

MODELAMENTO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM DUTOS DE PETRÓLEO PELO MÉTODO “PHASE FIELD”¹

Mabelle Biancardi Oliveira²
José Adilson de Castro²
Alexandre José da Silva²
Alexandre Furtado Ferreira²

Resumo

A formação de hidratos envolve um mecanismo de nucleação na parede da tubulação e o crescimento é devido ao desequilíbrio local e das condições de interface. O modelo “phase field” mostra-se adequado para simular fenômenos com tais características. Este trabalho objetiva-se estudar a cinética de formação dos hidratos em condições semelhantes àsquelas encontradas em dutos de petróleo utilizando um modelo baseado em equações de transporte. O modelamento matemático consiste na solução simultânea das equações de energia e de fase, que foram resolvidas de forma acoplada através do método de volumes finitos. Para a determinação da cinética de formação do hidrato, deve-se determinar a mobilidade da interface, que reproduza a morfologia e a velocidade local de avanço da interface. Baseando-se em resultados experimentais, foram, então, ajustados os parâmetros do modelo “phase field” para as condições de formação do hidrato em um ensaio controlado. Foi realizado estudo da influencia dos parâmetros pressão e temperatura na taxa de formação do hidrato. Os resultados de morfologia e cinética de formação do hidrato foram comparados com resultados experimentais apresentando boa concordância. Parâmetros tais como super-resfriamento e pressão mostraram-se decisivos na velocidade de avanço da interface.

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

MODELING OF THE HYDRATES FORMATION KINETICS IN PETROLEUM PIPES BY PHASE FIELD METHOD

Abstract

Kinetics of hydrates formation is constituted in a nucleation mechanism on the piping wall and the growth is due to local unbalance and interface conditions. The phase field model shows good accuracy to simulate phenomenon with these characteristics. The objective of this work is to study the kinetics of hydrates formation reproducing the conditions of the petroleum piping. This phase field model is based on transport equations. Mathematical modeling consists in the simultaneous solution of the phase and energy equations. These equations were solved by coupled form using finite volume method. The determination of the kinetics of hydrates formation requires interface mobility determination that reproduces its morphology and local advance velocity. Based on experimental results, the parameters of phase field pattern were adjusted to the conditions of a hydrate formation controlled test. A study of the pressure and temperature influence on the hydrate formation rate was realized too. Results of morphology and kinetics of hydrate formation shows good agreement to experimental results. Over-cooling and pressure were very important parameters on the interface advance velocity.

Key words: Hydrates; Phase equilibrium.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

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, definido como composto no qual, dois ou mais componentes são associados sem ligação química ordinária através de um completo encapsulamento de um tipo de molécula dentro de uma estrutura adequada formada por outra molécula,⁽¹⁾ ou simplesmente, como composto molecular em que moléculas de um tipo estão incluídas nos buracos de uma rede formada por moléculas de outro tipo.⁽²⁾

A partir da década de 30, com o desenvolvimento da indústria de petróleo nos EUA, o estudo da formação de hidrato tomou grande impulso quando Hammerschmidt⁽³⁾ verificou que os problemas de entupimentos de gasodutos nos meses de inverno, eram causados por hidratos e não por gelo como se pensava então.

Existem várias possibilidades e uso de hidratos, como fonte de energia, dessalinização da água do mar, armazenamento de gás natural, aumento de pressão sem uso de compressores e enriquecimento das frações leves do gás natural. Por enquanto estas utilizações não são economicamente viáveis, sendo algumas realizadas em pequenas escalas. O uso de hidratos se torna interessante se considerarmos que as reservas de gás natural sob a forma de hidrato sejam da ordem de 10^{14} m³, ou seja, cerca de 200 vezes maior que a produção anual de gás dos EUA.⁽⁴⁾

Atualmente, interessam-se muito mais pelos problemas que os hidratos podem causar, do que em eventuais aplicações destes, onde a indústria do petróleo é a que tem sido mais afetada pelo problema.

No Brasil, devido às condições climáticas favoráveis, este problema só passou a se tornar relevante à medida que se começou a extrair petróleo em lâminas d'água cada vez mais profundas⁽⁴⁾ onde se encontram condições de pressão elevada e baixas temperaturas, tornando o hidrato um assunto cada vez mais importante.

O hidrato uma vez formado pode obstruir gasodutos, equipamentos de processamento de gás natural, linhas de surgência de poços e os poços em perfuração.

Este trabalho é voltado ao estudo da cinética de formação dos hidratos em instalações petrolíferas, que causam grandes prejuízos e transtornos operacionais, permitindo a otimização de projetos e procedimentos operacionais na indústria do petróleo, que envolvam formação de hidratos.

2 MATERIAL E METÓDOS

O método do Campo de Fase é relativamente novo, pois surgiu na década de 80 e ficou conhecido como uma ferramenta para se descrever a evolução de interfaces complexas. O modelo é especialmente eficiente devido às equações de estado ser resolvidas sem a necessidade da determinação direta da interface.

O método não inclui o tipo de nucleação (heterogênea e homogênea), admite-se que um núcleo estável é adicionado previamente ao sistema e dependendo das condições do sistema o núcleo poderá se desenvolver.

O modelo matemático consiste na solução simultânea das equações de energia e da equação de fase (ϕ). Todas as equações foram resolvidas numericamente pelo método dos volumes finitos.

No processo do Campo de Fases, o estado de todo o sistema (núcleo sólido, meio líquido e interface) é representado por um único parâmetro, conhecido como variável do campo de fase (ϕ). A evolução do núcleo solidificado com o tempo é proporcional à variação de um funcional de energia livre com relação à variável ϕ , a equação (1) a seguir foi reformulada por Wheeler⁽⁵⁾ a partir da equação proposta por Cahn.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_{(\theta)} \left[\varepsilon_{(\theta)}^2 \nabla^2 \phi - h'(\phi) \frac{\Delta H}{T_m} (T - T_m) - Wg'(\phi) \right] \quad (1)$$

Na equação de transporte de energia que é mostrada na equação 2.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T + \frac{\Delta H}{C_p} h'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2)$$

h' e g' = são as derivadas da equação 3 e 4 respectivamente em relação a ϕ , conforme Wheeler.⁽⁶⁾

$$h(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (3)$$

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (4)$$

Os parâmetros $M(\theta)$ e $\varepsilon(\theta)$ são determinados pela equação 5 e 6, de forma similar proposta por Wheeler.⁽⁵⁾

$$M_{(\theta)} = M_0 (1 + \delta_m \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (5)$$

$$\varepsilon_{(\theta)} = \varepsilon_0 (1 + \delta_\varepsilon \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (6)$$

O valor de j controla o número de pontas dos hidratos, os quais irão viabilizar o crescimento do núcleo solidificado. A constante θ_0 é a orientação da interface com a máxima anisotropia.

Os parâmetros M_0 e ε_0 são determinados pelas equações 7 e 8

$$M_0 = \frac{T_m \mu^k}{2,73 \Delta H \lambda} \quad (7)$$

$$\varepsilon_0 = \sqrt{2,73 \lambda \sigma} \quad (8)$$

A temperatura de formação do hidrato é determinada pelo diagrama de fase do gás natural.

À equação da energia (2) foi adicionado o termo fonte, o qual representa o calor latente, liberado durante o processo de solidificação em torno da interface. Portanto a equação de fase (1) foi acoplada à equação da energia (2), através do termo fonte.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros de caracterização dos hidratos foram determinados experimentalmente,⁽⁷⁻⁹⁾ exceto o coeficiente cinético interfacial (μ^k) que foi ajustado de forma a obter a melhor representação do avanço da interface ao longo do tempo comparados aos avaliados no experimento.⁽¹⁰⁾ Estudos prévios indicaram que a cinética de formação para o hidrato de metano e etano é similar,^(11,12) conseqüentemente para tais, o coeficiente cinético interfacial será o mesmo. É esperado que o coeficiente cinético varie conforme a estrutura básica do hidrato, entretanto até o presente momento não existem estudos conclusivos que demonstrem claramente tal efeito. Portanto, neste trabalho, não foi investigado esta possibilidade já que não se dispunha de resultados experimentais para a cinética de formação de hidratos naturais com estruturas básicas diferentes. O ajuste do coeficiente cinético foi justamente o objetivo do presente trabalho e constitui o parâmetro a determinar com as simulações, uma vez que sua determinação experimental é de difícil realização, pois o fenômeno da formação do hidrato não pode ser isolado dos outros fenômenos que ocorrem concomitantemente na interface hidrato/líquido. Desta forma, os fenômenos relacionados à transformação de fase, que estão embutidos no modelo do campo de fase, podem ser usados de forma inversa no sentido de determinar parâmetros que no geral reproduzem a cinética de crescimento do hidrato.

Os experimentos utilizados para validação e determinação do coeficiente cinético foram conduzidos em um banho isotérmico de forma a reproduzir condições de pressão e temperatura constantes.⁽¹⁰⁾ No modelo, esta condição foi imposta através de um termo fonte na equação do balanço de energia responsável pela retirada do calor de transformação de forma a manter a temperatura média do meio constante. No entanto, flutuações locais da temperatura são admitidas na interface difusa da transformação.

As propriedades locais como capacidade térmica, condutividade térmica e densidade foram consideradas individualmente para as fases gás, líquido e hidrato, aplicando-se modelo de misturas. O parâmetro, número de modos de anisotropia foi escolhido de forma a obter uma morfologia final característica de hidratos de gás, com rugosidade da interface e espessura próximo da observada no experimento.⁽¹⁰⁾

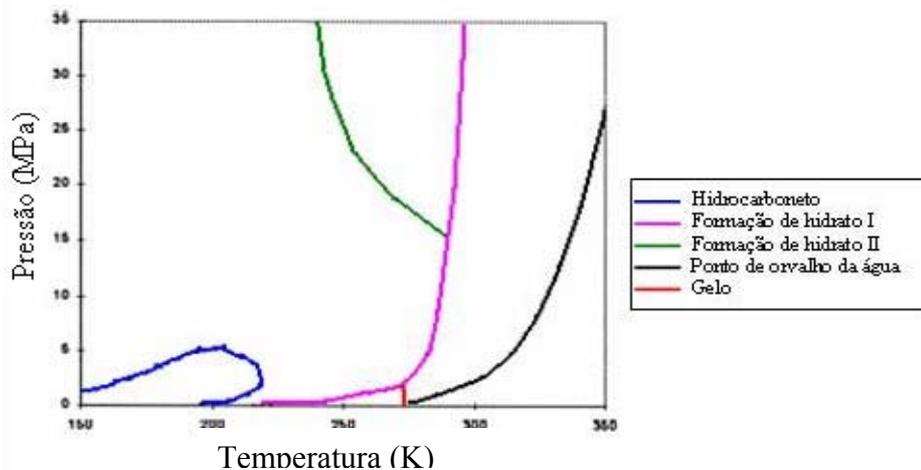


Figura 1. Diagrama de Fase do gás natural.⁽¹³⁾

A temperatura de equilíbrio (formação) foi determinada utilizando um diagrama de fase do gás natural,⁽¹³⁾ Figura 1, onde pode-se relacionar a pressão com a temperatura de formação dos hidratos.

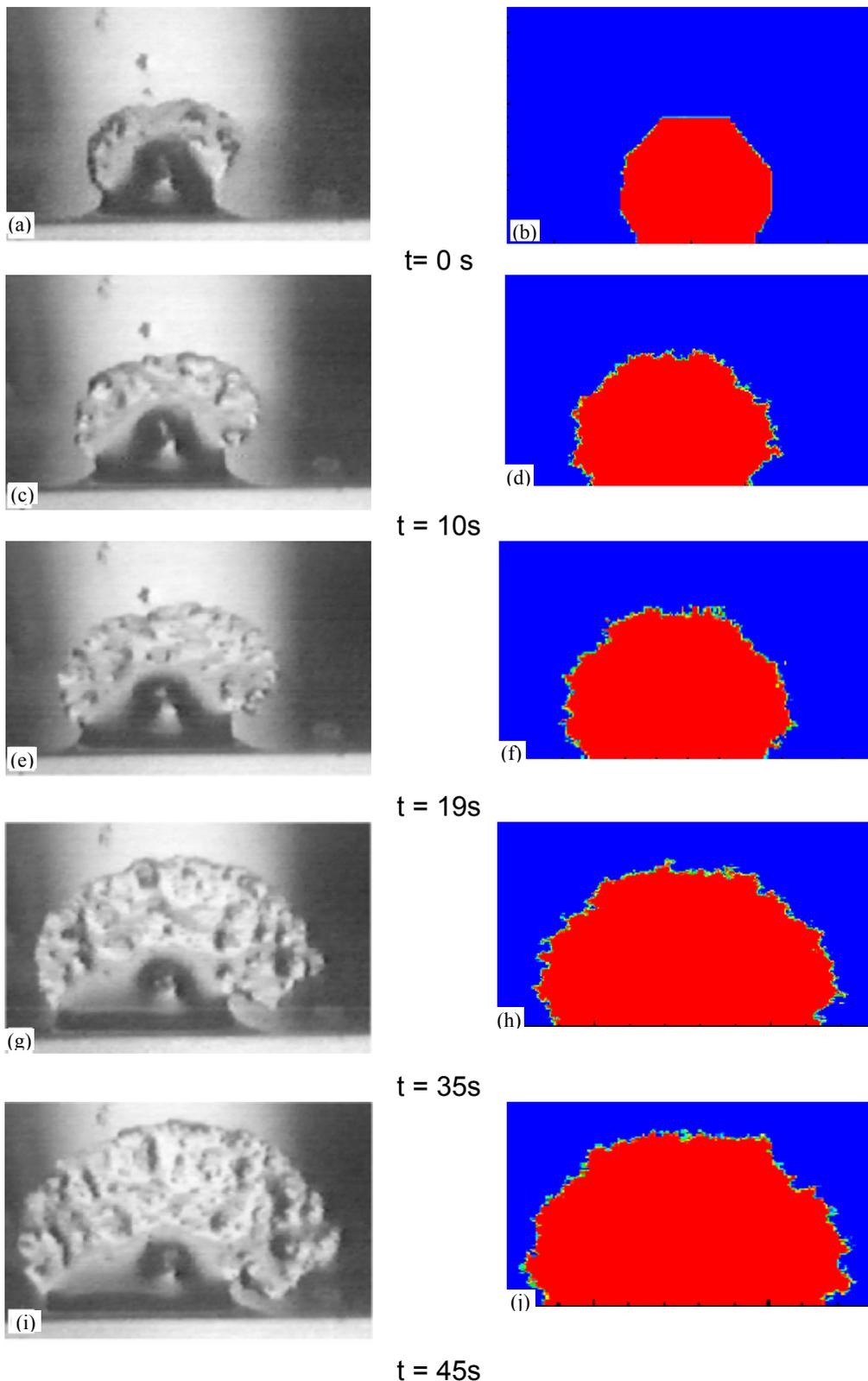


Figura 2. Comparação de resultados obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo do campo de fases para a cinética e morfologia de hidratos de gás

O super-resfriamento foi um parâmetro decisivo no avanço da interface dos hidratos para o interior da fase líquida, pois sem um sub-resfriamento de aproximadamente 2 K, sem perturbações externas e com uma condição adiabática a interface do hidrato não avança, ficando apenas com o tamanho do grão inicial do hidrato. Para se tentar reproduzir dados de cinética e morfologia semelhantes ao observados pelos dados experimentais o grau de sub-resfriamento utilizado no modelo foi o mesmo utilizado no experimento.⁽¹⁰⁾

Os resultados obtidos pelo método campo de fase foram comparados com os obtidos experimentalmente⁽¹⁰⁾ podendo ser observados na Figura 2 de (a) a (j) As Figuras à esquerda representam as fotos retiradas do experimento,⁽¹⁰⁾ enquanto que as Figuras à direita representam as correspondentes obtidas através do modelo. Tanto as fotos quanto os cálculos representam em uma mesma escala uma evolução temporal de um núcleo formado na parede do recipiente em um intervalo total de observação de 45 segundos. No início da observação, Figuras (a) e (b), a morfologia prevista pelo modelo (b) e observada experimentalmente, (a), difere consideravelmente, no entanto, o volume total de hidrato formado é bastante próximo. Isto se deve ao fato de a condição inicial especificada para o modelo não ser exatamente aquela do experimento, indicando, portanto que a forma inicial do cluster de núcleos é de fundamental importância para a velocidade inicial de formação dos mesmos. Nas Figuras (c) e (d), 10 s após o início da observação, os resultados de morfologia e volume de hidrato formado concordam entre si com erro relativo inferior a 1%, conforme se pode observar através da comparação dos valores calculados para as principais dimensões do hidrato formado. Uma outra comparação foi feita no tempo de 19 s, Figuras (e) e (f), observando-se uma mesma ordem de grandeza no erro relativo.

Nas Figuras (g) e (h) são comparados resultados para 35 s após o início de observação enquanto que nas Figuras (i) e (j) são comparadas os resultados após 45 s. Em ambas uma boa concordância na morfologia é observada com relação ao tamanho do hidrato, o modelo prevê uma cinética um pouco menor que o observado.

A Figura 3 relaciona a velocidade de crescimento do hidrato calculada pelo método campo de fase e os correspondentes resultados experimentais para os tempos considerados. Observa-se excelente concordância entre os dados obtidos experimentalmente e aqueles previstos pelo modelo. Uma tendência de leve afastamento é observada para os tempos maiores, isto é devido ao fato de que no modelo a mobilidade da interface é mantida constante ao longo da simulação, condição esta que não se espera no fenômeno acoplado. Entretanto o comportamento geral do crescimento é bem representado pelo modelo, o que pode ser verificado na Figura 3.

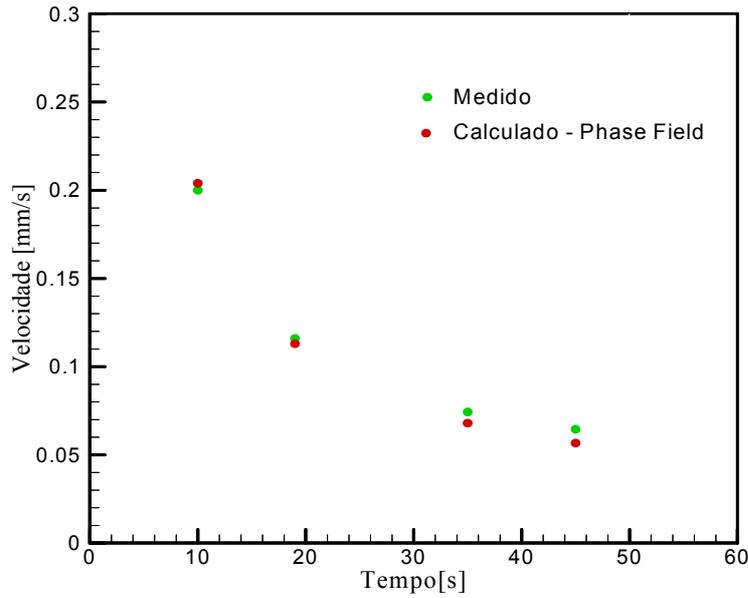


Figura 3. Comparação da cinética calculada pelo campo de fase com resultados medidos experimentalmente

Na Figura 4 se pode observar a sobreposição dos campos de transformação de fase (lado esquerdo) e da temperatura (lado direito). Em um instante inicial todo o domínio foi preenchido com líquido super – resfriado, que é a força motriz do processo, pois se a temperatura estivesse acima da temperatura de formação da interface sólido – líquido não avançaria para dentro da região líquida.

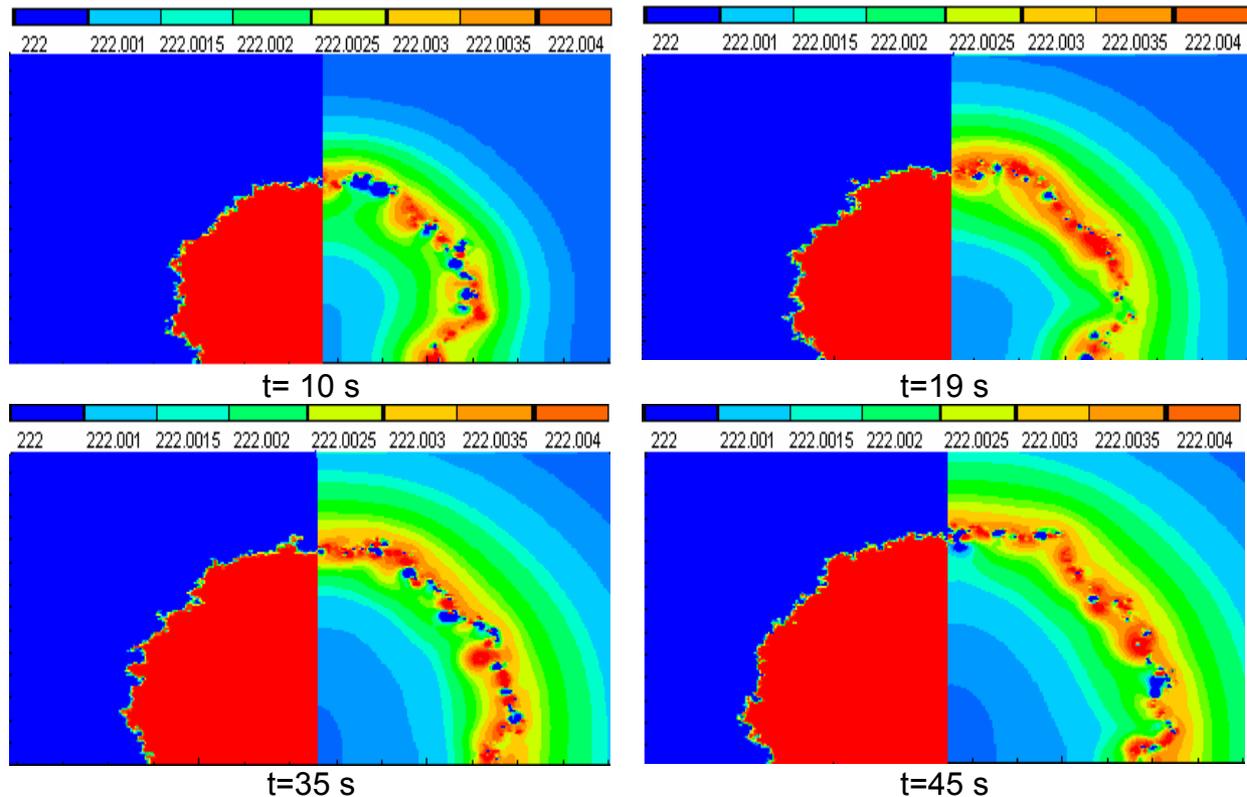


Figura 4. Sobreposição dos campos de temperatura e formação do hidrato

O modelo possui um termo fonte como condição de contorno, que extrai o calor latente formado no processo de formação do hidrato de gás, por esse motivo o núcleo do hidrato não apresenta uma maior temperatura, como é o normal em um processo de solidificação. Pode-se notar que a região da interface possui uma temperatura um pouco maior que a região solidificada e a região não solidificada o que é característico da mudança de fase. Devido ao efeito da difusividade térmica o domínio faz-se sentir primeiro as mudanças da temperatura e em seguida a transformação de fase, ou seja, o gradiente de temperatura difunde-se mais rapidamente que a interface sólido – líquido.

4 CONCLUSÕES

O modelo desenvolvido foi capaz de prever o processo de crescimento dos hidratos apresentando uma ótima flexibilidade para a investigação de parâmetros que são de difícil determinação experimental. Mostrou-se, portanto, ser uma ferramenta interessante para o estudo da morfologia e da cinética dos hidratos, podendo gerar equações de taxas de transformação que podem ser estendidas às escalas de aplicação em tubulações de petróleo.

Resultados previstos para a morfologia do hidrato formado pelo método do Campo de Fase apresentou uma boa semelhança com os resultados experimentais. A velocidade de crescimento da interface (coeficiente cinético interfacial) prevista pelo modelo quando comparadas com aquelas obtidas experimentalmente para as mesmas condições de pressão e temperatura mostraram-se muito próximas (erros inferiores a 10 % e valores médios de 2 %). Para o hidrato de metano e etano a cinética de formação é semelhante para os dois, porém é preciso se realizar estudos para a cinética dos hidratos de outros gases, de forma a testar o modelo em condições similares àquelas encontradas na extração e transporte de petróleo.

5 NOMENCLATURA

$M_{(\theta)}$ - Parâmetro que determina a mobilidade da equação de fase (m^3/sJ)

$\varepsilon_{(\theta)}$ - Parâmetro correlacionado com a espessura da interface (J/m)^{1/2}

ΔH - Calor latente (J/m^3)

ΔT - Super – resfriamento (K)

T_m - Temperatura de formação (K)

T - Temperatura a ser encontrada (K)

W - Fator de energia livre de excesso (J/m^3)

D - Difusividade térmica (m^2/s)

C_p - Calor específico (J/m^3K)

δm e $\delta \varepsilon$ - constantes de anisotropia

θ_0 – Ângulo preferencial de crescimento

θ - Ângulo entre o vetor normal da interface e o eixo de referência

μ^k - coeficiente cinético interfacial (m/s)

J - Modo de anisotropia

λ - espessura da interface (m)

σ - tensão superficial (N/m)

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- 1 POWELL, H. M., 1948, "The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds" *Journal of the chemical society* 61.
- 2 FERREIRA, A. B. H. *Novo Aurélio século XXI*, 3ª Edição, Nova Fronteira, RJ, Brasil.
- 3 MAKONGO, F. Y., 1981, "Hydrate of Natural Gas. Pennwell Publishing Company", Oklahoma, USA.
- 4 DE FREITAS, A. M. V. 1990, "Estudo da formação de hidratos de gás." Dissertação de Mestrado, UFRJ, Brasil.
- 5 WHEELER, A. A., 1993, "Computation of dendrite using a phase-field model." *Physica D* 66 pp 243-262.
- 6 WHEELER, A. A., BOETTINGER, W. J., MCFADDEN, G. B., 1993, "Phase Field model of solute trapping during solidification". *Physical Review E*, Vol. 47, No.3, pp. 1893-1909
- 7 CLENNELL, M. B., 2001, "Hidrato de gás submarino: Natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental Brasileira", *Brazilian Journal of Geophysics*, Vol 18 N^o3,
- 8 ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D., BISHNOI, P. R., 1987, "Kinetics of formation of methane and ethane gás hydrates." *Chemical Engineering Science*, Vol 42 pp 2647 – 2658
- 9 KELKAR, S. K., SEIM, M. S., SLOAN, E. D., 1998, "Hydrate dissociation rates in pipelines." *Fluid Phase Equilibria* Vol 150-151 pp 371 - 382
- 10 GAYET, P., DICHARRY, C., MARION, G., GRACIAA, A., LACHAISE, J., NESTEROV, A., 2005, "Experimental determination of methane dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter." *Chemical Engineering Science*, Vol 60 pp 5751 – 5758
- 11 VYSNIAUSKAS, A. AND BISHNOI, P. R., 1983, "A kinetic of methane hydrate formation" *Chemical Engineering Science* Vol. 38, No 7, pp. 1061-1072.
- 12 VYSNIAUSKAS, A. AND BISHNOI, P. R., 1985, "Kinetic of ethane hydrate formation" *Chemical Engineering Science* Vol. 40, No 2, pp. 299-303.
- 13 EDMONDS, B., MOORWOOD, R. A. S., SZCZEPANSKI, A , 1999, "Unified for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asfhaltenes, hydrates and scales" *Fluid Phase Equilibria* Vol 158 pp 481 - 489 .