

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo de pH e condutividade elétrica em sistemas $H_2O/MEG/SAL$, em unidades de recuperação de monoetilenoglicol (MEG)

AUTORES:

Gilian Chaves Moreira Torres; Camila Senna; Jailton Nascimento; Wilson Grava; Osvaldo Chiavone-Filho; Liana F; Albuquerque.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**ESTUDO DE pH E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM SISTEMAS
H₂O/MEG/SAL, EM UNIDADES DE RECUPERAÇÃO DE
MONOETILENOGLICOL (MEG)**

Abstract

The monoethylene glycol (MEG) is injected in natural gas production wells in order to combine with the free water, altering the thermodynamic conditions for the formation of hydrates. In such systems, in terms of pressure and temperature, may be the formation of hydrates leading to the blockage of fluid lines, pipelines and equipments. The MEG injected must be regenerated in a unit for treatment of MEG. The presence of MEG in aqueous saline solutions causes a decrease in solubility of salts, increasing the occurrence of the incrustation in the equipments. Information of properties as the pH and the conductivity are important for the control of the process, because the data for aqueous systems with MEG are scarce in the literature. Considering this, the present study aimed to determine the behavior of aqueous solutions with MEG and NaCl at different temperatures. The experimental methodology consisted in the development of synthetic solutions with various concentrations of MEG, keeping the concentration of NaCl in 1% and at temperatures ranging from 5 to 90°C. Previous work demonstrated that for the system H₂O+MEG the conductivity results decreases with the concentration of MEG and it increases with the temperature. A conductivity increase was also observed for diluted concentrations of MEG, due to the most pronounced effect of protonation of MEG. For pH measures, it was necessary to develop a calibration procedure due to the fact that this property varies with the solvent media. The pH values decrease as it increases the concentration of MEG, reaching a value practically constant around 40%. In cases where the concentration of ions increased with the addition of NaCl, we observed similar profiles of the curves for the system H₂O + MEG + NaCl, but with lower values of pH.

1. Introdução

Na exploração de gás natural, o fluido oriundo do reservatório é constituído de gás em sua maior parte, além de condensado e pequena quantidade de água. A água combinada com gás, em condições favoráveis de temperatura e pressão, pode levar à formação de hidratos que bloqueiam linhas, dutos e equipamentos, conseqüentemente, interrompendo a produção. Para se evitar este problema são aplicados diferentes métodos. Um deles é a injeção de Monoetilenoglicol (MEG) na cabeça dos poços através de bicos “injetores” durante a extração do gás.

O MEG é um solvente pertencente à família dos glicóis etilênicos capaz de se combinar com a água livre presente no meio, alterando as condições termodinâmicas e evitando a formação dos hidratos. Este solvente apresenta algumas vantagens quando comparado aos demais (metanol, dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG), tais como (a) baixa viscosidade, o que permite um melhor escoamento, (b) facilidade na sua recuperação, pois possui baixa solubilidade em hidrocarbonetos líquidos e (c) baixa toxicidade.

O MEG utilizado no processo deve ser regenerado em uma unidade de tratamento para ser reutilizado. A presença de água de formação, contendo íons, proveniente do reservatório nas unidades de tratamento de MEG, leva à necessidade de equipamentos adicionais na planta. A presença do MEG em soluções aquosas salinas provoca a diminuição da solubilidade dos sais, produzindo a precipitação e formação de depósito ou incrustação nos equipamentos.

Informações de propriedades como pH e condutividade são importantes para o controle do processo, pois os dados para sistemas aquosos com MEG são escassos na literatura. Diante disto, o presente trabalho teve como objetivo, determinar o comportamento das soluções aquosas com MEG e NaCl, em diferentes temperaturas. Com os dados obtidos, pretende-se contribuir com a elaboração do sistema de recuperação do MEG.

2. Metodologia

A metodologia experimental consistiu na elaboração de soluções sintéticas com concentrações de MEG variando de 0 a 100% em massa, mantendo-se uma concentração constante de NaCl em 1%. A temperatura variou de 5 a 90°C. A condutividade foi medida através do condutivímetro DM-32 (Digimed) e seu respectivo eletrodo ($k=1,0$). O pH foi determinado através do pHmetro DM-23 (Digimed) e seu respectivo eletrodo DME-CV1, específico para meio orgânico. A temperatura da solução foi medida pelo termômetro próprio de cada aparelho, previamente calibrado.

Figura 1 apresenta o aparato experimental utilizado na determinação das propriedades de condutividade elétrica e pH.

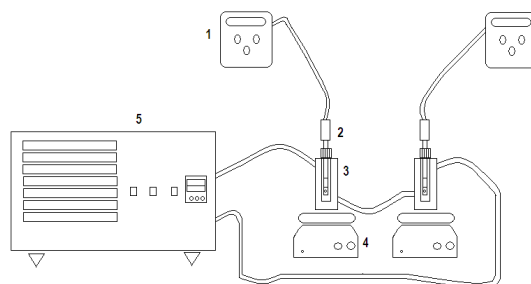


Figura 1. Esquema e ilustração do aparato experimental para determinação dos dados de condutividade e pH: (1) Condutivímetro ou pHmetro com indicação de temperatura; (2) Eletrodo de condutividade ou pH, com sensor de temperatura; (3) Célula de equilíbrio enjaquetada de vidro; (4) Agitador magnético; (5) Banho termostático.

2.1. Sistema H₂O+MEG

A metodologia utilizada para determinação da condutividade elétrica e pH do sistema H₂O + MEG, consistiu na elaboração de soluções sintéticas desse sistema, onde foram preparadas soluções de 0,0; 21,13; 36,09; 59,56; 79,93 e 100% em massa de MEG com água destilada (Senna, 2008). O método gravimétrico foi utilizado para elaboração dessas concentrações, utilizando uma balança com precisão analítica. Depois de pesar as respectivas quantidades de cada constituinte, as soluções sintéticas foram agitadas para homogeneização. Em seguida, as referentes soluções foram colocadas em duas células enjaquetadas interconectadas em um banho termostático, onde as medições de condutividade elétrica e pH foram realizadas, variando a temperatura (5, 10, 25, 40, 70 e 90°C). As soluções nas células foram vedadas ao meio ambiente devido ao caráter higroscópico do MEG e também por causa do CO₂ contido no ar, que ao se difundir no meio influencia nas propriedades da água, alterando sua condutividade e pH. Assim como para o MEG, a água destilada foi armazenada cuidadosamente e suas propriedades de interesse monitoradas. A determinação da umidade do MEG foi realizada através do método titulométrico de Karl-Fischer (Skoog e West, 1992). Os valores resultaram em torno de 0,2% em massa de umidade no MEG.

As medidas de pH em meio solvente requerem um eletrodo específico e também um procedimento de calibração, tendo em vista que o potencial elétrico varia com a concentração de MEG na solução aquosa. Portanto, apesar de todos os experimentos de medição de pH terem sido aferidos para a solução aquosa de referência, conforme procedimento IUPAC (Covington et al., 1985; Buck et al., 2002), foi também aplicado um procedimento de calibração para mistura de solventes, usando o sal tampão de referência – ftalato de hidrogênio potássio (KHPH). As soluções de referência foram preparadas seguindo o procedimento proposto por Sandengen *et al.* (2007). Soluções aquosas de concentrações de MEG com 0,05 molar de KHPH foram preparadas para permitir a desejada calibração ou correção do meio solvente nas medidas de pH, de acordo com a Equação (1).

$$\Delta\text{pH}_{\text{MEG}} = \text{pH}_{\text{ref}} - \text{pH}_{\text{obs}} \quad (1)$$

Onde o termo pH_{ref} é o valor de referência ou o valor de pH real, obtido a partir da curva de calibração, como função da concentração de MEG e temperatura (Sandengen et al., 2007). O termo pH_{obs} é o valor obtido experimentalmente com o sal tampão e o pHmetro a ser corrigido pelo processo de calibração através do termo $\Delta\text{pH}_{\text{MEG}}$. Os valores determinados experimentalmente de pH_{obs} para as soluções aquosas de MEG com 0,05 molar de KHPH foram determinados em toda faixa de concentração e para a faixa de temperatura entre 5 e 90°C.

2.2. Sistema H₂O+MEG+NaCl

Para o sistema H₂O+MEG+NaCl a condutividade elétrica e o pH foram medidos utilizando a mesma metodologia do sistema H₂O+MEG, diferindo na troca do eletrodo do condutivímetro ($k = 1$), pois a escala da medida do sistema H₂O+MEG+NaCl aumentou. Para este sistema foi fixado 1% em massa de NaCl para todas as soluções sintéticas, de forma a garantir a dissolução do mesmo em todas as concentrações de solvente, baseado na solubilidade do sal no MEG. O sal foi submetido à secagem a 120°C em estufa até peso constante para preparação das soluções sintéticas gravimetricamente. O procedimento utilizado para saturar o MEG com o sal foi realizado à 25°C em uma célula com agitador. A temperatura foi elevada a 30 °C (maturação dos cristais) e a parte do solvente saturado foi retirada. A mesma foi levada para secagem em estufa a 120 °C. Assim, pode-se descobrir, através do balanço de massa do sal que secou, a solubilidade do NaCl em MEG. As concentrações definidas para este sistema foram determinadas a 0,0; 18,93; 38,95; 57,51; 78,98 e 98,99 em porcentagem mássica de MEG. Depois de preparadas, as soluções foram agitadas por 5 minutos através de um agitador magnético a fim de facilitar a dissolução do sal. Em seguida, as soluções foram colocadas nas células enjaquetadas para realização das medições de condutividade e pH. Os procedimentos, como tempo de dissolução para preparar as soluções, foram baseados nos experimentos de solubilidade (Chiavone-Filho e Rasmussen, 1993). Não foi necessária a correção do pH por conta do efeito do sal, uma vez que a força iônica se encontrou próximo ao valor de 0,1, i.e., 0,171 molar, conforme recomendada na literatura (Sandengen, 2006).

3. Resultados

3.1. Sistema H₂O+MEG

A figura 1 apresenta os resultados obtidos de calibração (ΔpH_{MEG}) do pHmetro utilizado à 25°C, comparado com a calibração efetuada por Sandengen et al. (2007).

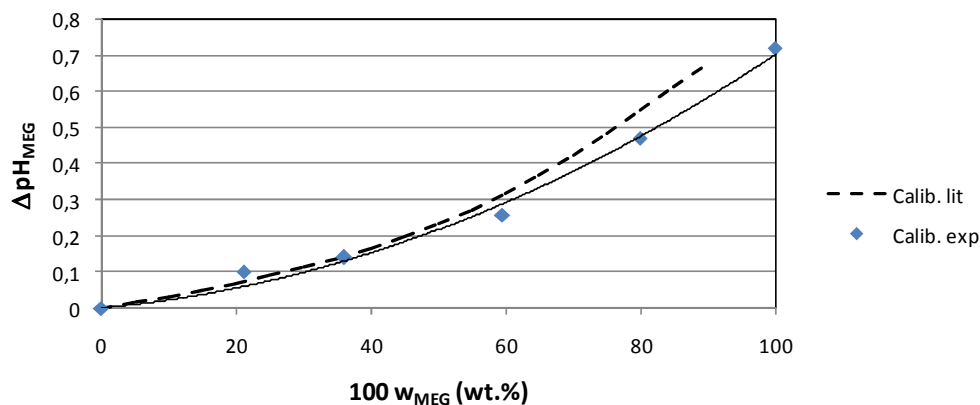


Figura 1. Curva de calibração do pHmetro em função da concentração de MEG em água. Valores da literatura obtidos em Sandengen et al. (2007). Fonte: (Senna *et al.*, 2008).

Observa-se a coerência dos valores experimentais, obtidos com o pHmetro DM-23, específico para solventes orgânicos, com relação à literatura, validando o procedimento de calibração das medidas de pH em misturas de solventes (água+MEG).

A Figura 2 apresenta os valores de condutividade elétrica determinados nas diferentes temperaturas para o sistema H₂O+MEG.

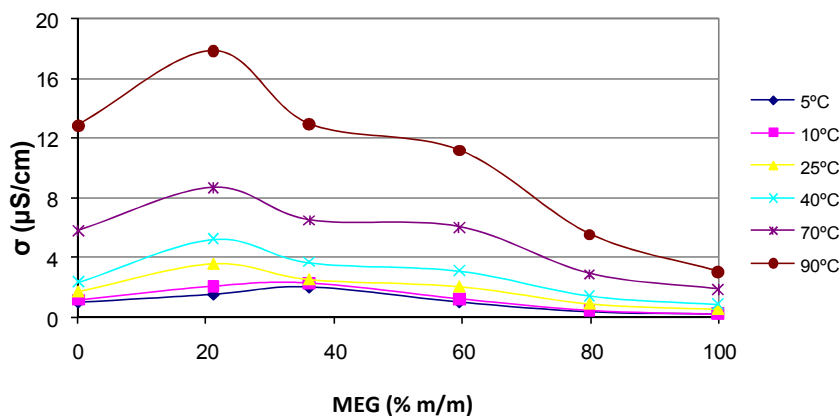


Figura 2. Condutividade elétrica (σ) obtida para o sistema H₂O+MEG nas temperaturas 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C em função da concentração mássica de MEG na mistura de solventes. Fonte: (Senna *et al.*, 2008).

Com relação à concentração de MEG, a condutividade diminui com o aumento da concentração do solvente. Nas concentrações de MEG mais baixas, o efeito de protonação do mesmo é mais acentuado implicando no aumento da condutividade. Porém, devemos ressaltar que para concentrações muito baixas de MEG o componente que está interferindo nestas análises é a água, pois a condutividade do MEG é bastante baixa, predominando assim a condutividade da água.

Com relação à temperatura, a condutividade aumenta com a temperatura à composição constante. Além disso, nas temperaturas mais baixas (5 e 10°C), observa-se um ponto de máximo para a condutividade, próxima da concentração mássica de 40% em MEG. Nas temperaturas acima de 25°C, verifica-se que os pontos de máximo para a condutividade são deslocados para a concentração mássica próxima de 20% em MEG.

3.2 SISTEMA H₂O+MEG+NaCl

Nos casos em que a concentração dos íons aumentou com a adição do NaCl, observou-se perfis similares das curvas para o sistema H₂O+MEG+NaCl, ou seja, o sal diminuiu a influência da água, pois o próprio NaCl, aumentou a condutividade da solução, resultando em mais estabilidade das medidas, conforme os resultados apresentados na Figura 3.

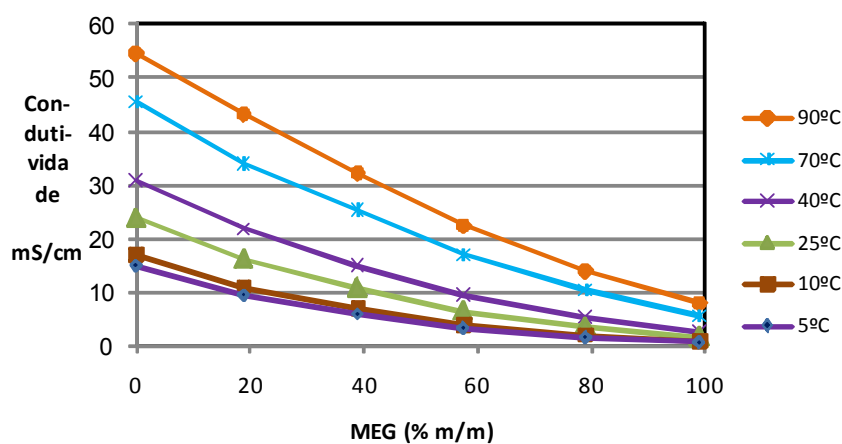


Figura 3. Condutividade elétrica (σ) obtida para o sistema H₂O+MEG+NaCl (1%) nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C; MEG (% m/m) concentração mássica de MEG na mistura de solventes.

É possível observar que a condutividade diminuiu no sistema com o aumento das concentrações de MEG e que a mesma, como esperado, aumentou à medida que aumentou a temperatura, ou seja, o sistema H₂O+MEG+NaCl teve um comportamento similar ao sistema sem sal na relação com a concentração de MEG, porém com maior estabilidade nas medições. Porém, o comportamento do pH com a adição do sal foi diferente do sistema sem sal, conforme apresentado nas Figuras 4 e 5.

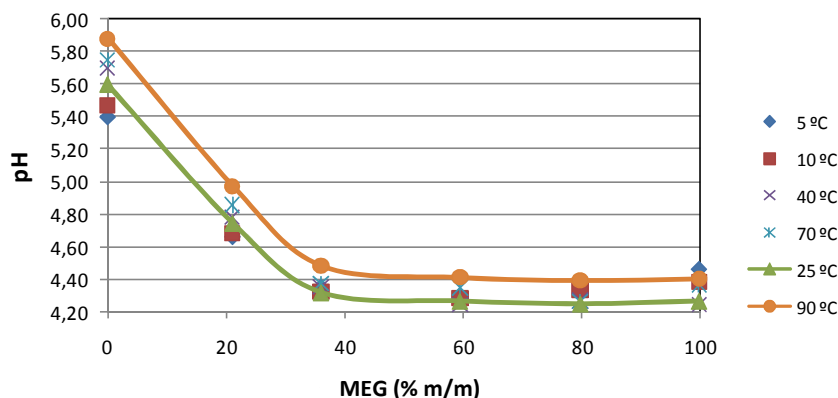


Figura 4. Dados de pH para o sistema H₂O+MEG nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C em função da concentração mássica de MEG na mistura de solventes. Fonte: (Senna *et al.*, 2008).

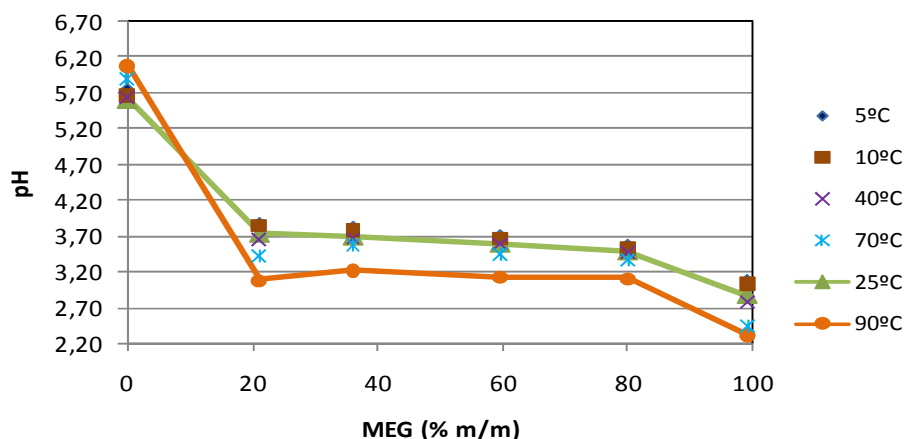


Figura 5. Dados de pH para o sistema H_2O +MEG+sal nas temperaturas de 5, 10, 25, 40, 70 e 90°C em função da concentração mássica de MEG na mistura de solventes.

Com a dosagem de sal, a redução de pH foi maior com a adição de MEG e, praticamente, se manteve constante até 80% MEG, reduzindo ainda mais na solução sem água, ou seja, MEG. Isso ocorre porque o sódio dissociado no meio tende a reagir com os ânions provenientes do ácido carbônico e do MEG ionizados, permitindo uma maior concentração hidrogeniônica na solução.

O efeito da temperatura também pode ser observado e, assim como para a condutividade, o pH aumenta com a temperatura. Todas as determinações de valores de pH foram realizadas em duplicatas e são reportadas às médias desses valores. O desvio padrão de pH das seis isotermas para o sistema H_2O +MEG+sal foi de 0,01, resultando em uma reprodutibilidade bastante satisfatória.

A correção do efeito do sal sobre as medidas de pH não foi necessária para o valor de força iônica de 0,171 (1% de NaCl), conforme recomendado na literatura (Sandengen, 2006).

4. Conclusões

A adição de sal ao sistema H_2O +MEG, estabilizou as medidas de pH e condutividade, gerando resultados com comportamentos similares em todas as concentrações de MEG e temperatura estudados.

O sistema H_2O +MEG+NaCl reproduziu, de forma mais aproximada, as condições reais encontradas no campo, quando comparado ao sistema H_2O +MEG. Dessa forma os resultados obtidos neste estudo serão importantes para contribuir na descrição do comportamento do sistema de recuperação do MEG.

O efeito do sal nas medidas de pH nas soluções aquosas de MEG foi determinado e tende a formar ácidos fortes, conforme os reduzidos valores de pH observados.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH/ANP 14 da UFRN, ao CENPES/PETROBRAS ao CNPq e a CAPES.

6. Referências Bibliográficas

- BUCK, R. P.; RONDININI, S.; COVINGTON, A. K.; BAUCKE, F. G. K.; BRETT, C. M. A.; CAMÕES, M. F.; MILTON, M. J. T.; MUSSINI, T.; NAUMANN, R.; PRATT, K. W.; SPITZER, P.; WILSON, G. S., *Measurement of pH Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002)* Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, pp. 2169–2200 (2002).
- CHIAVONE-FILHO, O.; RASMUSSEN, P., *Solubilities of Salts in Mixed Solvents*. J. Chem. Eng. Data, 38, 367-369, 1993.
- COVINGTON, A.K.; BATES, R.G.; DURST, R.A. *Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology*, Pure Appl. Chem., 57, 531-542, 1985.
- MUSSINI, P. R.; MUSSINI, T.; RONDININI, S. *Reference Value Standards and Primary Standards for pH Measurements in D2O And Aqueous-Organic Solvent Mixtures: New Accessions And Assessments*, Pure and Appl. Chem., Vol. 69, No. 5, pp. 1007-1014 (1997).
- OLIVEIRA, H. N. M. *Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica*. Tese de doutorado. PPGEQ/DEQ, UFRN, Natal, 2003.
- SANDENG, 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.
- SANDENG, K.; KAASA, B. *Estimation of monoethylene glycol (MEG) content in water + MEG + NaCl + NaHCO₃*. J. Chem. Eng. Data, v. 51, p. 443-447, 2006.
- SANDENG, K.; KAASA, B.; ØSTVOLD, T. *pH Measurements in Monoethylene Glycol (MEG) + Water Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 46, 4734-4739 (2007)
- SENNA, C.; CARRIJO, D.; NASCIMENTO, J.; GRAVA, W.; LEMOS, A. A.; ANDRADE, W. V.; CHIAVONE-FILHO, O., AMORIM, J. A. *Estudo de pH e condutividade elétrica em sistemas H₂O/MEG/sal, em unidades de recuperação de monoetilenoglicol (MEG), no processamento de gás natural*. Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro: 2008. 6p.
- SKOOG, D. A WEST, D. M. *Principles of Instrumental Analysis*, 4th Ed., Saunders College Publishing, USA, 1992.
- TSIERKEZOS, N. G.; MOLINOU, I. E. *Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K*. J. Chem. Eng. Data, v. 43, p. 989-993, 1998.
- VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5º edição. Rio de Janeiro: LTC editora, p. 283-452, 2000.