

A UTILIZAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL COMO AGENTE INIBIDOR DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

João Henrique Bernardo Amaral Filho¹

Francisco Façanha²

Láís Dantas da Mata³

Alexandre Patrick de Leão Craig⁴

Carol Sardenha⁵

Ana Paula Silva Conceição de Santana⁶



ISSN IMPRESSO 1980-1777

ISSN ELETRÔNICO 2316-3135

RESUMO

Os hidratos são compostos obtidos pela combinação física entre moléculas de água líquida com outras moléculas pequenas de hidrocarbonetos e/ou contaminantes formando um sólido semelhante ao gelo, mas com estrutura molecular diferente. Estes compostos, de estrutura cristalina, crescem bloqueando linhas, válvulas e equipamentos ocasionando perda de produtividade durante a exploração de petróleo e gás. Para atenuar esse problema, é comum o uso de inibidores, como por exemplo, o monoetilenoglicol (MEG) devido a sua baixa pressão de vapor e total solubilidade em água. O MEG injetado nos poços retorna para a plataforma em uma mistura água+MEG+gás natural e quantidades variáveis de diversos tipos de sais dissolvidos.

PALAVRAS-CHAVE

Petróleo. Termodinâmica. Hidrato de Gás. Monoetilenoglicol.

ABSTRACT

Hydrates are compounds obtained by combining physical between water molecules with other small molecules liquid hydrocarbon and / or contaminants forming a solid similar to ice, but with a different molecular structure. These compounds, crystal structure, grow blocking lines, valves and equipment causing productivity loss during the exploration of oil and gas. To mitigate this problem, it is common to use inhibitors such as, for example, monoethylene glycol (MEG) due to its low vapor pressure and complete solubility in water. MEG injected into wells returns to the platform in a mixture water + MEG in natural gas and varying amounts of different types of dissolved salts.

KEYWORDS

Oil. Thermodynamics. Gas Hydrates. MEG.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente empresas do setor de petróleo vêm atuando no sentido de aumentar a exploração e produção de óleo e gás, dessa forma estão sendo desenvolvidos diversos projetos relacionados à exploração e produção de gás natural em campos *offshore*. Em alguns sistemas, o fluido oriundo do reservatório (gás, óleo e água) é coletado diretamente para a plataforma onde é realizado o processamento da produção. A água em baixa temperatura e alta pressão congela formando uma estrutura cristalina que “encapsula” pequenas moléculas de hidrocarbonetos leves formando o hidrato (HEIDARYAN ET AL., 2010).

O hidrato é um composto de aspecto similar ao do gelo formado quando pequenas moléculas (entre 0,35 a 0,9nm) de hidrocarbonetos são combinadas com a água a baixas temperaturas e altas pressões. O tipo de ligação intermolecular dos hidratos é semelhante ao do gelo comum, mas o arranjo geométrico produz cavidades que cercam os gases originalmente em solução na água. Apesar da ausência de ligações químicas entre hospedeiro (água) e hóspede (gases leves), a estrutura estável do clatrato permite que este não entre em fusão até temperaturas bem acima de 0°C desde que a pressão predominante e a concentração dos gases sejam suficientemente altas, diferentemente do gelo (POVOLERI, 2007).

Uma prática da indústria de petróleo, visando evitar a formação destes hidratos durante a etapa de escoamento da mistura fluida dos poços até a plataforma, é a injeção de inibidores de formação de hidratos na cabeça dos poços em quantidades, variando de acordo com as condições de temperatura e pressão do poço. Por conseguinte, é necessário estabelecer o efeito de uma combinação de sais e inibidores termodinâmicos sobre equilíbrios de hidrato de gás (CHAPOY ET AL., 2012).

Dentre os inibidores de formação de hidratos, o monoetilenoglicol (MEG) é bastante utilizado devido a sua baixa pressão de vapor e total solubilidade em água. O MEG injetado nos poços retorna para a plataforma em uma mistura água+MEG+gás natural. Esta mistura é separada em duas correntes: uma contendo majoritariamente gás natural que é desidratado, purificado e fracionado; e outra contendo a mistura água+MEG e quantidades variáveis de diversos tipos de sais dissolvidos, principalmente cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de cálcio. Esta corrente necessita ser tratada, objetivando a recuperação do MEG para re-injeção nos poços.

2 HIDRATOS DE GÁS

A formação de hidratos, na indústria de petróleo, está diretamente associada à presença de água “livre” no sistema. Por água livre devemos compreender água passível de sofrer uma mudança de estado de agregação, de acordo com as condições de pressão e temperatura reinantes no sistema (ROSSI, 1990).

De acordo com Carrol (2003), no início da exploração *offshore* este problema não era detectado em função das baixas pressões das plantas e sistemas de exportação. Com a expansão da exploração em campos cada vez mais profundos, as pressões aumentaram e surgiram bloqueios nos dutos provocados por substâncias com aparência de gelo, que ocorrem em temperaturas acima da cristalização do gelo.

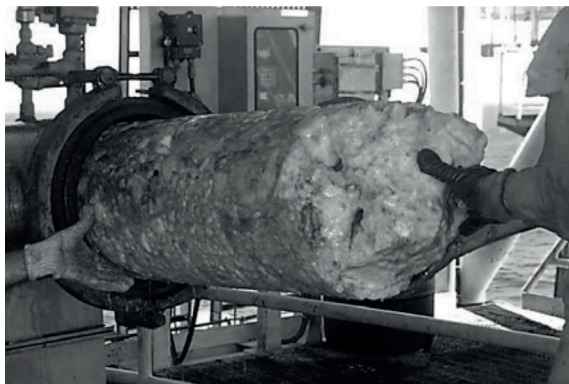
Os hidratos de gás ou clatratos são substâncias cristalinas de aspecto semelhante ao do gelo, formados quando pequenas moléculas orgânicas (geralmente gases entre 0,35 a 0,9nm) são combinadas com água a baixas temperaturas e altas pressões, condições tipicamente encontradas em águas profundas e ultraprofundas (KLAUDA; SANDLER, 2000).

Conforme Masoudi e outros autores (2004) apesar do clatrato ter propriedade semelhante ao do gelo, eles diferem na medida em que pode se formar a temperaturas bem acima do ponto de congelamento da água, sob certas condições pressão. São estruturas não-estequiométricas, ou seja, sua composição não é constante e o preenchimento das cavidades nos hidratos depende da composição do gás tanto quanto da temperatura e da pressão do sistema (BALLARD; SLOAN, 2002).

A formação de hidratos pode causar problemas tais como: (i) entupimento das *choke lines* e das *kill lines* (tubulações de acesso secundário ao poço); (ii) obstrução do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do *Blowout Preventer* (BOP – sistema de segurança e controle de cabeça de poço); (iii) prisão da coluna de perfuração devido à formação de hidratos no *riser* (equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma), em frente ao BOP ou no revestimento; (iv) dificuldade na abertura e no fechamento das gavetas do BOP (SANTOS, 2006).

As situações acima implicam perda de produtividade, maior consumo energético, danos em equipamentos, perda de propriedades reológicas dos fluidos e comprometimento da segurança das atividades (FIGURA 1). Além disso, muitas vezes é necessário interromper completamente as operações de perfuração para remoção de hidratos (HERZHAFT; DALMAZZONE, 2001; HALLIDAY ET AL., 1998).

Figura 1 – Plugue de hidrato sendo removido de dentro de uma tubulação



Fonte: Hydrates (2013).

Devido à possibilidade de que hidratos sejam formados a temperaturas consideravelmente superiores a do ponto de congelamento da água, torna-se interessante determinar mais precisamente as condições de temperatura e de pressão nas quais ocorre ou não a formação de hidratos (BAPTISTA ET AL., 2006; ENGLEZOS ET AL., 1987).

Os cristais de hidrato são formados geralmente por gases metano, etano e sua mistura. As propriedades das estruturas de hidratos de gás natural foram bem descritas por Makagon (1981), Berec e Balla-achs (1983). Os métodos computacionais para a estimativa do equilíbrio termodinâmico para a formação de hidratos foram iniciados por Van der Waals e Platteuw (1959). O entendimento da cinética de formação de hidratos e de sua dissociação é muito importante para a indústria petrolífera (ENGLEZOS ET AL., 1987).

Os mecanismos de inibição de formação de hidratos são classificados em cinético e termodinâmico. A utilização de inibidores termodinâmicos como diferentes tipos de glicóis e sais é prática comum na formulação de fluidos. No entanto, problemas como corrosão, precipitação de sais, ajuste de densidade e toxidez são verificados com o uso de tais aditivos. A utilização de inibidores cinéticos tem por objetivo diminuir a quantidade de inibidores termodinâmicos e seus inconvenientes. Entre os mais utilizados estão a poli (vinil – pirrolidona) e a poli (vinil – caprolactana) (KVAMME ET AL., 2005; AL-ADEL ET AL., 2008). Tais inibidores têm suas potencialidades melhoradas quando utilizados em conjunto com aditivos que têm características surfactantes, também chamados de anti-aglomerantes (KELLAND ET AL., 2006).

3 A UTILIZAÇÃO DO INIBIDOR TERMODINÂMICO – MONOETILENOGLICOL

Inibidores de formação de hidratos são substâncias solúveis em água, geralmente sais ou álcoois. Essas substâncias têm por objetivo diminuir a quantidade de água livre do sistema, dificultando assim a formação do retículo cristalino. Seu princípio básico reside na redução da temperatura de formação dos hidratos pela mudança do potencial químico da água. Entre as vantagens podemos destacar: (i) a redução da temperatura de formação dos hidratos; (ii) a existência de simuladores que preveem o efeito dos inibidores na curva de formação; (iii) em quantidade suficiente são capazes de prevenir hidratos na maioria das condições; (iv) alguns inibem tanto a fase líquida quanto a vapor, o que é importante em reinício da operação.

No entanto, como desvantagens apresentam: (i) necessidade de grandes quantidades; (ii) grande capacidade de armazenamento e bombeamento, o que aumenta os custos; (iii) possibilidade de incompatibilidade entre inibidores e outros químicos injetados, como inibidores de corrosão e parafina; (iv) tendência à precipitação de sais da água produzida.

Os inibidores termodinâmicos são geralmente sais inorgânicos (NaCl, cloreto de cálcio (CaCl₂), cloreto de potássio (KCl)), álcoois (metanol) e glicóis que têm por objetivo principal reduzir a atividade da água, quantidade de água livre na mistura, diminuir a temperatura de equilíbrio necessária para a formação de hidratos e com isso deslocar a curva de equilíbrio de fases, desfavorecendo a formação de hidratos (LAFOND ET AL., 2012).

O monoetilenoglicol, HOCH₂CH₂OH, é uma importante matéria-prima com inúmeras pesquisas e aplicações industriais. É um solvente utilizado em sínteses orgânicas e em estudos eletroquímicos (KAN ET AL., 2010). É higroscópico e absorve duas vezes o seu peso em água, possui baixa pressão de vapor e total solubilidade em água. É também um dos crioprotetores mais utilizados em motores de combustão interna e em muitas outras aplicações de transferência de calor. Algumas de suas propriedades físico-químicas são exibidas a seguir.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do MEG

pH	6,5 - 7,5 (25°C).
Ponto de ebulição	198°C
Ponto de fusão	-15,6°C
Pressão de vapor	7,9 a 8,0 Pa (20°C)
Densidade	1115 kg/m ³ (20°C)
Viscosidade	20,9 mPa.s (20°C)
Índice de refração	1,43 – 1,44

Fonte: Kan e outros autores (2010).

Na indústria do petróleo, o MEG é usado como inibidor de hidrato de gás (FOSBOL ET AL., 2009; FLATEN ET AL., 2009). Uma maneira de controlar a formação de hidrato de gás na produção é injetar fluidos anticongelante, tais como metanol, etanol, etilenoglicol, etrietenoglicol nos poços ou dutos (KAN ET AL., 2010; MASOUDI ET AL., 2004).

MASOUDI e outros autores (2004) estimaram algumas propriedades físicas (ponto de congelamento, ponto de ebulição, solubilidade de sais), utilizando a metodologia de Cottrell (1919) e Chiavone-Filho e outros autores (1993) e determinaram as condições de dissociação do hidrato para diferentes concentrações de MEG nos sistemas H₂O/NaCl/metano (CH₄)/KCl.

O modelo termodinâmico desenvolvido para prever os equilíbrios sólido-líquido-vapor (ESLV) foi baseado na equação de estado PTV (VALDERRAMA, 1990). Os sais foram considerados como pseudo-componentes e a fase do hidrato foi modelada usando a teoria de Van der Waals e de Platteeuw (VAN DER WAALS; PLATTEEUW, 1959). Os resultados obtidos mostraram que a solubilidade do NaCl e do KCl foi reduzida com o aumento da concentração de MEG, embora houvesse um aumento na solubilidade do NaCl em temperaturas mais altas. O modelo termodinâmico foi capaz de prever o ESLV para os sistemas na presença do MEG em diferentes pressões, temperaturas e concentrações do inibidor.

Folas e outros autores (2005) realizaram estudos de equilíbrio líquido – vapor, equilíbrio líquido – líquido e equilíbrio sólido – líquido para o sistema água/metanol/etanol/propanol/2-propanol/1-butanol/1-pentanol/1-octanol/MEG e hidrocarbonetos alifáticos. Foram testadas várias regras de combinação, identificando aquelas que fornecem o melhor resultado para cada caso. No entanto, o artigo não apresenta resultados de ELV para os sistemas, envolvendo glicóis. Os resultados apresentados mostram que existe uma quantidade grande de variações no modelo da CPA, cada uma apropriada, um determinado tipo de sistema ou processo a ser modelado.

Sandengen e Kaasa (2006) apresentaram um estudo sobre a densidade e a condutividade em misturas de MEG/H₂O/NaCl/bicarbonato de sódio (NaHCO₃) com concentrações de MEG variando de 0 a 100% em massa e em temperaturas entre 20 e 25°C. Foi proposta uma correlação empírica para a densidade e a condutividade em misturas contendo MEG + água + sal. Esta correlação foi utilizada para prever a concentração do MEG e o índice de sal com base na densidade e na condutividade da solução. Foram observados que tanto o sal dissolvido quanto o MEG aumentaram a densidade do sistema. A condutividade aumentou com a concentração de sal dissolvido, entretanto um aumento na concentração do MEG reduziu a condutividade do sistema.

Jou e outros autores (2006) apresentaram dados sobre a solubilidade do etano em etilenoglicol na faixa de temperatura de 298 a 398 K e com pressões de até 20 MPa. Os autores observaram a coexistência de três fases a 298,15 K e 4,21 MPa: uma fase gás, uma fase líquida rica em etano e uma fase líquida rica em glicol. Os resultados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson (PR) e Kritchévski-Ilinskaya e os parâmetros de interação foram obtidos para o sistema.

Folas e outros autores (2007) estimaram dados de solubilidade do CH_4 em MEG e de MEG na fase gasosa para os sistemas binário MEG/ CH_4 e ternário MEG/ $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ a baixas temperaturas (0 a 323,45 K) e pressões elevadas (0 a 400 bar), utilizando uma célula de equilíbrio de alta pressão. Estes parâmetros foram usados para prever dados de equilíbrio líquido – vapor (ELV) no sistema ternário MEG/ $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ por meio das equações de estado *Cubic Plus Association* (CPA) e Soave Redlich Kwong (SRK), utilizando as regras de mistura de Huron e Vidal (1979).

Esse método de obtenção de regras de mistura é usado para equações de estado a partir de modelos de energia livre de Gibbs em excesso. Os autores concluíram que as equações de estado CPA e SRK/HV apresentaram um desempenho semelhante, embora a equação CPA apresentasse melhor resultado uma vez que utilizou um número menor de parâmetros de interação.

3.1 IMPORTANCIA DA UTILIZAÇÃO DE INIBIDORES

Agentes inibidores da formação de hidratos de gás, tem seu uso tido como fundamental na indústria petrolífera *offshore* que são os ambientes mais propícios (com baixas temperaturas e altas pressões e presença de água livre) para a formação de hidratos, hidratos estes que podem causar a obstrução de dutos, linhas, válvulas, podendo parar a produção para desobstrução dessas neste trabalho tivemos como foco inibidores termodinâmicos, mais especificamente o monoetilenoglicol que por ser totalmente solúvel em água e apresentar uma baixa pressão de vapor é um dos inibidores mais utilizados na indústria do petróleo.

Hoje em dia a exploração de campos petrolíferos marítimos é muito mais intensa do que em campos terrestres pois só um poço marítimo é capaz de produzir mais de 10 vezes, que poços terrestres. Isso também vale para o investimento em quanto o poço *onshore* a depender de sua profundidade e tipo de poço pode custar em média 300 mil dólares, enquanto que o um poço *offshore* além de demandar muito mais trabalho e esforços pode custar até 200 milhões de dólares além de que um dano em um poço marítimo pode causar danos muitas vezes imensos e irreversíveis a natureza, por isso é muito importante o uso dos agentes inibidores da formação de hidratos afim de evitar desastres ambientais e danos que podem interromper a produção, assim causando um prejuízo enorme para a empresa.

4 CONCLUSÃO

Com base no que foi discutido acima podemos afirmar que o uso de agentes inibidores da formação de hidratos é indispensável na indústria do petróleo, a fim de evitar problemas, tais como desastres ambientais devido a danos no sistema de produção submarino e a interrupção da produção, causando prejuízo à empresa detentora da área de produção. Mas que, também, é um tema que tem que ser bastante estudado devido a sua complexidade por seu uso ser feito em grande quantidade, e existir um grande problema na sua regeneração que um assunto que precisa ser bastante estudado, pois ainda é um dos grandes problemas na utilização do Monoetileno glicol como agente inibidor da formação de hidratos.

5 REFERÊNCIAS

- AL-ADEL, S.; DICK, J. A. G.; EL-GHAFARI, R.; SERVIO, P. The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrate growth kinetics. **Fluid Phase Equilibria**, 267, 2008. p.92-98.
- BALLARD, A. L.; SOLAN, E. D. The next generation of hydrates prediction i: hydrates standard states and incorporation of spectroscopy. **Fluid Phase Equilibria**, 194, 2002. p.371-383.
- BAPTISTA, J. M. M.; ROSSI, L. F. S.; MORALES, R. E. M. Formação de hidratos em sistemas de produção de gás natural. **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química** - COBEQ, Rio de Janeiro, 2006.
- CARROLL, J. J. **Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers**, USA: Gulf Professional Publishing, 2003.
- CHAPOY, A. *et al.* Clathrate hydrate equilibria in mixed monoethylene glycol and electrolyte aqueous solutions. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.48, 2012. p.7-12.
- CHIAVONE-FILHO, O.; PROUST, P.; RASMUSSEN, P., Vapor-liquid equilibria of glycol ether + water systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.38, 1993. p.128-131.
- COTTRELL, F. G. Détermination des points d'ébullition des solutions. **Journal American Chemical Society**, v.41, 1919. p.721-729.
- ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, K.; DHOLABHAI, D.; BISHNOI, P.R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science*, v.42, n.11, 1987. p.2659-2666.

FLATEN, E. M.; SEIERSTEN, M.; ANDREASSEN, J. P. Induction time studies of calcium carbonate in ethylene glycol and water. **Chemical Engineering Research and Design**, v.88, 2010. p.1659-1668.

FOLAS, G. K. *et al.* Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to cross-associating systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, 2005. p.3823-3833.

FOLAS, G. K. *et al.* High-pressure vapor-liquid equilibria of systems containing ethylene glycol, water and methane Experimental measurements and modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v.251, 2007. p.52-58.

FOSBOL, P. L.; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. Modeling of the mixed solvent electrolyte system CO₂-Na₂CO₃-NaHCO₃-monoethylene glycol-water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.48, 2009. p.4565-4578.

HALLIDAY, W.; CLAPPER, D. K.; SMALLING, M. **New gas hydrate drilling inhibitors for deepwater drilling fluids**, IADC/SPE 39316, IADC/SPE Drilling Conference Held in Dallas, Texas, 1998.

HERZHAFT, B.; DALMAZZONE, C. **Gas hydrate formation in drilling mud characterized with DSC technique**, Annual Technical Conference and Exhibition Held in New Orleans, Louisiana, 2001.

HEIDARYAN, E.; SALARABADI, A.; MOGHADASI, J.; DOORBASH, A. A new high performance gas hydrate inhibitor. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v.19, 2010. p.323-326,

HIDRATOS. **Formação de hidratos**. Disponível em: <<http://www.mms.gov.br/projectcategories/hydrates.htm>>. Acesso em: out. 2013.

JOU, F. Y.; SCHMIDT, K. A. G.; MATHER, A. E. Vapor-liquid equilibrium in the system ethane + ethylene glycol. **Fluid Phase Equilibria**, v.240, 2006. p.220-223.

KAN, A. T.; LU, H.; TOMSON, M. B. Effects of monoethylene glycol on carbon dioxide partitioning in gas/moethylene glycol/water/salt mixed systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.49, 2010. p.5884-5890.

KELLAND, M. A. *et al.* Studies on some alkylamide surfactant gas hydrate antiagglomerants. **Chemical Engineering Science**, v.61, 2006. P.4290-4298.

KLAUDA, J. B.; SANDLER, S. I. A fugacity model for gas hydrate phase equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.39, 2000. p.3377-3386.

KVAMME, B.; KUZNETSOVA, T.; AASOLDSEN, K. Molecular dynamics simulations for selection of kinetic hydrate inhibitors. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 23, 2005. p.524-536.

LAFOND, P. G. *et al.* Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.48, 2012. p.1-6.

MASOUDI, R. *et al.* Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v.219, 2004. p.157-163.

POVOLERI, F. B. **Modelagem e simulação da formação de hidratos de metano: um estudo do equilíbrio termodinâmico sólido-líquido-vapor**. 2007. Dissertação (Mestrado) – IPRJ/UERJ, Rio de Janeiro, 2007.

ROSSI, L. S. F. **Formação de hidratos em sistemas de gás natural**. 1990. Dissertação (Mestrado) – FEM/UNICAMP, Campinas-SP, 1990.

SANTOS, O. L. A. Segurança de poço em lâminas de água ultraprofundas. I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, **Anais**. Domingos Martins-ES, 2006.

SANDENGEN, K.; KAASA, B., Estimation of monoethylene glycol (MEG) content in water + MEG+ NaCl+NaHCO₃ solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.51, 2006. p.443-447.

VALDERRAMA, J. O. A generalized patel-teja equation for polar and nonpolar fluids and their mixtures. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.23, n.1, 1990. p.87-91.

VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. Clathrate solutions. **Advances in Chemical Physic**, v.2, 1959. p.2-57.

Data do recebimento: 2 de novembro de 2015

Data da avaliação: 3 de novembro de 2015

Data de aceite: 5 de novembro de 2015

-
1. Graduando em Engenharia de Petróleo – Universidade Tiradentes, Aracaju-SE. E-mail: joao_sube0@hotmail.com
 2. Graduando em Engenharia de Petróleo – Universidade Tiradentes, Aracaju-SE. E-mail: junior_facanha92@hotmail.com
 3. Graduanda em Engenharia de Petróleo – Universidade Tiradentes, Aracaju-SE. E-mail: laisinha_danttas@hotmail.com
 4. Graduando em Engenharia de Petróleo – Universidade Tiradentes, Aracaju-SE. E-mail: xandre.patrick@gmail.com
 5. Graduanda em Engenharia de Petróleo – Universidade Tiradentes, Aracaju-SE. E-mail: xandre.patrick@gmail.com
 6. Graduanda em Engenharia de Petróleo – Universidade Tiradentes, Aracaju-SE. E-mail: anapaulasc@yahoo.com.br