

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS METANO SOB AÇÃO DE INIBIDORES SALINOS

Maryana Braga Batalha Souza - Universidade Federal Fluminense – Email: maryana@metal.eeimvr.uff.br

Mabelle Biancardi Oliveira - Universidade Federal Fluminense – Email: mabelle@metal.eeimvr.uff.br

José Adilson de Castro - Universidade Federal Fluminense – Email: adilson@metal.eeimvr.uff.br

Alexandre José da Silva - Universidade Federal Fluminense – Email: ajs@metal.eeimvr.uff.br

Luciano Fernando dos Santos Rossi - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Email: lfrossi@utfpr.edu.br

Resumo: Hidratos gasosos são estruturas sólidas que podem se formar quando há água na presença de gases de baixo peso molecular e/ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura, que se formam no interior das tubulações de óleo, causando obstruções. O presente estudo visa à formulação de uma abordagem termodinâmica do processo de formação de hidratos em linhas de transporte de gás natural através do equacionamento do equilíbrio entre a fase hidrato e a fase líquida. O equilíbrio é resolvido numericamente, onde se determina as pressões em equilíbrio com as temperaturas de dissociação dos hidratos. A influência de adição dos inibidores salino NaCl, NaCl+CaCl₂ e NaCl+KCl no sistema é investigado comparando com o sistema sem inibição. O agente inibidor é agregado ao sistema, com o objetivo de reduzir o potencial químico da água, reduzindo assim a sua tendência à mudança de fase. Os resultados mostram que a curva de equilíbrio é deslocada, tendo para uma mesma temperatura uma pressão de equilíbrio mais elevada, o que determina uma menor tendência de formação dos hidratos de gás nas condições usuais de extração de petróleo. Como resultado deste estudo visa-se determinar condições seguras de operação nas tubulações e possíveis remediações.

Palavras-chave: Hidratos, Equilíbrio químico, Termodinâmica.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE FORMATION OF METHANE HYDRATES UNDER THE ACTION OF INHIBITORS SALINE

Abstract: Gas hydrates are solid structures that can form when there is water in the presence of low molecular weight gases and short chains hydrocarbons under certain condition of pressure and temperature, which are formed within the oil pipeline, causing blockages. The present study aims to formulate a thermodynamic approach the process of hydrate formation in transportation lines of natural gas through the solution of the equilibrium between the hydrate phase and liquid phase. The equilibrium is solved numerically, which determines the pressure in equilibrium with the temperature of dissociation of hydrates. The influence os addition of inhibitor saline in the system is investigated by comparing with system without inhibition. The inhibiting agent is added to the system, in order to reduce the chemical potential of water, thereby reducing its tendency to phase change. The results show that the equilibrium curve is shifted, and the same temperature for a higher equilibrium pressure, which determines a lower tendency of formation of gas hydrate under ordinary conditions of oil extraction. As a result of this study aims to determine safe operating conditions in the pipes and possible remedies.

Keywords: Hydrates, Chemical equilibrium, Thermodynamic.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, fontes energéticas alternativas têm ocupando um grande espaço no crescimento tecnológico, porém, apesar das especulações sobre o fim da utilização dos combustíveis fósseis, o petróleo e o gás natural ainda correspondem por uma grande porcentagem energética mundial e nacional. Dentre as atuais fronteiras tecnológicas da indústria petrolífera, está à exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. No Brasil, a busca por petróleo em grandes profundidades de lâmina d' água deu um importante passo em 1986, quando foi lançado o Programa de Desenvolvimento Tecnológico de Sistemas de Produção em Águas Profundas PROCAD, pela Petrobras, com o objetivo de viabilizar a produção em lâminas de água com profundidade de até 1000 m. À medida que se aumenta a espessura da lâmina de água na qual

as atividades de perfuração e produção são realizadas, surgem novas complicações operacionais que podem vir a comprometer a segurança do poço e a eficiência da operação (Baptista 2007) devido à formação dos hidratos de gás. Os hidratos são compostos cristalinos com a aparência do gelo, onde dois ou mais componentes são associados sem ligação química ordinária. Essa associação ocorre por meio de um completo encapsulamento de um tipo de molécula por outra molécula (Powell 1948).

Segundo Santos (2006), a formação de hidratos pode causar os seguintes problemas: (a) entupimento das choke lines e das kill lines (tubulações de acesso secundário ao poço); (b) obstrução do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas, explosões); (c) 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; (d) dificuldade na abertura e no fechamento das gavetas do BOP. As situações acima implicam perda de produtividade, maior consumo energético, danos em equipamentos e comprometimento da segurança das atividades, obstrução de gasodutos, equipamentos de processamento de gás natural, linhas de urgência de poços e poços em perfuração. Além disso, muitas vezes é necessário interromper completamente as operações de perfuração para remoção de hidratos, o que pode significar grandes prejuízos.

Assim, torna-se fundamental o conhecimento das corretas condições de temperatura e pressão para formação de hidratos sob a adição de inibidores tais como sais. Desta maneira, este trabalho propõe um estudo termodinâmico da formação de hidratos de gás, equacionando o equilíbrio entre a fase líquida e gasosa, sob a ação de inibidores salinos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para analisar as condições de formação de hidrato, em sistemas que envolvem estruturas gasosas, do ponto de vista termodinâmico, o sistema apresenta três fases:

Fase α : Esta fase compreende a água “livre” do sistema, juntamente com os inibidores da formação de hidratos. A fase α pode encontrar-se em qualquer estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), porém neste trabalho a análise será feita para o caso em que essa fase é líquida.

Fase H: Representa o retículo cristalino formado pelas moléculas de água.

Fase gasosa (G): É nesta fase que as substâncias com possibilidades de serem ocluídas no retículo cristalino se encontram. No trabalho em questão, essa fase é formada pelas moléculas constituintes da mistura gasosa, no caso o metano.

2.1. FASE DO HIDRATO

A fim de se obter condições de estado para a formação de hidratos de gás, é preciso, inicialmente, da igualdade do potencial químico da água na fase I e na fase H (Eq. 1). Essa equação demonstra que enquanto o potencial químico da água na fase α estiver maior que o potencial químico na fase H, haverá a formação de retículo cristalino de hidratos.

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

O potencial químico representa a tendência de uma substância mudar de fase. Deste modo, é possível calcular cada termo da equação 1 para uma determinada pressão e temperatura.

O potencial químico da água na fase I pode ser escrito da seguinte forma, adicionando a atividade da água (a_w):

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + RT \ln(a_w) \quad (2)$$

A expressão do potencial químico da água na fase H é derivada da termodinâmica estatística (van der Waals e Plateeuw, 1959), onde θ_{ki} representa a probabilidade de uma molécula i vir a ser ocluída numa cavidade do tipo k .

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

Onde R é a constante dos gases, T a temperatura e v_i é o número de cavidades do tipo i por molécula de água no retículo cristalino. A probabilidade θ_{ki} pode ser calculada da seguinte maneira:

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

Sendo C_{ki} a constante de adsorção de Langmuir e f_j é a fugacidade do componente na mistura gasosa. 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.

Aplicando-se a equação de Gibbs-Duhem, da termodinâmica clássica, para expressar a diferença de potenciais químicos entre as fases H e β pode-se escrever a igualdade de potenciais químicos, da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_0}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - \sum_i v_i \ln(1 - \sum_k \theta_{ki}) \quad (5)$$

Onde: $\Delta\mu_0$, ΔH_0 , ΔV_0 , são os valores das diferenças do potencial químico, entalpia molar e volume molar, respectivamente, entre a água no retículo cristalino “vazio” e em um estado de agregação puro (líquido ou sólido) à temperatura de 273,15K. Tais valores podem ser encontrados na Tabela 1. 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, v_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 universal dos gases.

Tabela 1: Constante física usada na equação 5 (Munk et al.)

Propriedade	Unidades	Estrutura I	Estrutura II
$\Delta\mu_0(\text{liq})$	J/mol	1264	883
$\Delta H_0(\text{liq})$	J/mol	- 4858	- 5201
$\Delta H_0(\text{gelo})$	J/mol	1151	808
$\Delta V_0(\text{liq})$	cm ³ /mol	4,6	5
$\Delta V_0(\text{gelo})$	cm ³ /mol	3,0	3,4
$\Delta C_p(\text{liq})$	J/mol K	39,16	39,16

A Eq. 5 é implícita na pressão, o que exige um processo iterativo de cálculo. Para cada valor de temperatura pode-se encontrar um valor de equilíbrio para a pressão. Esse par de temperatura e pressão indicam as condições de estado para a formação de hidratos, para uma determinada mistura gasosa com uma determinada concentração. Para a Eq. 7 utilizou-se o método numérico da bisseção, conforme Ruggiero (1996).

O cálculo das probabilidades de oclusão dos elementos da fase gasosa depende de dois parâmetros e é função da fugacidade dos componentes da mistura gasosa, e das constantes adsorvidas de Langmuir dos elementos que compõem a mistura gasosa (Conforme Munck et al., 1988).

2.2. CÁLCULO DAS PROBABILIDADES DE OCLUSÃO DOS ELEMENTOS DA FASE GASOSA

O cálculo das probabilidades de oclusão dos elementos da fase gasosa depende de dois parâmetros e é função da fugacidade dos componentes da mistura gasosa, e das constantes adsorvidas de Langmuir dos elementos que compõem a mistura gasosa (Conforme Munck et al., 1988).

Cálculo da fugacidade

Para o cálculo da fugacidade do gás na mistura gasosa, foi utilizado a relação P-V-T de Peng-Robinson, que é uma equação de estado semi-empírica. Essa relação, pode ser escrita como uma equação cúbica da fator de compressibilidade, Z:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (6)$$

Os parâmetros “A” e “B” para cada componente são calculados segundo as equações abaixo:

$$A = \frac{aP}{RT^2} \quad (7)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (8)$$

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:

$$\phi_i = \exp \left(-\ln(Z - B) + (Z - 1)B'_i - \frac{A}{2^{1.5} B} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0.5} + 1)B}{Z - (2^{0.5} - 1)B} \right) \right) \tag{9}$$

sendo A'i e B'i definidos pelas equações a seguir:

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i \sum_i^N y_i (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \tag{10}$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b} \tag{11}$$

Pode-se assim calcular a fugacidade para cada componente i da mistura, portanto as fugacidades dos elementos da mistura gasosa são obtidas pela Equação (12).

$$F_i = y_i P \exp \left(-\ln(Z - B) + (Z - 1)B'_i - \frac{A}{2^{1.5} B} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0.5} + 1)B}{Z - (2^{0.5} - 1)B} \right) \right) \tag{12}$$

Cálculo das Constantes 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 o trabalho utilizou a equação proposta por Munck et al.(1988).

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} \right) \tag{13}$$

Sendo Cki a constante de adsorção de Langmuir e Aki e Bki as constantes ajustadas empiricamente para cada componente gasoso, em função da estrutura formada e do tamanho da cavidade ocupada, são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros A e B para o cálculo da constante de Langmuir (Munk et al.)

		Cavidade Pequena		Cavidade Grande	
		A x 103	B	A x 103	B
Gás	Estrutura	(K/atm)	(K)	(K/atm)	(K)
C1	1	0,7228	3187	23,35	2653
	2	0,2207	3453	100,0	1916

2.3. CÁLCULO DA ATIVIDADE DA ÁGUA

Em relação ao cálculo da atividade da água, é preciso considerar duas situações distintas: sem a adição de inibidores de formação de hidratos, e com a adição de inibidores de hidratos.

Quando não ocorre a adição de inibidores, assumi-se que o sistema não há qualquer componente solúvel, a fase α pode ser considerada como composta somente de água. Assim, a atividade assume um valor unitário.

Com a adição de inibidores, a água forma uma mistura com o inibidor, o que exige que o desenvolvimento do cálculo da atividade da água seja apropriado.

Desta forma, a atividade da água pode ser escrita, com a introdução do coeficiente de atividade, como:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (14)$$

Onde: x_i é a fração molar de água na mistura líquida e γ_i é o coeficiente de atividade da água nessa mistura. Para o cálculo do coeficiente de atividade da água, é preciso considerar a natureza do inibidor adicionado à fase líquida, sal ou álcool. Neste trabalho, a metodologia de cálculo será baseada em um sistema cujo inibidor utilizado será salino. Os cálculos serão apresentados a seguir.

Para o desenvolvimento do cálculo da atividade da água na presença de sais, foi utilizado o modelo de Debye-Hückel, conforme Sander et al. (1986). A modelagem leva em consideração as interações de longa distância entre os íons devido a força eletrostática, sendo considerada apropriada para analisar a contribuição da adição de sais para a não-idealidade da fase líquida.

Assim, de acordo com o modelo de Debye-Hückel, o coeficiente de atividade da água pode ser escrito da seguinte forma:

$$\ln \gamma_w^{DH} = M_w \frac{2A}{b^3} \left(1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) \quad (15)$$

Onde: M_w é a massa molecular da água, I é força iônica expressa pela Eq. (16), b é um parâmetro ajustável (neste trabalho assumiu-se um valor de $1,5[\text{kg/mol}]^{1/2}$), e A é um parâmetro dependente da temperatura, da densidade e da constante do solvente, conforme Eq. (17).

A força iônica é dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (16)$$

Onde: m_i é a molalidade o íon i e z_i sua carga elétrica. O parâmetro A pode ser escrito da seguinte forma (conforme Parrish (1972)8):

$$A = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} (2d_s)^{1/2} \quad (17)$$

Onde: e é a carga de 1 elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_r é a constante dielétrica (nesse caso, da água), R é a constante universal dos gases, NA é a constante de Avogrado e ds é a densidade do solvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos para a formação de hidratos a partir do gás metano. Sendo o metano uma molécula pequena, a estrutura formada para estes experimentos é a estrutura I.

Foi feita uma análise da influência da adição de inibidores de formação de hidratos. Desta forma, foi realizado um levantamento das curvas $P \times T$ com diversas quantidades de sais. Os inibidores salinos estudados foram: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio ($CaCl_2$).

São apresentadas as Figura 1 a Figura 3, juntamente com dados experimentais, com o intuito de validar a modelagem aplicada.

A Figura 1 apresenta as condições de estado para a formação de hidratos em um sistema contendo gás metano, água e cloreto de sódio. Esta apresenta as condições de equilíbrio, adicionando-se duas quantidades diferentes de cloreto de sódio (11,7% e 20,5%, em massa). Os dados experimentais foram obtidos de De Roo et al (1983).

A Figura 2 e Figura 3 apresentam resultados obtidos para esse mesmo sistema, porém acrescido de cloreto de cálcio e cloreto de potássio, respectivamente. Para esses dois casos, os dados experimentais foram obtidos de Dholabhai et al. (1991).

Observando-se as curvas de hidrato, pode-se notar que a sua formação inicia-se sobre a curva, onde acima dela está dentro da região onde o hidrato já se formou e abaixo está dentro da região onde o hidrato não se forma.

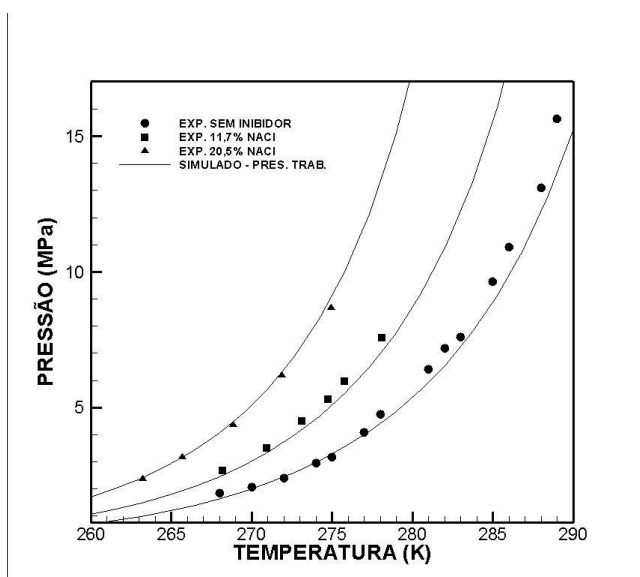


Figura 1: Curva de Equilíbrio - Gás Metano - NaCl.

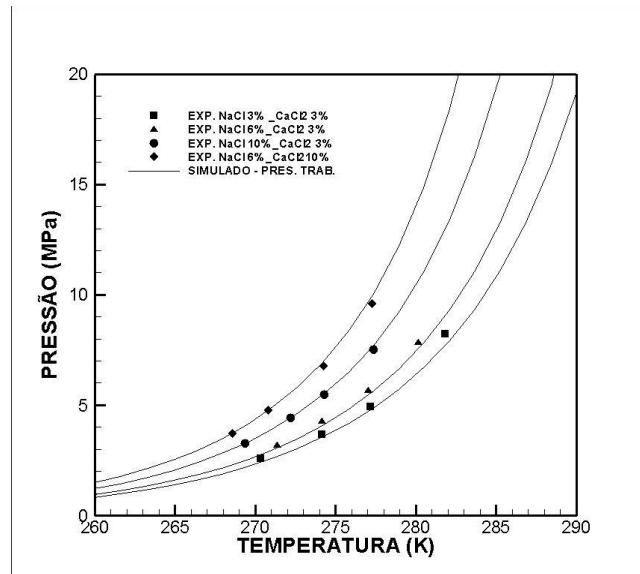


Figura 2: Curva de Equilíbrio - Gás Metano – NaCl + CaCl₂.

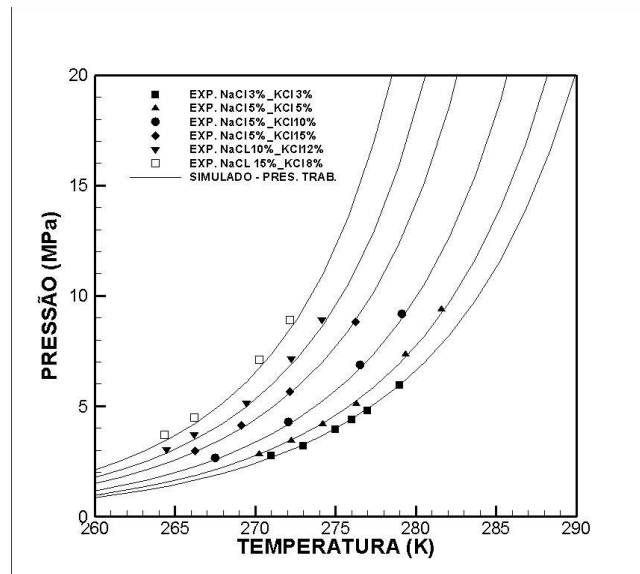


Figura 3: Curva de Equilíbrio - Gás Metano – NaCl + KCl.

Com a adição dos inibidores, pode-se notar que a curva de equilíbrio para o metano, em relação a todos os casos estudados, foi deslocada para esquerda. Isso ocorre porque o inibidor reduz o potencial químico da água, reduzindo a sua tendência à mudança de fase, dificultando assim a formação de hidrato.

As curvas obtidas apresentaram uma boa concordância com os resultados experimentais, confirmando a confiabilidade do método de Debye-Hückel para descrever a não idealidade da água na presença de sais. Porém, pode-se notar que para maiores concentrações de inibidor o modelo passa a fornecer resultados de menor precisão. Isso ocorre devido ao fato que a modelagem ser feita para soluções diluídas.

Os resultados apresentados comprovam a eficiência dos sais como inibidores de formação de hidratos. Nota-se também que a presença de eletrólitos na fase líquida é bem descrita pelo modelo de Debye-Huckel.

4. CONCLUSÕES

Nos resultados apresentados, notou-se a descrição da fase hidrato utilizando a abordagem termodinâmica estatística de van der Waals e Platteeuw, combinada com o modelo de Debye-Hückel (para sais), juntamente com a equação de Peng-Robinson para a fase gasosa, permitindo obter resultados satisfatórios.

Foi desenvolvido e implementado computacionalmente um modelo termodinâmico para prever as condições de pressão e temperatura para a formação de hidratos. O modelo implementado também permite analisar a influência de inibidores termodinâmicos, tais como alcoóis.

Houve uma boa concordância entre os resultados obtidos pela presente metodologia e os dados experimentais reportados na literatura, o que indica que a modelagem do equilíbrio de fases fornece uma representação adequada do fenômeno em questão.

O método de Debye-Huckel permitiu obter previsões confiáveis das pressões e das temperaturas de equilíbrio no caso da adição de inibidores salinos (eletrolíticos), o que é bastante interessante para a indústria petrolífera. Para o caso de operações em águas profundas (offshore), deseja-se aproveitar ao máximo o espaço disponível na plataforma, e assim, a grande vantagem dos sais é que esses podem ser armazenados em volumes muito menores que os que seriam necessários para estocar a mesma quantidade de álcool. Dessa forma, se ganha em espaço e segurança.

Os inibidores salinos analisados para a formação de hidratos apresentaram grande poder de inibição. Entretanto, deve-se lembrar que em todos os casos analisados a mistura gasosa foi constituída, apenas, por metano. Embora o metano participe na composição de um gás natural típico, numa proporção superior a 85%, em média, existe a necessidade de se investigar a ação dos inibidores, principalmente os salinos, para misturas mais complexas de hidrocarbonetos. Neste trabalho, por dificuldade de obtenção de dados experimentais, para misturas mais complexas de hidrocarbonetos, analisou-se a formação de hidratos e a ação de inibidores, apenas para o metano.

Levando em consideração que os sais, em relação aos alcoóis, se tratando de inibidores, têm a vantagem de não serem inflamáveis nem agressivos ao meio ambiente. Porém, apresentam os seguintes inconvenientes: aceleraram processos de corrosão em equipamentos, possuem limite de solubilidade em água e afetam de forma significativa a densidade do fluido de perfuração.

Contudo, tendo em vista que a adição de sais interfere muito na densidade do fluido de perfuração, pode ser necessário o uso combinado de inibidores salinos e alcoólicos para atingir uma inibição adequada sem alterar consideravelmente a densidade do fluido de perfuração.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e Faperj por incentivarem o desenvolvimento científico e tecnológico nacional.

REFERÊNCIAS

Baptista, J.M.M., Análise da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos, Monografia do Projeto Final de Curso, UTFPR, Campos Curitiba, Brasil, 2007.

De Roo, J.L.; Petera, C.I.; Lichtenthaler, R.N. and Diepen, G.A.M., Occurrence of Methane Hydrate in saturated and Unsaturated Solutions of Water Independence of Temperature and Pressure AIChE J., 1983, Vol. 29, pp. 651-657.

Dholabhai, P.D., Englezos, P., Kalogerakis, N. and Bishnoi, P.R., Equilibrium Conditions for Methane Hydrate Formation in Aqueous Electrolyte Solutions. Can. J. Chem. Eng., 1991, Vol. 69, pp. 800.

Munck, J., Skjold – Jorgensen, S. and Rasmussen, P., Computations of the Formation of Gas Hydrates. Chem. Eng. Sci., Great Britain, 1988, v. 43, p. 2661.

Parrish, W. R. and Prausnitz, J. M. Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures. Industrial and Engineering Chemistry, 1972, Vol. 11, NO. 1, p. 26.

Powell, H. M. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds. Journal of the chemical society, 1948, v. 61.

Ruggiero, M. A. G. And Lopes, V. L. R. Cálculo numérico – Aspectos teóricos e computacionais, São Paulo: Pearson Makron books, 1996, cap. 2, pp. 27-101.

Sander, B.; Fredenslund, A. and Rasmussen, P., Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation. Chem. Eng. Sci., Great Britain, 1986, v. 41, pp. 1171.

Santos, O. L. A. Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas. Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, Domingos Martins - ES, 29/08 a 31/08 de 2006.

Van der Waals, J. H. and Platteew, J.C., Clathrate Solutions. Adv. Chem. Phys. Netherlands, 1959, v. 2, pp. 1.