



21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

MODELO DE PREDIÇÃO PARA O CRESCIMENTO DE HIDRATOS DE THF EM PAREDES DE TUBULAÇÕES

Guilherme Mühlstedt, tedt49@gmail.com¹
Luiz Henrique Accorsi Gans, luizgans@gmail.com¹
Alex Vinicius Lopes Machado, alexvlmachado@gmail.com¹
Aline Brezolin Bortolotto, aline.brezolin@gmail.com¹
Paulo Henrique Dias dos Santos, paulosantos@labcet.ufsc.br¹
Rigoberto Eleazar Morales, rmorales@ufpr.edu.br¹

¹Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais (PPGEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Av. Sete de Setembro, 3165 – Rebouças CEP 80230-901 – Curitiba – PR – Brasil.

Resumo: Na indústria do petróleo existe um grande interesse no entendimento dos fenômenos de formação de hidratos já que eles podem danificar a tubulação, colocar vidas em risco e diminuir a produção de óleo e gás pelo bloqueio da linha. Ou seja, conhecer os fenômenos associados à formação de hidratos reflete diretamente no custo operacional da indústria petrolífera. Diversos grupos de pesquisa já propuseram diferentes modelos para prever o crescimento de hidratos na interface líquido-gás, mas pouco se sabe sobre o crescimento deles na parede da tubulação. Além disso, até o presente momento não foi encontrado nenhum modelo que tenha sido validado por dados experimentais. Portanto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo, matemático e numérico, que permita prever o crescimento de hidrato de tetrahidrofurano (THF) na parede da tubulação e validá-lo experimentalmente. Como nenhuma solução analítica é possível, foi utilizado o método dos volumes finitos com esquema totalmente implícito. Como resultado, observou-se no presente trabalho que os dados experimentais apresentaram boa concordância com o modelo numérico quando uma porosidade de 45% foi considerada.

Palavras-chave: Hidrato, THF, Transferência de Calor, Crescimento de Hidrato

1. INTRODUÇÃO

O hidrato começou a ser visto como um problema para a indústria de petróleo em 1934, quando Hammerschmidt publicou seu artigo sobre formação de hidratos em linhas de gás natural (Hammerschmidt, 1934). Os hidratos são sólidos cristalinos compostos por água e um composto formador de hidrato. As moléculas de água são ligadas entre si por pontes de hidrogênio, formando cavidades nas quais pequenas moléculas como gases e hidrocarbonetos leves são ocluídas, podendo formar grandes estruturas sólidas (Sloan e Koh, 2008). O hidrato pode apresentar três formas distintas conhecidas como estrutura sI, sII e sH (Sloan e Koh, 2008).

Os hidratos de gás são formados sob condições de baixa temperatura e alta pressão. Porém, diferente da maioria dos elementos formadores de hidratos o tetrahidrofurano (THF) possui características únicas como ser líquido a pressão atmosférica, apresentar solubilidade infinita na água e formar hidratos a pressões abaixo da atmosférica (Iida, 2001). O hidrato de THF possui uma estrutura cristalina sII, com a temperatura de formação de +4,4°C a pressão atmosférica e uma fração molar de THF para água de 1:17 (Makogon *et al.*, 1997; Iida *et al.*, 2001; Sloan e Koh, 2008).

Diferentemente dos compostos hidrofóbicos formadores de hidratos que formam cristais, geralmente, apenas na sua interface com a água, o THF permanece em solução, podendo formar hidratos em qualquer ponto do seu volume (Iida *et al.*, 2001) sem a necessidade de agitação em seu interior (Erfani *et al.*, 2015). Ao utilizar uma solução contendo THF e água a uma fração molar de 1:17, fração estequiométrica do hidrato de THF, o processo de transferência de massa pode ser eliminado do processo de crescimento dos cristais de hidrato, podendo assim considerar-se apenas a transferência de calor no sistema (Iida *et al.*, 2001; Karamoddin e Varaminian, 2015).

Este artigo é proposto com o intuito de estudar o crescimento de hidrato de THF na parede de uma célula cilíndrica imersa em um banho termicamente controlado. Este trabalho apresenta os resultados obtidos através da observação do deslocamento da frente de hidrato em direção ao centro da célula cilíndrica. Os valores experimentais foram comparados com simulações de crescimento da camada de hidrato controlado pela transferência de calor, proposto por Gans (2016), e apresentaram boa concordância entre si quando considerada uma porosidade de 0,45.

2. EXPERIMENTO

2.1. Equipamentos

A bancada experimental foi construída de maneira que o cilindro contendo a solução de THF-água permanecesse na vertical, possibilitando o registro do crescimento dos cristais de hidrato a partir de sua parede. A Figura 1 apresenta um esquema simplificado da bancada utilizada no experimento, onde a solução de THF é adicionada em um cilindro de vidro (1) que é fixado sobre um suporte para que permaneça devidamente posicionado no banho térmico composto por uma solução de monoetilenoglicol (2). O banho está no interior de uma caixa térmica e mantém-se a temperatura de $-5,0^{\circ}\text{C}$ através da refrigeração com fluido refrigerante R-22, que circula no interior de uma serpentina (3). O sistema de refrigeração é acionado por um sistema de controle de temperatura que mede a temperatura do banho através de um termopar. A fim de obter uma melhor homogeneização do banho e também uma melhor troca térmica com o cilindro, uma bomba de circulação (4) foi instalada dentro da caixa térmica. Uma câmera (5) foi posicionada acima do cilindro para capturar imagens no decorrer do experimento.

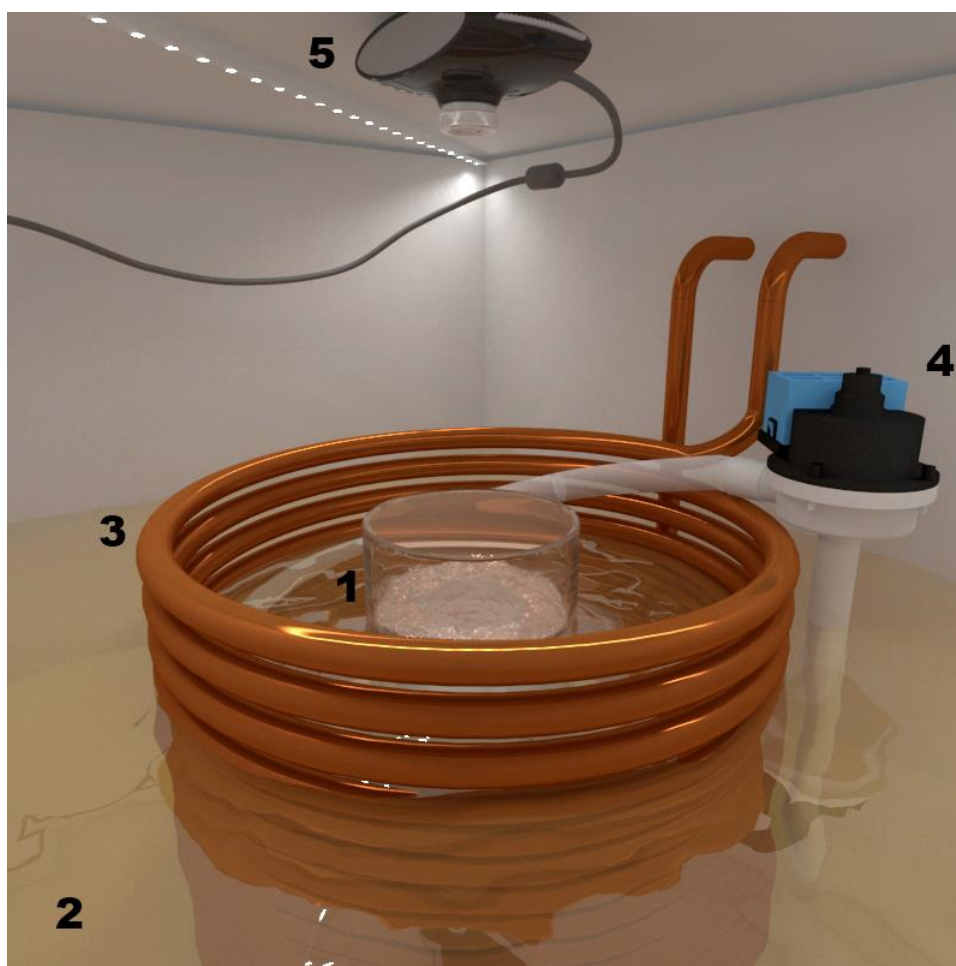


Figura 1. Esquema da bancada experimental.

2.2. Procedimento Experimental

A solução utilizada no experimento foi preparada com tetrahidrofurano (THF) e água deionizada, a uma fração molar de 1:17, fração estequiométrica do hidrato de THF com estrutura cristalina sII. Desta forma o crescimento do hidrato depende apenas da transferência térmica. Foi adicionado 630 mL de solução a 25°C no interior do cilindro, quantidade suficiente para que a altura de líquido ficasse ligeiramente acima do banho térmico e permitisse a presença de uma camada de ar entre a solução líquida e o topo do cilindro, de forma que o fluxo de calor entre o cilindro e o

banho ocorresse, em sua grande maioria, em sua lateral. O cilindro foi imerso no banho térmico a $-5,0^{\circ}\text{C}$ e a câmera foi programada para capturar fotos dentro de um intervalo de tempo.

3. MODELAGEM

Dada a proporção estequiométrica de água e THF utilizada neste experimento, o crescimento do hidrato não depende da disponibilidade do agente formador de hidrato. Assim, pode-se considerar que o crescimento da fase hidrato depende apenas do balanço de energia, ou seja, leva-se em conta apenas o fenômeno de solidificação da fase aquosa (Makogon *et al.*, 1997; Iida *et al.*, 2001; Sloan e Koh, 2008; Erfani *et al.*, 2015).

O hidrato apresenta uma porosidade intrínseca que pode variar ao longo do tempo (Sum, 2015), entretanto, a medição desta grandeza não é trivial. Assim, assumiu-se como hipótese simplificadora que a porosidade será constante e também como uma variável a ser ajustada de acordo com os dados experimentais.

A

Figura 2 representa um esquema do crescimento de hidrato a partir da parede do tubo, onde também é mostrada a distribuição de temperatura ao longo do sistema.

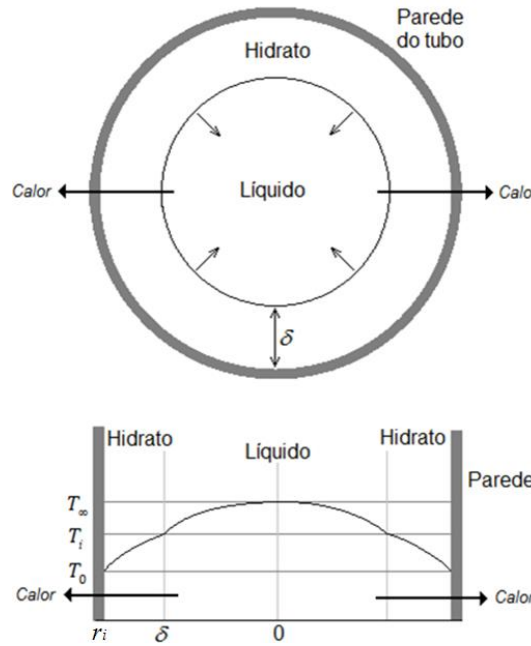


Figura 2. Desenho esquemático do crescimento da camada de hidrato.

3.1. Modelagem Matemática

Para modelar este cenário, considera-se o crescimento de hidrato em regime transiente, unidimensional em coordenadas cilíndricas, propriedades constantes, sem geração de calor e com termos advectivos desprezíveis, visto que o fluido não está sob agitação.

Assim, a equação governante e as condições de contorno e inicial da fase hidrato são mostradas pelas Eqs. (1a), (1b), (1c) e (1d).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_h \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\}, \quad r_i - \delta < r < r_i, t > 0 \quad (1a)$$

$$T(r, t) = T_0, \quad r = r_i + \delta, t > 0 \quad (1b)$$

$$T(r, t) = T_i, \quad r = r_i - \delta, t > 0 \quad (1c)$$

$$T(r, t) = T_\infty, \quad t = 0 \quad (1d)$$

onde α_h é a difusividade térmica da fase hidrato, T_0 é a temperatura da parede do tubo, T_i é a temperatura de interface, T_∞ é a temperatura inicial do fluido, δ é a espessura da camada de hidrato no instante t e r_i é o raio interno do tubo.

A equação governante para a fase líquida e suas condições de contorno e inicial são descritas pelas Eqs. (2a), (2b), (2c) e (2d).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_l \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\}, \quad 0 < r < r_i - \delta, t > 0 \quad (2a)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r = 0, t > 0 \quad (2b)$$

$$T(r, t) = T_i, \quad r = r_i - \delta, t > 0 \quad (2c)$$

$$T(r, t) = T_\infty, \quad 0 \leq r < r_i, t = 0 \quad (2d)$$

onde α_l é a difusividade térmica da fase aquosa.

Finalmente, a fim de rastrear a frente de crescimento do filme de hidrato é preciso que um balanço de energia na interface seja realizado. Bem como é mostrado por Peters *et al.* (2000), tal balanço é dado pela Eq. (3):

$$-k_h \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_h = -k_l \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_l + (1 - \varepsilon) \rho_h L \frac{d\delta}{dt} \quad (3)$$

onde k_h é a condutividade térmica do hidrato, k_l é a condutividade térmica da fase aquosa, ε é a porosidade do hidrato, ρ_h é a densidade da fase hidrato e L o calor latente de formação.

A Equação (3) estabelece que o calor transferido por condução na fase aquosa e o calor produzido pela mudança de fase (lado direito da equação) são iguais ao calor removido pela fase hidrato. Mais ainda, ela mostra que a taxa de solidificação (relacionada com o segundo termo do lado direito da equação) é controlada pela capacidade de remoção de calor do sistema através da fase hidrato (lado esquerdo da equação).

Como explica Özisik (1993), devido ao domínio finito que define o problema e à natureza não linear da equação do balanço de energia na interface, uma solução numérica é necessária para que a localização da interface em cada instante no tempo seja determinada. Para isso, foi utilizado o método numérico dos volumes finitos e esquema implícito no tempo.

3.2. Modelagem Numérica

Para rastrear a posição da interface, aplicou-se o método do espaço de tempo variável modificado, também conhecido por método de Gupta e Kumar (Özisik, 1993). Este método consiste em aplicar uma malha regular ao longo do domínio e calcular o passo de tempo necessário para que a frente de hidrato percorra a distância referente a cada volume de controle. Assim, se o perfil de temperatura é conhecido, é possível calcular a taxa de crescimento da frente de hidrato, como se pode observar na Eq. (4).

Entretanto, como o perfil de temperaturas não é inicialmente conhecido, os passos de tempo devem ser calculados iterativamente. Para isso, adotou-se a seguinte notação para indicar a temperatura nos nós de cada volume de controle:

$$\left(\frac{2i-1}{2} \Delta r, t_N \right) \equiv T_i^N, \quad i = 1, 2, 3 \dots malha, \quad N = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (4)$$

onde Δr é o comprimento característico de cada volume de controle da malha regular, t_N é o instante de tempo em que a temperatura é calculada e *malha* é o tamanho da malha utilizada.

Assim, discretizando a Eq. (3), tem-se que:

$$\Delta t_N^{(p)} = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_h L (\Delta r)^2}{k_h} \left[\frac{1}{T_i - T_{mesh-N}^{N+1} - \frac{k_l}{k_h} (T_{mesh-N-1}^{N+1} - T_i)} \right] \quad (5)$$

onde $\Delta t_N^{(p)}$ é o passo de tempo para o instante de tempo N e p é a p -ésima iteração do cálculo.

Por fim, a Eq. (6) estabelece um critério de convergência para verificar o cálculo do passo de tempo entre cada iteração.

$$\left| \frac{\Delta t_N^{(p+1)} - \Delta t_N^{(p)}}{\Delta t_N^{(p)}} \right| < erro_{m\acute{a}x} \quad (6)$$

Para os instantes de tempo N seguintes, a estimativa inicial do passo de tempo é dada por $\Delta t_N^{(0)} = \Delta t_{N-1}$ e os cálculos se repetem até que toda a fase aquosa seja transformada em hidrato, formando um plugue.

As propriedades físicas da solução de THF, do hidrato de THF e as condições iniciais do problema estão sumarizadas na Tabela 1. Para simplificar o problema, os valores apresentados na Tabela 1 referem-se à temperatura de 4,4°C.

Tabela 1. Propriedades Físicas da Solução THF-Água com Fração Molar de 1:17.

Símbolos	Propriedades	Fase líquida (l)	Fase hidrato (h)
ρ	Densidade (kg/m ³)	997 ^a	997 ^a
C_p	Calor Específico (J/kg.K)	4210 ^b	2123 ^c
k	Condutividade Térmica (W/m.K)	0.562 ^d	0.525 ^d
α	Difusividade Térmica (m ² /s)	0.134E-06 ^e	0.248E-06 ^e
L	Calor Latente de Formação (J/kg)	260.0E+03 ^c	
T_∞	Temperatura Inicial do Fluido (°C)	25.0	
T_i	Temperatura na Interface (°C)	4.4	
T_0	Temperatura na Parede do Cilindro (°C)	-5.0	
r_i	Raio Interno da Tubulação (mm)	45.0	

^a Gough e Davidson, (1971); ^b Iida *et al.*, (2001); ^c leaist *et al.*, (1982); ^d Ross e Andersson, (1982); ^e Calculado a partir de k , ρ e C_p .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi observado que a camada de hidrato cresceu no sentido da parede para o interior do cilindro apresentando uma simetria radial. Apesar da temperatura do banho permanecer 100% do tempo abaixo de 0°C, pode-se afirmar que o composto sólido formado foi hidrato pois as características do material se assemelham ao experimento realizado com o banho a +0,5°C e a imagens apresentadas na literatura de referência (Iida *et al.*, 2001; Erfani *et al.*, 2015).

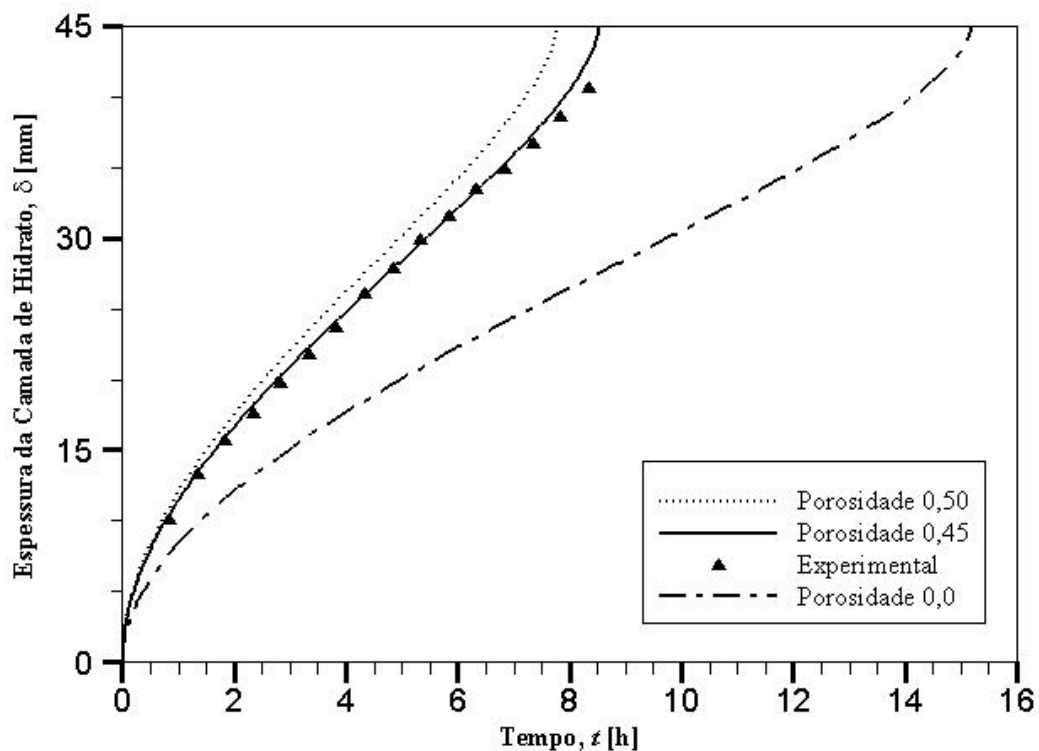


Figura 3. Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos numericamente.

A Figura 3 apresenta os valores da espessura da camada de hidrato no decorrer do tempo. O tempo $t = 0h$ corresponde ao início da formação de hidrato. Os dados experimentais foram comparados com as curvas obtidas a partir da simulação de três porosidades distintas: $\varepsilon = 0$, $\varepsilon = 0,45$ e $\varepsilon = 0,5$. Ao comparar os resultados, os pontos experimentais apresentaram uma boa concordância com os resultados obtidos simulando um caso com o hidrato possuindo 45% de porosidade.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho tinha o objetivo de investigar o crescimento de hidrato em uma região cilíndrica. Para isso foi escolhido o tetrahidrofurano (THF) como componente formador de hidrato devido às vantagens para realizar experimentos. Sua escolha foi satisfatória, pois a interface hidrato-solução é muito visível, possibilitando uma boa identificação da frente de crescimento. Apesar de o modelo apresentado ser unidimensional, as curvas obtidas apresentam o mesmo padrão de crescimento observado no experimento. Porém, novos experimentos serão conduzidos, avaliando diferentes temperaturas de subresfriamento, para a validação do modelo apresentado neste artigo.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da ANP e FINEP através do Programa de Recursos Humanos para o segmento de petróleo e gás PRH-ANP (PRH 10 - UTFPR), da Repsol / Sinopec e também do Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico Nacional (CNPq).

7. REFERÊNCIAS

- Erfani, A., Taghizadeh, S., Karamoddin, M. and Varaminian, F., 2015, "Experimental and computational study on clathrate hydrate of tetrahydrofuran formation on a subcooled cylinder", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 59, pp. 84-90.
- Gans, L.H.A., 2016, "Modelo de predição para o crescimento de hidratos em paredes de tubulações", *Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba*, 140p.
- Gough, S. R., and Davidson, D. W., 1971, "Composition of tetrahydrofuran hydrate and the effect of pressure on the decomposition", *Canadian Journal of Chemistry* Vol. 49, No. 16, pp. 2691-2699.
- Hammerschmidt, E. G. 1934, "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines", *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 26, No. 8, pp. 851-855.
- Iida, T., Mori, H., Mochizuki, T., and Mori, Y. H., 2001, "Formation and dissociation of clathrate hydrate in stoichiometric tetrahydrofuran–water mixture subjected to one-dimensional cooling or heating", *Chemical engineering science*, Vol. 56, No. 16, pp. 4747-4758.
- Karamoddin, M., and Varaminian, F., 2015, "The modeling of hydrate growth kinetics in tetrahydrofuran–water mixture based on subcooling driving force", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 21, pp. 749-753.
- Leaist, D. G., Murray, J. J., Post, M. L., and Davidson, D. W., 1982, "Enthalpies of decomposition and heat capacities of ethylene oxide and tetrahydrofuran hydrates." *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 86, No. 21, pp. 4175-4178.
- Makogon, T. Y., Larsen, R., Knight, C. A., and Sloan, E. D., 1997. Melt growth of tetrahydrofuran clathrate hydrate and its inhibition: method and first results. *Journal of Crystal Growth*, 179(1), pp. 258-262.
- Özisik, M. N., 1993, "Heat Conduction", 2ª Ed. North Carolina State University, John Wiley & Sons, INC.
- Peters, D., Selim, M.S., Sloan, E.D., 2000, "Hydrate dissociation in pipelines by two-sided depressurization: Experiment and Model. Gas Hydrates Challenges for the Future", *Annals of the New York Academy of Sciences*, New York, Vol. 912, pp. 304–313.
- Ross, R. G., and Andersson, P., 1982, "Clathrate and other solid phases in the tetrahydrofuran-water system: thermal conductivity and heat capacity under pressure", *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 60, No. 7, pp. 881-892.
- Sloan, E.D. and Koh, C.A., 2008. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3ª Ed, Flórida, E.U.A.: Editora CRC Press.
- Sum, A.K., 2015, "Gas Hydrates in Flow Assurance Workshop", *Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba*.

8. RESPONSABILIDADE AUTURAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

PREDICTION MODEL FOR THE HYDRATE GROWTH IN PIPE WALLS

Guilherme Mühlstedt, tedt49@gmail.com¹

Luiz Henrique Accorsi Gans, luizgans@gmail.com¹

Alex Vinicius Lopes Machado, alexvlmachado@gmail.com¹

Aline Brezolin Bortolotto, aline.brezolin@gmail.com¹

Paulo Henrique Dias dos Santos, paulosantos@labcet.ufsc.br¹

Rigoberto Eleazar Morales, rmorales@ufpr.edu.br¹

¹ Multiphase Flow Center (NUEM), Postgraduated Program in Mechanical and Materials Engineering (PPGEM), Federal University of Technology – Paraná (UTFPR) – Av. Sete de Setembro, 3165 – Rebouças CEP 80230-901, Curitiba – PR – Brasil

Abstract. The study of the clathrate-hydrate formation processes in pipelines is very important to the oil and gas industry because these structures can stop production and it represents a safety risk due to the pressure build-up in the pipelines. For that reason, knowing all the phenomena associated with hydrates formation directly reflects in the operational cost of the oil industry. Several groups have proposed different models to predict how the hydrate phase grows in the liquid-gas interface. However, little is known about the growth of them in the pipe wall. In addition, at the present moment in the literature have not been found any model that have been validated by experimental data. Therefore, the proposal of this work is to develop a model that predicts the growth of tetrahydrofuran hydrate in the pipe wall and validate the results experimentally. Since no analytical solution is possible, it were used a finite volume method with a fully implicit scheme. As a result, it was observed in this present work that the experimental data showed a good agreement with the numerical model when was considered a porosity of 45% for the hydrate.

Keywords: Hydrate, THF, Heat Transfer, Hydrate Growth