

AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS COM CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE PREDOMINÂNCIA ¹

Mabelle Biancardi Oliveira²
Alexandre Furtado Ferreira²
Flávio Ferreira²

Resumo

O hidrato causa obstrução, transtornos operacionais e prejuízos na indústria petrolífera. Por esse motivo o presente trabalho tem por objetivo realizar um estudo termodinâmico do processo de formação de hidratos em linhas de transporte de gás natural, fazendo o equacionamento do equilíbrio de fases entre a fase sólida e a fase gasosa. O equilíbrio é resolvido quando o potencial químico da fase hidrato se iguala ao potencial químico da fase água. O cálculo é feito numericamente, onde o algoritmo calcula as pressões e temperaturas de dissociações dos hidratos e o tipo de estrutura cristalina formada. Sendo possível a construção de diagramas de predominância para vários tipos de gases formadores de hidratos. O desempenho do método é satisfatório na descrição do comportamento dos sistemas de hidrocarbonetos. Os resultados foram comparados com resultados experimentais apresentados na literatura e com resultados de outros modelos, apresentando uma boa concordância, sendo uma ferramenta importante no projeto de processos.

Palavras-chave: Hidratos; Equilíbrio de fase; Termodinâmica.

THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE GAS HYDRATE FORMATION WITH CONSTRUCTION OF THE PREDOMINANCE DIAGRAMS

Abstract

The hydrate cause operational blockage, problems and damages in the petroliferous industry. For this reason the present paper carries though a thermodynamic study of the hydrates formation process in pipes of natural gas transport, by the equation of phase's equilibrium between the solid and the gas. The solutions of the equations are numerical. The algorithm in the present paper also calculates the pressure and temperatures of dissolution of hydrates and the type of formed crystalline structure. The results in the present paper had been compared with experimental results found in literature and with results of other models, showing a good agreement.

Key words: Hydrates; Equilibrium of phase; Thermodynamic

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ mabelle@metal.eeimvr.uff.br www.eeimvr.uff.br

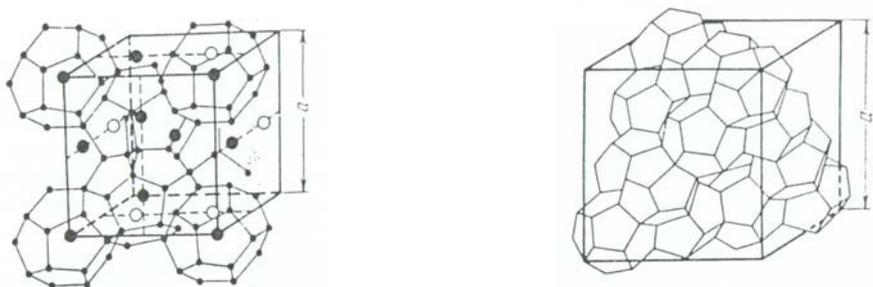
1 INTRODUÇÃO

Os hidratos de gás ou simplesmente hidratos, são compostos cristalinos, semelhantes ao gelo. Composto no qual, dois ou mais componentes são associados sem ligação química ordinária através de um completo encapsulamento de um tipo de molécula em uma estrutura de outra molécula,⁽¹⁾ ou simplesmente, como composto molecular em que moléculas de um tipo estão incluídas nos vazios de uma rede formada por moléculas de outro tipo.⁽²⁾

A formação dos hidratos nas tubulações de petróleo, causa prejuízos para a indústria petrolífera, pois há uma queda na produtividade quando a linha de produção se encontra obstruída, juntamente com gastos elevados em operações com limpezas dos equipamentos e tubulações.

Há várias linhas de pesquisa definidas associadas aos hidratos, como a formação natural,⁽³⁾ estrutura molecular,⁽⁴⁾ propriedades físicas e químicas,⁽⁵⁾ aditivos que impeçam a sua formação,⁽⁶⁾ nucleação e crescimento⁽⁷⁾ e cinética de dissolução.⁽⁸⁾

Os hidratos cristalizam em dois tipos de estruturas, chamadas estruturas I e estruturas II⁽⁹⁾ e mais recentemente se descobriu dois tipos de estruturas novas, que ainda estão sendo estudadas.⁽¹⁰⁾ O tipo de cristalização depende da molécula encapsulada. Moléculas pequenas cristalizam na estrutura I e moléculas grandes na estrutura II. A unidade celular da estrutura I e II é ilustrada na Figura 1, onde a molécula hidratada está dentro das cavidades formadas pelas pontes de hidrogênio da água. Os números e tamanhos das cavidades são diferentes para as duas estruturas, mas em ambas, as moléculas de água estão coordenadas tetrahedricamente como no gelo, segundo Freitas.⁽⁴⁾



(a) Hidratos de estrutura I

(b) Hidratos de estrutura II

Figura 1. Estruturas comuns de formação dos hidratos⁽⁴⁾

Em 1959 van der Waals e Platteeuw⁽¹¹⁾ modelaram a formação dos hidratos segundo a adsorção de Langmuir para representar as propriedades termodinâmicas dos compostos de inclusão. Em 1972, Parrish e Prausnitz⁽¹²⁾ basearam-se no modelo de van der Waals e Platteeuw⁽¹¹⁾ para prever as pressões de dissociação de vários hidratos gasosos através de um procedimento computacional, apresentando bons resultados somente para alguns casos.

Este trabalho é voltado ao estudo das propriedades termodinâmicas dos hidratos de gás, baseado no equilíbrio entre as fases, possibilitando a construção de diagramas de fase para os gases formadores de hidrato.

2 MATERIAL E METÓDOS

2.1 Desenvolvimento do Modelo

Para se determinar que tipo de estrutura cristalina será formada e a pressão de dissociação do hidrato, é feito o equilíbrio dos potenciais químicos da água na fase α , que pode ser da fase líquida ou da fase sólida, com o potencial químico da água na fase hidrato (μ_w^H), isto é:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (1)$$

O potencial químico representa a tendência de uma substância mudar de fase. Desta forma podemos calcular cada termo da equação 1 para uma determinada pressão e temperatura para que a igualdade seja satisfeita.

O potencial químico da água na fase α (μ_w^α) é dado conforme a equação 2 a seguir:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) \quad (2)$$

E segundo van der Waals e Platteeuw⁽¹¹⁾ o potencial químico da água na fase hidrato (μ_w^H) é dado pela equação 3.

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (3)$$

Onde θ_{ki} é fornecido pela equação a seguir:

$$\theta_{ki} = \frac{C_{ki} f_{ki}}{\left(1 + \sum_j C_{ji} f_j \right)} \quad (4)$$

Logo a igualdade dos potenciais químicos pode ser escrita pela equação 5.

$$\mu_w^0 + RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (5)$$

Rearranjando a equação 5, tem-se:

$$\mu_w^\beta - \mu_w^0 = RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (6)$$

Dividindo a equação 6 por RT e aplicando-se a equação de Gibbs-Duhem do lado esquerdo da equação tem-se:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_0}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (7)$$

Onde $\Delta\mu_0, \Delta H_0, \Delta V_0$ são os valores das diferenças do potencial químico, entalpia molar e volume molar respectivamente entre a água no retículo cristalino “vazio” e um estado de agregação puro (líquido ou sólido) à temperatura de 273,15K. ΔC_p é a capacidade calorífica, f_w^α é a fugacidade da água na fase α , f_w^0 é a fugacidade da água em um estado de agregação puro, ν_i é o número de cavidades do tipo i por molécula de água no retículo cristalino, θ_{ki} é a probabilidade de um elemento i vir a ser ocluído em uma cavidade k , \bar{T} é a temperatura média entre a temperatura T e a temperatura de referência da água T_0 e R é a constante dos gases.

O problema do equilíbrio é resolvido quando a equação 7 é satisfeita, por ser uma equação implícita na pressão usou-se um método iterativo para calcular a pressão de dissociação em equilíbrio com uma dada temperatura. O cálculo numérico utilizado foi o método da bissecção.⁽¹³⁾

2.2 Cálculo da Fugacidade

O cálculo da fugacidade do gás na mistura gasosa é feito pela equação a seguir:

$$F_i = y_i \phi_i P \quad (8)$$

Onde y_i é a fração dos gases presentes na formação dos hidratos, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade e P a pressão de dissociação. Para o cálculo do coeficiente de fugacidade utiliza-se a relação P-V-T de Peng – Robinson:⁽¹⁴⁾

$$P_R = \frac{a(T)}{\underline{v}(\underline{v}-b) + b(\underline{v}-b)} \quad (9)$$

Para uma maior facilidade para implementação computacional a equação 9 é utilizada em sua forma cúbica, sendo apresentada pela equação a seguir:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (10)$$

Onde:

O fator de compressibilidade Z é calculado algebricamente e os parâmetros “A” e “B” são calculados segundo as equações abaixo:

$$A = \frac{aP}{RT^2} \quad (11)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (12)$$

Como o presente trabalho utiliza a relação de Peng – Robinson⁽¹⁴⁾ os parâmetros “a” e “b” são calculados de forma distinta pelas equações:

$$a_i(T) = a c_i(T_{ci}) \alpha(T_{ri}, \omega_i) \quad (13)$$

$$a c_i(T) = 0,45724 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (14)$$

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0,5}) \quad (15)$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (16)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (17)$$

$$b = \sum_i^N y_i b_i \quad (18)$$

De posse de todos os dados é possível obter o coeficiente de fugacidade para cada componente existente na formação dos hidratos de gás, conforme a equação:

$$\phi_i = \exp \left(- \ln(Z - B) + (Z - 1)B'_i - \frac{A}{2^{1,5} B} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} - 1)B} \right) \right) \quad (19)$$

Sendo A'_i e B'_i definidos pelas equações a seguir:

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2 a_i \sum_i^N y_i (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (20)$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b} \quad (21)$$

Podendo assim calcular a fugacidade para cada componente i da mistura, portanto as fugacidades dos elementos da mistura gasosa são obtidas pela equação 22.

$$F_i = y_i P \exp \left(- \ln(Z - B) + (Z - 1)B'_i - \frac{A}{2^{1,5} B} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} - 1)B} \right) \right) \quad (22)$$

2.3 Cálculo da Constante de Langmuir

Para o cálculo do potencial químico da água na fase hidrato é necessário obter a constante de Langmuir do gás formador de hidrato, para isso utiliza-se a equação proposta por Munck:⁽¹⁵⁾

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} \right) \quad (23)$$

Sendo C_{ki} a constante de adsorção de Langmuir e “ A_{ki} e B_{ki} ” são as constante ajustada empiricamente para cada componente gasoso. De posse das constantes de Langmuir e das fugacidades, pode-se obter o valor das probabilidades de oclusão dos compostos gasosos em qualquer temperatura e pressão, calculada pela equação 4.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi possível obter a pressão de dissociação de equilíbrio em cada temperatura e composição da mistura gasosa da solução da igualdade dos potenciais químicos da água na fase α e na fase hidrato (H), indicando a formação e o tipo de estrutura formada para cada composição. O equacionamento utilizado por esse trabalho foi o de Peng – Robinson, sendo então os resultados comparados com resultados experimentais e com resultados obtidos de outros métodos.^(15,16)

Na Figura 2 está apresentado o diagrama de predominância para o metano simulado por este estudo e dados experimentais encontrados na literatura.⁽¹⁶⁾ A curva representa o resultado calculado por este trabalho e os pontos os dados experimentais.⁽¹⁶⁾ A estrutura formada para este caso é a estrutura I, pelo fato dessa molécula ser pequena. Nota-se uma boa concordância com os resultados experimentais.

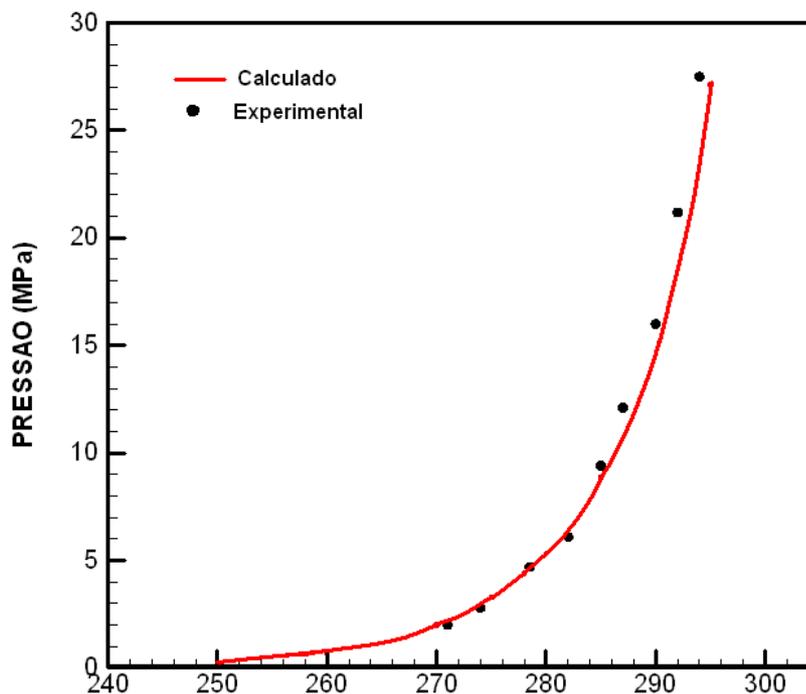


Figura 2. Gráfico de formação do hidrato para o gás metano

Na Figura 3 observa-se as condições de formação de hidratos para uma mistura de metano com etano, com composição de 94,6% e 5,4% respectivamente. Também para este caso foi comparado com resultados experimentais retirados da literatura,⁽¹⁵⁾ obtendo bons resultados.

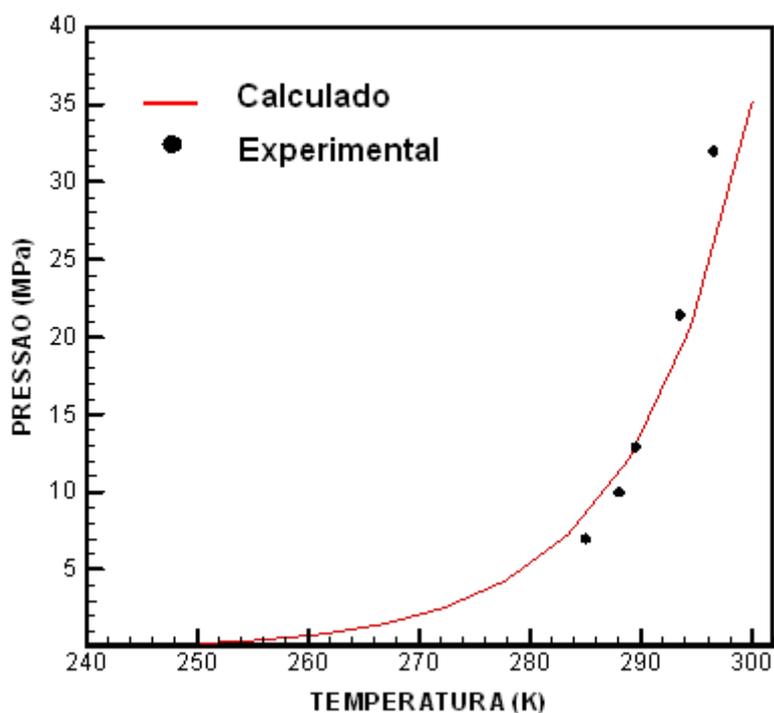


Figura 3. Gráfico de formação do hidrato para o gás metano e etano

Analisando-se as curvas, nota-se que tanto para gases simples como para misturas houve uma boa concordância entre o modelo teórico e os dados experimentais.

4 CONCLUSÕES

O modelo termodinâmico estatístico já vem sendo aplicado há problemas das indústrias petrolíferas, obtendo uma satisfatória concordância com os dados apresentados na literatura, indicando que o equilíbrio entre as fases representa adequadamente o fenômeno.

Nota-se que para todos os gráficos há formação de hidratos de gás em torno de 300 K, sendo um fator preocupante para a indústria de petróleo, pois a temperatura de operação para a sua extração em laminais d'águas profundas são inferiores a 280 K. No entanto, a medida que se aumenta a temperatura, a pressão de dissociação do hidrato cresce exponencialmente, podendo um pequeno aumento na temperatura de trabalho diminuir a possibilidade de formação de hidratos de gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem a **CAPES** por incentivar e fomentar o desenvolvimento científico e tecnológico nacional.

REFERÊNCIAS

- 1 POWELL, H. M. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds. **Journal of the chemical society**, v. 61, p. , 1948.
- 2 FERREIRA, A. B. H. Novo Aurélio século XXI, 3ª Edição, Nova Fronteira, RJ, Brasil.
- 3 LERCHE, I., BAGIROV, E. Guide to gas hydrate stability in various geological settings **Marine and Petroleum Geology**, v. 15, p. 427, 1998.
- 4 DE FREITAS, A M. V. Estudo da formação de hidratos de gás. **Dissertação de Mestrado**, UFRJ, Brasil, 1990.
- 5 EDMONDS, B., MOORWOOD, R. A. S., SZCZEPANSKI, A. Unified for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asphaltenes, hydrates and scales **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, p. 481 – 489, 1999.
- 6 UCHIDA, T., IKEDA, I. Y., TAKEYA, S., EBINUMA, T., NAGAO, J., NARITA, H. CO₂ hydrate film formation at the boundary between CO₂ and water: effects of temperature, pressure and additives on the formation rate **Journal of Crystal Growth**, v.237-239, p. 383-387, 2002.
- 7 BISHNOI, P.R., NATARAJAN, V., Formation and Decomposition of Gas Hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v.117, p. 168-177, 1996.
- 8 KELKAR, S. K., SEIM, M. S., SLOAN, E. D. Hydrate dissociation rates in pipelines. **Fluid Phase Equilibria**, v. 150-151, p. 371 – 382, 1998.
- 9 ROSSI, L. F. dos S. Formação de hidratos em sistemas de gás natural. **Dissertação de Mestrado**, Unicamp, Brasil, 1990
- 10 BISHNOI, P. R., CLARKE, M. A. Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 4715-4724, 2001.
- 11 van der walls, J. H., PLATTEEUW, J. C. Clathrate solutions. **Advanced Chemical Physics**, v. 2, n. 1, p. 1 – 57, 1959.
- 12 PARRISH, W. R., PRAUSNITZ, J. M. Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 26, 1972.
- 13 RUGGIERO, M. A. G., LOPES, V. L. R. **Cálculo numérico – Aspectos teóricos e computacionais** São Paulo: Pearson Makron books, 1996. cap.2, p. 27-101.
- 14 PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 59, 1976.
- 15 MUNCK, J., SKJOLD – JORGENSEN, S., RASMUSSEN, P. Computation of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 2661 – 2672, 1988.
- 16 JOHN, V. T., PARADOPOULOS, K. D., HOLDER, G. D. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. **A. I. Ch. E. J.**, v. 31, p. 252, 1985.