamento dessa variável analisado a três vazões de CO_2 mostrou-se similar, como pode ser observado na Figura 2. No começo do procedimento, antes do início do borbulhamento, a solução se encontrava básica, com o valor aproximado de 9,4. Após a abertura da válvula contendo a corrente de dióxido de carbono, o pH da solução se tornou ácido e atingiu um valor mínimo de 5,3. Ao longo do processo, o valor se tornou constante e aproximado de 6,0. A não variação do pH proporcionou a informação de que o sistema estava em equilíbrio e, dessa forma, foi possível determinar o tempo de agitação confiável.

Figura 2 - Variação do pH durante uma hora de agitação para o carbonato de cálcio em água e várias vazões de CO_2 a 25 °C: ● 0,6 L.min⁻¹; ▲ 1,0 L.min⁻¹; ■ 1,5 L.min⁻¹.



Observando a Figura 2 nota-se a queda brusca do pH após o início do experimento. Esse declínio do valor do pH, indicando que a solução se encontrava na região ácida, deve-se ao fato da quantidade de dióxido de carbono no sistema. Uma vez que o CO_2 foi adicionado, parte dele se dissolveu na solução

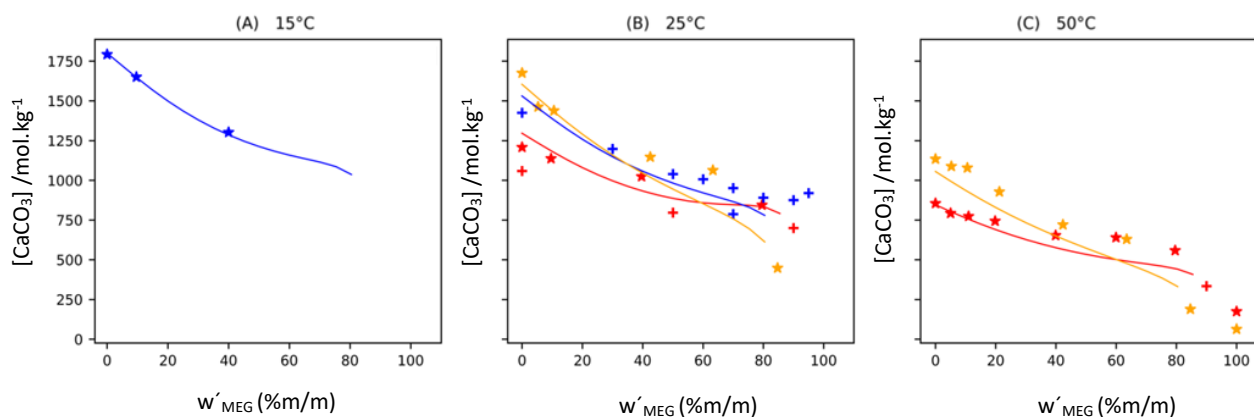
ocasionando então a dissociação deste composto e a liberação dos íons HCO_3^- e H^+ . Outra dissociação ocorreu com o íon bicarbonato formando CO_3^{2-} e H^+ . Com a presença do carbonato de cálcio há também a formação dos íons de Ca^{2+} com caráter alcalino. Já que o pH é uma expressão da concentração de H^+ no sistema, e houve a produção de íons de hidrogênio, o pH bruscamente caiu e se manteve constante em 6,0, pois a condição de equilíbrio foi atingida.

Em seguida, experimentos foram realizados adicionando cloreto de sódio à solução, pois como foi observado na literatura (Kaasa et. al, 2005), a presença do NaCl no sistema promove um aumento na solubilidade do carbonato de cálcio até 2 mol.kg^{-1} .

A solução aquosa com MEG, carbonato de cálcio e cloreto de sódio foi estudada a três temperaturas (15, 25 e 50°C) e à pressão de 1,03 bar de CO_2 . A faixa de composição completa de MEG foi percorrida, com o CaCO_3 à saturação e variando a concentração molal de NaCl (0,17; 0,51 e $0,91 \text{ mol.kg}^{-1}$). Os resultados observados e encontrados na literatura podem ser observados na Figura 3. A modelagem do sistema foi efetuada com o software OLI e pode observar-se na Figura 3 o comportamento semelhante representado pelo simulador e os dados experimentais.

Os dados da literatura (Kaasa et al., 2005) foram efetuados a 1 bar e, apesar de a concentração de NaCl e a pressão do sistema, não serem exatamente as mesmas do nosso estudo, pode verificar-se uma coerência no comportamento com os dados experimentais, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3: Solubilidade de carbonato de cálcio em função da concentração de MEG em água livre de sal, na presença de NaCl, a 15°C (A), 25°C (B) e 50°C (C) e a 1,03 bar de CO_2 : dados deste trabalho: ★ $0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; ★ $0,51 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; ★ $0,91 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; dados de Kaasa et al. (2005) a 1 bar de CO_2 : + $0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; + $0,50 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; as linhas são do modelo do software OLI: — $0,17 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; — $0,51 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl; — $0,91 \text{ mol.kg}^{-1}$ NaCl.



O MEG apresenta em toda a faixa de composição o efeito “*salting-out*”, relativamente à solubilidade do carbonato de cálcio, esse efeito é visível pela diminuição acentuada da solubilidade do CaCO_3 , com o aumento da composição de MEG no sistema. Por outro lado, a presença de NaCl tem o efeito “*salting-in*” relativamente à solubilidade do sal de carbonato, ou seja, a presença do cloreto de sódio leva a um aumento da solubilidade do CaCO_3 , nesta faixa de concentração. No entanto, na Figura

3 podemos observar o efeito combinado do NaCl e do MEG, e aproximadamente a 60 % m/m de MEG, há uma inversão do comportamento e o efeito passa a ser de “salting-out”.

Conclusões

O conhecimento das quantidades de sal presentes na água produzida e nas correntes da unidade de regeneração do MEG promove informação de interesse fundamental para operação na produção de gás natural. Logo, o processo de regeneração do MEG pode ser otimizado e o conhecimento das quantidades na saturação pode ser determinado de maneira simplificada, permitindo uma estimativa de incrustações nas correntes e equipamentos. O uso da bancada do método sintético dispensa a demanda de amostragem para análise em equipamentos de grande porte, como espectrofotômetro de absorção atômica, reduzindo custo na determinação e permitindo a determinação em campo, ou na plataforma.

Foi desenvolvido um procedimento experimental apropriado para a determinação da solubilidade dos sais presentes na solução, visando estimar possíveis incrustações em sistemas de regeneração de MEG nas plataformas de produção. Além disso, a informação dos teores de sais de carbonatos dissolvidos nas condições de pressão parcial de CO₂ do reservatório é relevante, porém escassa na literatura. O modelo disponível no *software* OLI demonstrou ser adequado para representar o comportamento da solubilidade do CaCO₃ em misturas de aquosas contendo MEG, NaCl e CO₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP.

Referências Bibliográficas

- Bruinsma, D.; Notz, P.; Desens, J.; Sloan, E. (2003). Methanol Losses to the Hydrocarbon Phases in Offshore Pipelines and its Effect on Economics. In S. of P. Engineers (Ed.), *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.
- De Andrade, D. C., De A Maniçoba, N. S., Sant’Ana, R. O., Ferreira, F. A. V., Figueiredo, C. S., Nascimento, J. F., Pereira, L. S., & Chiavone-Filho, O. (2018). Strontium Carbonate Solubility Data in Aqueous Mixtures of Monoethyleneglycol under a Carbon Dioxide Atmosphere. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35(2), 395–402.
- Ferreira, F. A. V., Moura-Neto, M. H., Monteiro, M. F., Silva, D. J., Figueiredo, C. S., Ciambelli, J. R. P., Pereira, L. S., Do Nascimento, J. F., & Chiavone-Filho, O. (2021). Density and electrical conductivity for aqueous mixtures of monoethylene glycol and sodium chloride: Experimental data and data-driven modeling for composition determination. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 66(5), 1914–1928.

Figueiredo, C. S., do Nascimento, J. F., de Sant'ana, R. O., de Andrade, D. C., Procópio, Z. S. D., & Chiavone-Filho, O. (2016). Thermodynamic Studies of Iron Carbonate Solubility in Aqueous Monoethylene Glycol Mixtures and CO₂ Atmosphere. *Applied Mechanics and Materials*, 830, 134–138.

Kaasa, Baard; Sandengen, Kristian; Ostvold, T. (2005). No Title. *Thermodynamic Predictions of Scale Potential, PH and Gas Solubility in Glycol Containing Systems*, 1–13.

Lee, L. L. (1997). A molecular theory of Setchenov's salting-out principle and applications in mixed-solvent electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 131(1–2), 67–82.

Mackay, E. (2003). Predicting in situ sulphate scale deposition and the impact on produced ion concentrations. *Chemical Engineering Research and Design*, 81(3), 326–332.

Masoudi, R., Tohidi, B., Anderson, R., Burgass, R. W., & Yang, J. (2004). Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 219(2), 157–163.

Moura-Neto, M. H., Monteiro, M. F., Pereira, L. S., Nascimento, J. F. Do, & Chiavone-Filho, O. (2023). *Simulation and Analysis of MEG Reclamation and Regeneration Unit in Offshore Natural Gas Plants*.

Sandengen, K. (2006). *Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG Regeneration Plants*. [Doctoral thesis for the degree of philosophiae doctor, Norwegian University of Science and Technology]