



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

OBTENÇÃO DE LÍQUIDO DESSECANTE UTILIZANDO MICROEMULSÃO PARA ABSORÇÃO DE HIDRATO PRESENTE NO GÁS NATURAL

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega*, Lindijane Audynne Targino da Silva, Afonso Avelino Dantas Neto, Eduardo Lins de Barros Neto e Tereza Neuma de Castro Dantas.

*Bolsista MSC PRH-14/PPGEQ.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Av.
Sen. Salgado Filho - Campus Universitário. CEP 59.072-970 - Natal/RN - Brasil, *e-mail:
dine@eq.ufm.br.

Resumo – O presente trabalho visa a remoção da água que associada ao gás natural é considerada contaminante, pois a sua combinação com hidrocarbonetos leves e alguns parâmetros tais como, alta pressão e baixa temperatura, propiciam a formação de sólidos cristalinos chamados de hidratos de gás natural. Estes prejudicam o funcionamento de plantas de tratamento gás natural, principalmente quando elas utilizam o processo de turbo-expander, que tem como objetivo condensar as frações pesadas e separar metano e etano, utilizando o efeito Joule-Thompson. Dentre os processos utilizados na transferência de massa para desidratação do gás, a absorção foi escolhida com o intuito de utilizar um líquido dessecante formado por tensoativo, solvente apolar e água, visto que a indústria de gás necessita de alternativas para desidratação e também por ser um assunto pouco estudado no que diz respeito a sistemas microemulsionados como líquido dessecante.

Palavras-Chave: absorção, água, gás natural, microemulsão

Abstract – The purpose of this work is water removal that associated to the natural gas is considered pollutant, because combination with light hydrocarbons and some parameters as, high pressure and low temperature, propitiate the formation crystalline solids called natural gas hydrates. These harm the operation of natural gas treatment plants, mainly when they use turbo-expander process, when the objective is condense the heavy fractions and separate methane and ethane, using Joule-Thompson effect. Among the processes used in mass transfer for gas dehydration, the absorption process was chosen for use a drying liquid formed by surfactant, apolar solvent and water, because the gas industry needs of alternatives for dehydration and also the issue is little studied in relation to systems microemulsionados as liquid desiccant.

Keywords: absorption, water, natural gas, microemulsion

1. Introdução

A água presente no gás natural é um contaminante crítico, pois a combinação de hidrocarboneto e água gera a formação de hidratos e estes compostos bloqueiam linhas, válvulas e equipamentos. O gás produzido na Bacia Potiguar apresenta em sua composição água com concentração elevada (4000 ppm) e para sua remoção a Unidade de Tratamento de Gás de Guamaré utiliza o processo de adsorção com peneira molecular. A água deve ser removida a fim de evitar a formação de hidratos especificamente no processo turbo-expander, que tem por finalidade condensar as frações pesadas e separar metano e etano, utilizando o efeito Joule-Thompson. Neste processo o gás é expandido isentropicamente provocando redução de temperatura e pressão, provocando a formação, não desejada, de hidrato. Visto que o rendimento das colunas de adsorção é baixo, gerando gás na jusante com traços de água, provocando paradas operacionais na UPGN II, estamos propondo em laboratório o início de uma nova rota para eliminação da água através da absorção com líquido dessecante a base de tensoativo e óleo, de maneira que a água do gás natural seja somada a esta mistura e assim forme a microemulsão.

Os tensoativos são moléculas anfifílicas as quais tem a característica de possuírem solubilidade diferente quando presente em meio aquoso. Formada por um grupo estrutural com afinidade por componente apolar, chamado de grupo hidrofóbico, ligado a outro que tem grande afinidade por componente polar chamado de grupo hidrofílico. Estes grupos se comportam de maneira distinta. Usados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (Pelizzetti; Pramauro, 1985). Os tensoativos, em princípio, modificam as propriedades de um sistema, gás-água-óleo, e diminui a atração entre cristais de hidrato de gás (Sonin; Palermo; Lubek, 1997).

O cotensoativo é uma molécula não-iônica, associada ao tensoativo iônico e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo possui uma grande parte polar.

As microemulsões são misturas termodinamicamente estáveis, transparentes e geralmente compostas de quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar. Winsor (1948) em seus estudos descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões que em equilíbrio apresenta três configurações dependendo da composição, temperatura e salinidade, chamadas de Win I, II e III. Win IV, para um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase única. As microemulsões são utilizadas como meio absorvente, e podem prover uma rota útil para aumentar a velocidade de absorção por causa da alta solubilidade que a fase dispersa pode exibir para o soluto (Mehra; Sharma, 1986).

2. Metodologia

2.1. Seleção do tensoativo

O tensoativo é o constituinte mais importante no processo de absorção proposto neste trabalho, pois diminui a tensão interfacial e juntamente com a fase polar e apolar forma a microemulsão, que neste estudo corresponde ao líquido dessecante. O uso do tensoativo não-iônico descarta a adição do cotensoativo (álcool), pois sua presença interfere na análise de água via fase líquida, devido o radical OH.

2.2. Teste de miscibilidade frente à fase apolar

Foram avaliados dois tensoativos não-iônicos. A primeira etapa para seleção do tensoativo foi feita através de testes de miscibilidade frente à fase apolar, a temperatura ambiente, a fim de verificar se os tensoativos sem a presença ou com uma quantidade mínima de cotensoativo se solubilizam na fase apolar. Os testes qualitativos de miscibilidade foram feitos através de titulação volumétrica do tensoativo na fase apolar. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) foi determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação.

2.3. Determinação das regiões de microemulsão

Determinou-se a região de microemulsão através de diagramas de fases e o método para construção destes diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas (Ramos, 1996). Para construção do diagrama partiu-se de várias proporções no binário tensoativo e fase apolar (ou cotensoativo/tensoativo e fase apolar) de forma a obter a curva A, representada na Figura 1a, e cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições Win IV+sólido Win IV Win II Win III Win I apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor. As quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos (Figura 1b).

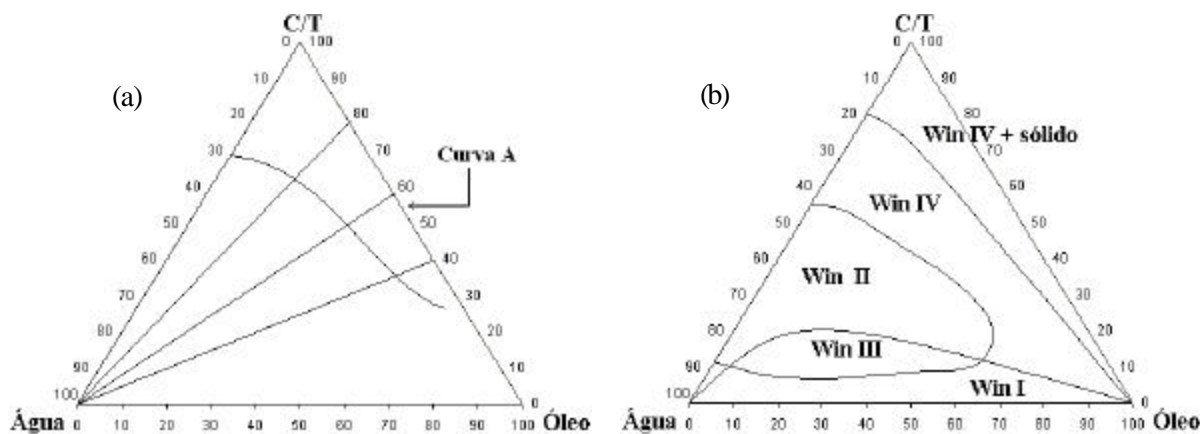


Figura 1. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase, genérico com as regiões de Winsor.

2.4. Absorção da água presente no gás

Os experimentos de absorção serão realizados em coluna de vidro com leito fixo e empacotado com anéis de Raschig. A distribuição do gás será realizada através de filtro com placa porosa. A coluna dispõe de quatro pontos de amostragem que podem ser da fase líquida e/ou fase gasosa. O experimento consiste em fazer fluir gás úmido pelo leito recheado mergulhado no líquido dessecante (fase apolar e tensoativo) a fim de absorver a água presente no gás, com o intuito de capturar a água formando micelas inversas de acordo com o mecanismo ilustrado na Figura 2.

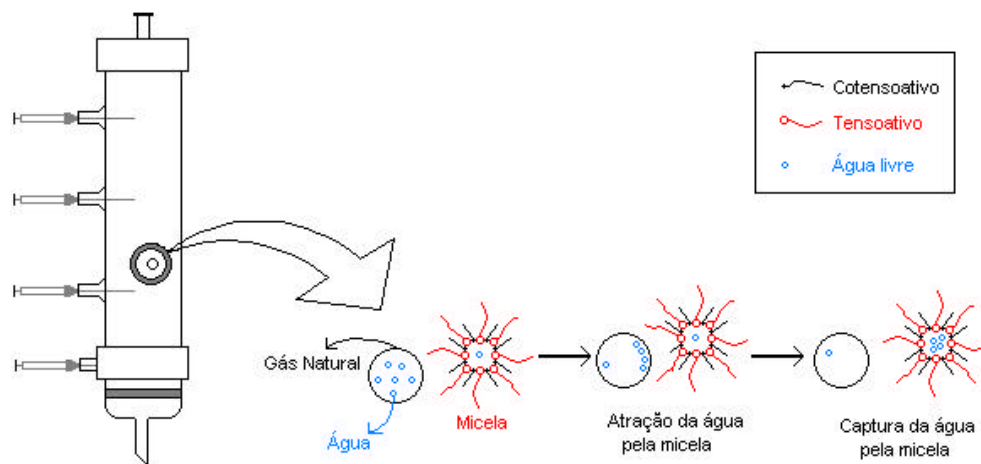


Figura 2. Mecanismo de transferência de água presente no gás para o interior das micelas.

2.5. Análise da umidade

As análises de água via fase líquida serão realizadas, através do método de Karl Fischer com o equipamento da Micronal Mettler DL38. Já as amostras via fase gasosa serão realizadas pelo método eletrolítico através do analisador de umidade Water Boy 2 da Meeco.

3. Resultados

A realização deste estudo objetiva desenvolver um líquido dessecante através de estudo em sistemas microemulsionados, através da construção de diagramas ternários ou pseudo-ternários utilizando tensoativos não-iônicos, cotensoativos, uma fase água e uma fase óleo. O líquido dessecante obtido será utilizado em ensaios de absorção com coluna recheada. O alvo é encontrar um sistema em que a região de microemulsão seja rica na fase apolar, pois quanto mais afastada da região polar maior será a capacidade de absorção da água presente na fase gasosa. Diante de 21 diagramas construídos, os melhores resultados são mostrados nas de Figuras 3 a 5.

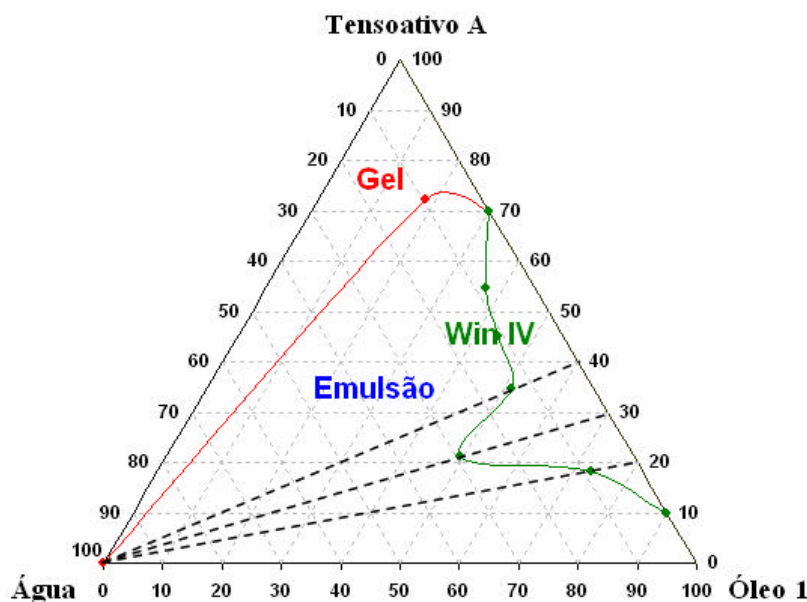


Figura 3. Diagrama ternário para o sistema água, óleo 1 e tensoativo A.

O sistema representado na Figura 3 não apresenta cotensoativo, isto é, foi utilizado o ternário água, óleo e tensoativo não-iônico. Neste sistema foi obtida uma região de microemulsão voltada para a fase apolar (óleo) o que satisfaz plenamente as análises que serão efetuadas tanto na fase gasosa e líquida. No binário tensoativo/óleo o ponto corresponde a 30% de tensoativo e 70% de óleo, apresenta maior capacidade de absorção (regra da alavanca) de água quando comparado os demais razões.

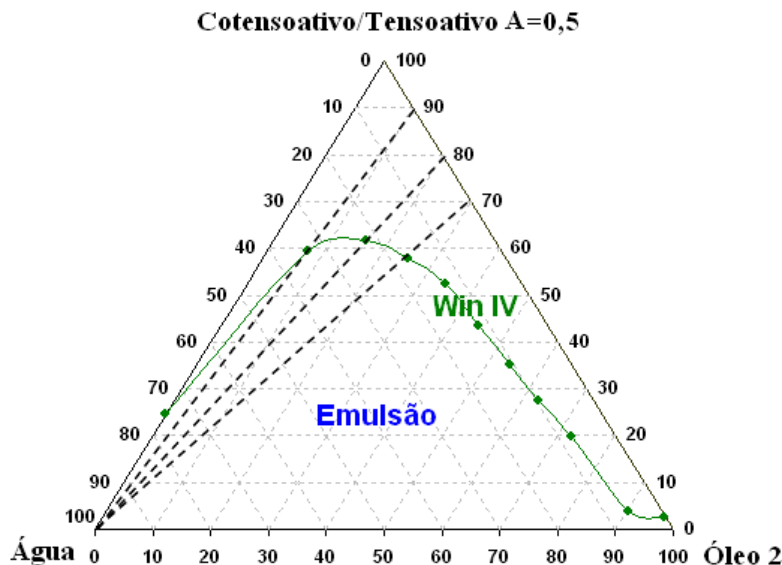


Figura 4. Diagrama ternário para o sistema água, óleo 2 e cotensoativo/tensoativo A com razão de 0,5.

A Figura 4 mostra o sistema utilizando o cotensoativo na razão de 0,5 de matéria ativa, isto é, cotensoativo/tensoativo, acrescido ainda da água e óleo. Como podemos verificar a região de microemulsão encontra-se também voltada para a fase apolar. A maior absorção situa-se na região de formação de Win IV entre os pontos de 90% a 70% de tensoativo, tornando este sistema mais dispendioso em relação ao primeiro, pois a quantidade de tensoativo a ser utilizada é maior. Por ser o cotensoativo um álcool de cadeia longa a sua miscibilidade com fase água tende a mascarar os resultados de análise na fase líquida, o que nos obriga a realizar as análises apenas pela fase gasosa através deste sistema.

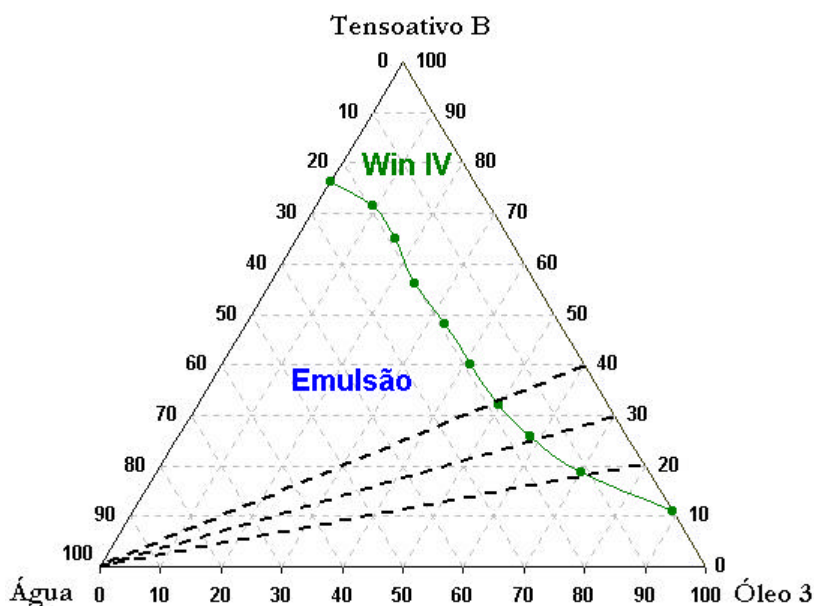


Figura 5. Diagrama ternário para o sistema água, óleo 3 e tensoativo B.

O terceiro sistema estudado, Figura 5, foi realizado sem a presença de cotensoativo. Podemos verificar que a região de formação de microemulsão apresenta-se quase na totalidade no binário tensoativo/óleo o que nos leva a utilizar como líquido dessecante os pontos de menor concentração de tensoativo, isto é, pontos a partir de 20% de tensoativo.

4. Conclusão

Diante dos diagramas construídos, para análise de água via fase líquida pode-se usar os diagramas referentes às Figuras 3 e 5, pois os mesmos não têm cotensoativo e que as regiões de microemulsão estão voltadas para a fase apolar. Caso seja possível a análise por via gasosa, o diagrama referente à Figura 4 pode ser usado, pois possui região de microemulsão voltada para a fase apolar e a concentração de cotensoativo é baixa. Diante dos três diagramas podemos verificar que o diagrama referente à Figura 3 será o primeiro a ser utilizado como líquido dessecante, pois a região de microemulsão com menor concentração de tensoativo é maior, proporcionando assim menor custo principalmente pelo óleo 1 que é obtido nas próprias plantas de petróleo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos – PRH-14 da Agência Nacional do Petróleo, ao CTPETRO, pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ e ao Centro de Tecnologias do Gás - CTGAS pela infra-estrutura disponibilizada para realização deste trabalho.

6. Referências

- MEHRA, A.; SHARMA, M. M. Absorption with Reaction in Microemulsions: Absorption of Olefins. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, p. 2455-2456, 1986.
- PELIZZETTI, E; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. *Analytica Chimica Acta*. v.169, p.1-29, 1985.
- RAMOS, A. C. S. *Extração de Tungstênio utilizando microemulsões*. 1996. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Academy Science*. v. 92, p. 366, 1961.

SONIN, A. A.; PALERMO, T.; LUBEK, A. Effect of a dispersive surfactant additive on wetting and crystallization in a system: water-oil-metal substrate. Application to gas hydrates. *Chemical Engineering Journal*. v. 69, n.2, p.93-98, 1997.

WINSOR, P.A.. Hidrotopy, Solubilization and Related Emulsification Processes IX. *Transactions of the Faraday Society*, 1948.