

CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA

21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS

Amanda Zorzi Guembaroski, amandag@alunos.utfpr.edu.br¹

Moises Alves Marcelino Neto, mneto@utfpr.edu.br¹

Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, rmorales@utfpr.edu.br¹

¹Núcleo de Escoamentos Multifásicos – NUEM, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Av. Sete de Setembro, 3165, Curitiba – PR, CEP 80230-901

Resumo: Hidratos são compostos formados pela oclusão de gás ou líquido de baixa massa molecular dentro de uma estrutura cristalina de moléculas de água. Hidratos podem bloquear as linhas de escoamento na indústria de petróleo, reduzindo a produtividade, danificando equipamentos e arriscando a segurança operacional. A fim de evitar a formação de hidratos, a indústria faz uso de inibidores termodinâmicos, tais como os álcoois e sais.

Neste estudo, as condições de equilíbrio de três fases hidrato-líquido-vapor ($HL_{H_2O}V$) foram determinadas experimentalmente para o hidrato de dióxido de carbono e água, em sistemas contendo etanol e cloreto de sódio à temperaturas entre 275,65-281,65 K e pressões de até 55 bar.

Dois pacotes comerciais (Multiflash e CSMGem) para prever a formação de hidratos nestes sistemas foram examinados e comparados com os resultados experimentais.

Comparou-se as pressões de dissociação previstas através dos pacotes comerciais e obtidas experimentalmente e os resultados foram considerados aceitáveis.

Palavras-chave: hidratos, inibidores, dados de equilíbrio, pacotes comerciais.

1. INTRODUÇÃO

A formação de hidratos de gás ocorre quando há contato entre água e um gás de baixa massa molecular, geralmente menores que 9 Å em diâmetro, ou um líquido volátil em condições de temperatura e pressão. Em geral, as pressões elevadas e temperaturas mais baixas favorecem a formação. Hidratos são sólidos cristalinos que consistem em moléculas de gás aprisionados em cavidades de moléculas de água unidas por ligações de hidrogênio. A presença de uma molécula dentro da rede de água estabiliza termodinamicamente a estrutura através da ligação de van der Waals. Há um número considerável de gases com tamanho molecular apropriado para a formação de hidratos, entre eles estão o dióxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos. O diâmetro molecular de cada um destes gases altera o tipo de estrutura formada, a saber: estrutura I (sI), estrutura II (sII), e a estrutura H (sH). Hidratos de dióxido de carbono possuem a estrutura I (sI) e ocorrem entre 150-290 K e 0,005-2000 bar (Sloan e Koh, 2008). O dióxido de carbono apresenta uma maior solubilidade em água devido às forças de atração polares fazendo com que a formação seja facilitada, em menores pressões para uma temperatura específica, em comparação com o metano ou outros constituintes do gás natural (Adisasmito *et al.*, 1991).

Por várias razões, hidratos de dióxido de carbono são de grande interesse, tanto cientificamente quanto em aplicações industriais. A formação de hidratos de dióxido de carbono pode levar a sérios problemas operacionais, econômicos e de segurança na indústria de petróleo, devido ao potencial de bloqueio de linhas de escoamento e de equipamentos. Por outro lado, as possibilidades de utilização de hidratos como um meio para o sequestro de dióxido de carbono, o transporte intermediário e armazenamento de dióxido de carbono oferecem uma nova solução tecnológica para as crescentes preocupações com a poluição de dióxido de carbono (Sloan e Koh, 2008). Recentemente, algumas outras possibilidades de utilização de hidrato de dióxido de carbono em aplicações tecnológicas têm sido sugeridas, tais como a utilização de hidrato como um refrigerante secundário para os processos de arrefecimento (Wang *et al.*, 2014) e dessalinização de água do mar (Javanmardi e Moshfeghian, 2002). Todas estas aplicações tecnológicas têm impulsionado a investigação intensiva em hidratos de dióxido de carbono.

Tendo em vista a formação de hidratos na indústria petrolífera, destaca-se a importância de estudar as formas de inibir a formação de hidratos. Há vários métodos para prevenir ou impedir a ocorrência dos hidratos. A simples

manipulação da temperatura e pressão do sistema é o procedimento mais simples para evitar a região de formação de hidratos. Ainda é possível a remoção de água ou desidratação do processo, no entanto, em algumas áreas pode não ser rentável. Para estas áreas, o uso de inibidores termodinâmicos, tais como álcoois e sais, devido às suas propriedades inerentes de supressão de hidrato, é geralmente a escolha preferida. Os inibidores termodinâmicos competem por moléculas de água – através da ligação de hidrogênio para álcoois, ou via forças de Coulomb para íons salinos – e diminuem a disponibilidade de moléculas de água para o arranjo cristalino, resultando na necessidade de uma maior força motriz para que ocorra a formação de hidratos, deslocando, para maiores pressões e menores temperaturas, as curvas de equilíbrio de hidratos no diagrama de fases.

Uma revisão da literatura mostra extensos dados de equilíbrio de fases de hidrato dióxido de carbono puro e estudos de propriedades físicas (Deaton e Frost, 1946; Unruh e Katz, 1949; Ng e Robinson, 1985; Adisasmito *et al.*, 1991; Wendland *et al.*, 1999; Fan *et al.*, 2000; Mohammadi *et al.*, 2005; Sabil *et al.*, 2011). Também alguns trabalhos mostram dados de equilíbrio para sistemas contendo inibidores salinos (Adisasmito *et al.*, 1993; Sabil *et al.*, 2009; Dholabhai *et al.*, 2009) para inibidores alcoólicos (Mohammadi *et al.*, 2008; Maekawa, 2010). Nota-se, portanto que há um número pequeno de estudos que tratam especificamente do equilíbrio de fases de hidrato de dióxido de carbono na presença de inibidores alcoólicos e salinos. Este trabalho busca contribuir com dados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores alcoólicos e salinos, apresentando sistemas contendo teores de inibidores ausentes na literatura.

Desta forma, o presente trabalho apresenta um estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono na presença de dois inibidores termodinâmicos (etanol e cloreto de sódio), em diferentes concentrações individuais, realizado em uma célula de equilíbrio pelo método estático-sintético e procedimento isotérmico. Os resultados experimentais foram mensurados para uma gama de temperaturas (275,65 - 281,65 K) e pressões (10 – 50 bar). Além disso, pacotes comerciais de predição de dados de equilíbrio de fases [CSMGem (versão 1.10/2007) desenvolvido pelo Colorado School of Mines, Multiflash (4.4.13) desenvolvido pela InfoChem/KBC Advanced Technologies] foram testados e confrontados com os dados experimentais obtidos e de literatura.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Os reagentes utilizados para os experimentos foram: dióxido de carbono 4.5 [White Martins Gases Industriais], Etanol P.A. [VETEC Química], Cloreto de Sódio P.A. [Biotec Reagentes Analíticos]. Água deionizada preparada por osmose reversa através de um filtro Milipore [resistividade de 18,2 MΩ a 25°C] foi utilizada para preparação da fase aquosa.

As soluções aquosas de etanol e de cloreto de sódio foram preparadas gravimetricamente utilizando uma balança com 0,1 mg de precisão, conforme as concentrações mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração dos inibidores em solução.

Inibidor	Teor de água (m/m%)	Fração mássica
Etanol	95	0,05
	90	0,1
	85	0,15
Cloreto de Sódio	97	0,03
	95	0,05
	90	0,1
	85	0,15

2.2. Experimental

As condições de equilíbrio de três fases hidrato-líquido-vapor (HL_{H₂O}V) foram obtidas através do método estático sintético visual, pelo procedimento isotérmico (Dholabhai *et al.*, 1993). A bancada experimental utilizada nos experimentos está ilustrada no esquema da Figura 1.

O sistema é composto por uma célula de equilíbrio (1), um banho termostático de recirculação (2), uma bomba seringa (3) e um cilindro de dióxido de carbono (4). A célula de equilíbrio (1) é construída em aço inoxidável (AISI 316) e opera a uma pressão máxima de 250 bar em uma faixa de temperatura desde 233 até 473 K. A célula opera na posição horizontal, tem diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm, fornecendo um volume máximo de 25 cm³. É iluminada por uma lâmpada LED através da janela de safira lateral (6), a fim de facilitar a visualização das transições de fase pela janela de safira frontal (7) e aquisições de imagens através da câmera digital de alta resolução (5). A parte traseira da célula (8) é vedada através de um plugue de aço inoxidável e a parte frontal possui duas conexões (9), uma delas é utilizada para a conexão com o sensor de temperatura (RTD – PT100) e outra para a válvula de alimentação (V2) e transmissor de pressão. O procedimento experimental adotado para determinar os pontos de equilíbrio de fases é descrito a seguir.

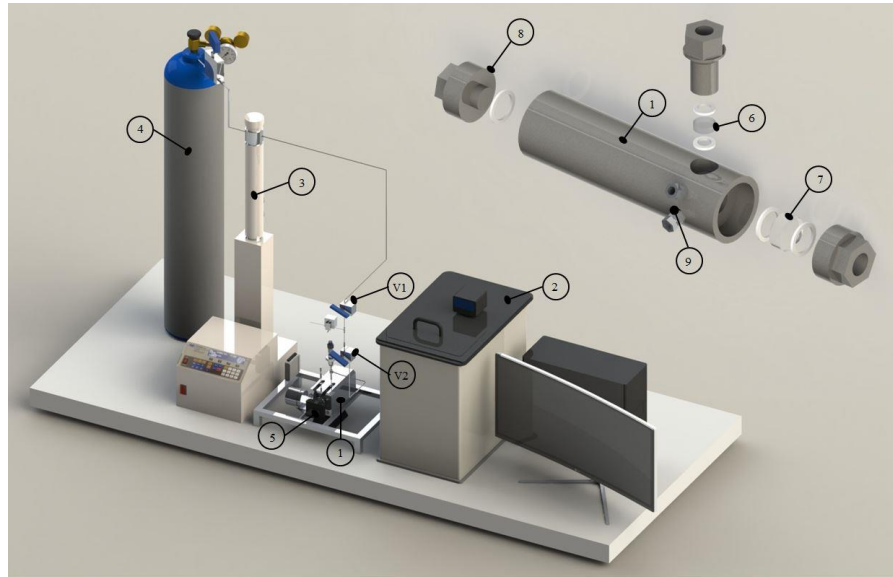


Figura 1. Esquema simplificado do aparato experimental utilizado.

Primeiramente, a célula de equilíbrio é cuidadosamente higienizada para a retirada de residuais de experimentos anteriores e o aparato experimental é preparado. Cada rodada experimental é iniciada com a inserção, na célula de equilíbrio, de uma das soluções água-inibidor preparadas previamente, conforme mostra a Tabela 1 à pressão ambiente, e o dióxido de carbono à 10 bar. O procedimento é iniciado com a seleção da temperatura de teste no banho termostático seguido da pressurização dos fluidos, através da bomba seringa, 15 bar acima do valor esperado de equilíbrio, como mostra a Figura 2 (a). Um agitador magnético é utilizado para auxiliar o sistema a atingir o equilíbrio mais rapidamente. Aguarda-se a formação de hidratos e o equilíbrio do sistema, ou seja, temperatura e pressão constantes ao longo do tempo. A dissociação dos hidratos é realizada com a despressurização do sistema, em passos lentos e graduais pelo aumento do volume da bomba seringa. Estes passos ocorrem a taxa de 0,05 bar/min, reduzindo 1 bar a cada 20 min. Entre cada despressurização, o volume da bomba é mantido fixo durante 10 minutos, de modo a verificar um aumento da pressão, que indicaria dissociação de hidrato. Se não houve aumento na pressão, o processo de despressurização é mantido. Quando se nota aumento da pressão, o volume é mantido fixo até que a pressão se estabilize. Em seguida, uma taxa menor de despressurização (0,015 bar/min), é aplicada a fim de levar novamente o sistema ao equilíbrio. Esta etapa é repetida, até que a dissociação total seja observada. A Figura 2 (b) ilustra esse processo de dissociação. Este procedimento é realizado para cada uma das temperaturas buscando-se a pressão de equilíbrio de dissociação do hidrato. A incerteza de medição de temperatura foi estimada em $\pm 0,17$ K (nível de confiança de 95%) e a incerteza de medição de pressão absoluta foi de $\pm 0,30\%$ da leitura absoluta (nível de confiança de 95%).

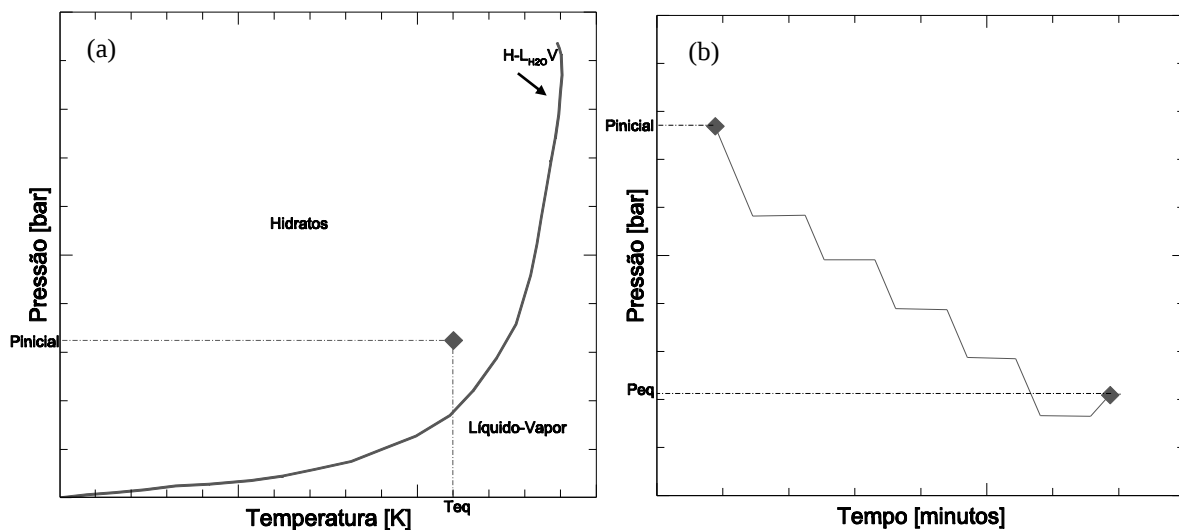


Figura 2. (a) Procedimento de Formação de Hidratos e (b) Procedimento de Dissociação do hidrato com etapas de variação da pressão.

3. RESULTADOS

Para verificar a precisão do aparato experimental e procedimento utilizado neste trabalho, os dados de equilíbrio de dióxido de carbono puro, foram comparados com dados publicados por Deaton e Frost (1946); Larson (1955); Robinson *et al.* (1971); Wendland *et al.* (1999); Fan *et al.* (2000) e são mostrados na Figura 3.

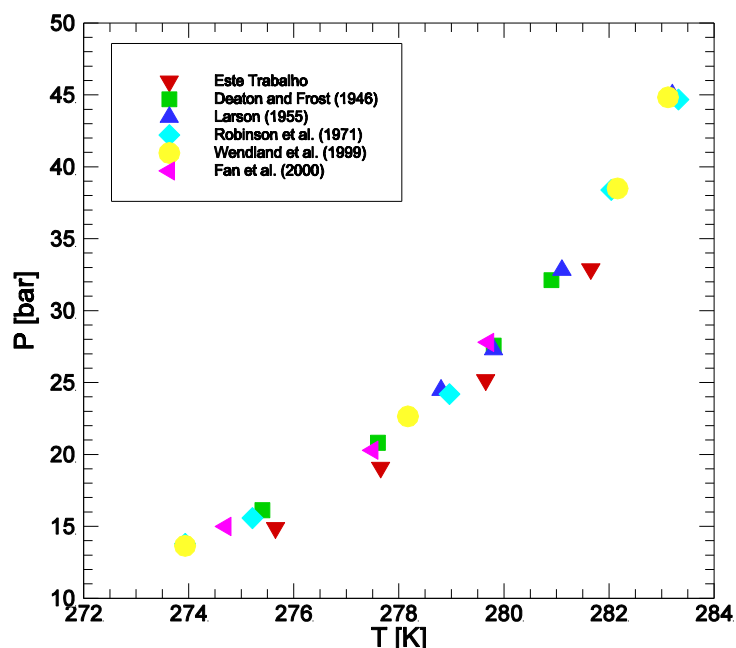


Figura 3. Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono em água pura. Comparação com dados da literatura.

Pode-se observar da Figura 3, os dados medidos neste trabalho concordam muito bem com os dados anteriormente relatados em toda a região, garantindo a precisão do procedimento adotado.

Os dados de equilíbrio obtidos, para soluções aquosas contendo inibidores estão indicados nas Tabelas 2 e 3.

O efeito da concentração dos inibidores sobre o comportamento de fases do sistema pode ser analisado através da representação gráfica das curvas de equilíbrio trifásicas ($HL_{H_2O}V$), como mostrado na Figura 4.

Os dados apresentados mostram que a adição de cloreto de sódio e de etanol inibem a formação de hidrato de dióxido de carbono e o efeito de inibição é dependente da concentração. Pode ser observado, como esperado, que a adição de maiores concentrações de inibidores termodinâmicos, desloca as curvas de equilíbrio ($HL_{H_2O}V$) para regiões de maiores pressões.

Também é possível notar a similaridade nos efeitos de inibição entre diferentes concentrações de inibidores, como o caso de 10% de cloreto de sódio e 15% de etanol. Esta observação pode ser explicada pelo comportamento dos sais em solução aquosa. Devido à ionização do sal em água, os íons formam ligações de Coulomb com os dipolos de água, interações estas, muito mais forte que as ligações de hidrogênio ou forças de Van der Waals provenientes da solvatação do etanol em água.

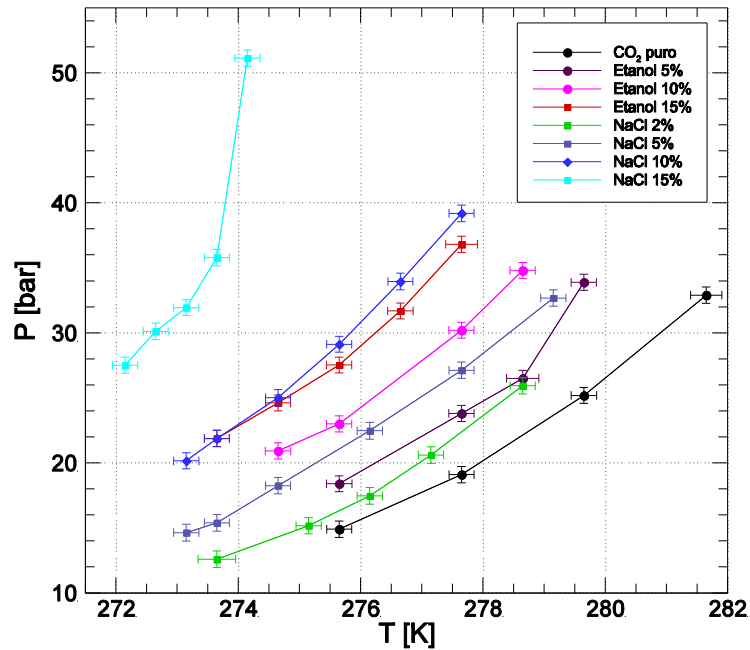


Figura 4. Curvas de Equilíbrio de Fases de formação de Hidratos de CO_2 ($\text{HL}_{\text{H}_2\text{O}}\text{V}$) em sistemas contendo diferentes teores de cloreto de sódio e etanol.

Tabela 2. Condições de Equilíbrio H-LA-V para hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de cloreto de sódio.

Cloreto de Sódio 2%		Cloreto de Sódio 5%		Cloreto de Sódio 10%		Cloreto de Sódio 10%	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
273,65	12,59	273,65	15,39	273,65	21,87	272,15	27,51
275,15	15,17	275,15	18,25	274,65	25,01	273,15	31,94
276,15	17,46	276,15	22,47	275,65	29,12	273,65	35,79
277,15	20,61	277,15	27,12	276,65	33,95	274,15	51,13
278,65	25,93	279,65	32,68	277,65	39,19		

Tabela 3. Condições de Equilíbrio H-LA-V para hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas de etanol.

Etanol 5%		Etanol 10%		Etanol 15%	
T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
275,65	18,4	274,65	20,92	273,65	21,89
277,65	23,8	275,65	23	274,65	24,61
278,65	26,5	277,65	30,2	275,65	27,53
279,65	33,89	278,65	34,8	276,65	31,69
				277,65	36,81

Para comparação, os dados obtidos para cloreto de sódio estão apresentados na Figura 5 em conjunto com os dados da literatura (Englezos *et al.*, 1988, Adisasmito *et al.*, 1992 *apud* Dholabhai *et al.*, 1993; Dholabhai *et al.*, 1993; Sabil *et al.*, 2009) através de um gráfico semilogaritmico de pressão de dissociação em função do inverso da temperatura absoluta. O comportamento linear destas curvas é uma consequência da Equação de Clausius-Clapeyron (Smith *et al.*, 2001), dada por:

$$\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H}{ZR} \quad (1)$$

Desta equação, as retas indicam o calor de formação do hidrato, ΔH . Z é o fator de compressibilidade e R é a constante universal dos gases. Esta equação permite o calculo de ΔH , muito difícil de ser obtido experimentalmente.

Um bom acordo entre os dados de equilíbrio experimental e os estudos anteriores pode ser observado, indicando consistência dos dados.

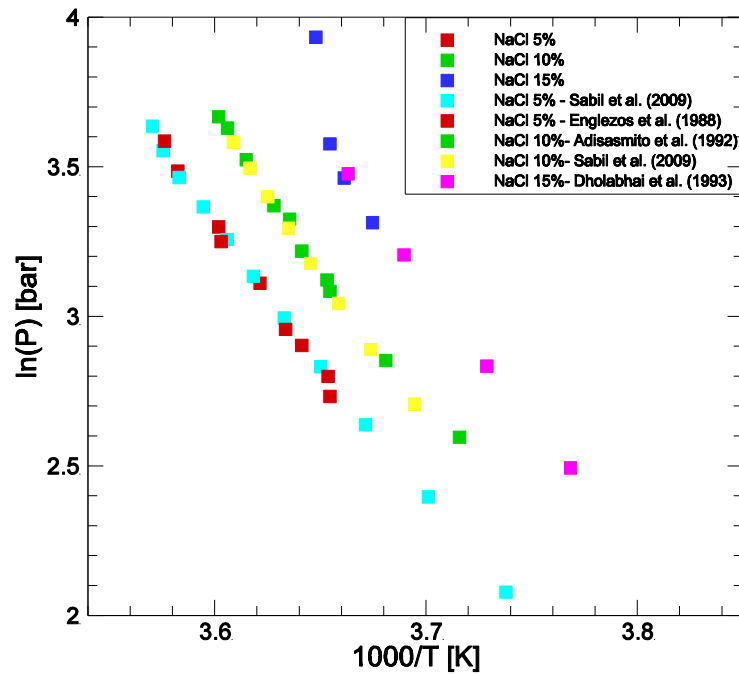


Figura 5. Curva de equilíbrio de formação de hidratos representada através da Equação de Clausius-Clapeyron.

A Fig. 6 faz uma comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho e os resultados obtidos através dos pacotes comerciais de predição de equilíbrio de hidratos. Foi observada uma razoável concordância entre os valores de predição e os dados experimentais. Os maiores valores de desvio absoluto, equação (2), entre os dados experimentais e os valores de predição para CSMGem, é da ordem de 4.1%. Já para Multiflash é da ordem de 3.8%.

$$DMA = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{p_i^{\text{exp}}} \right| \quad (2)$$

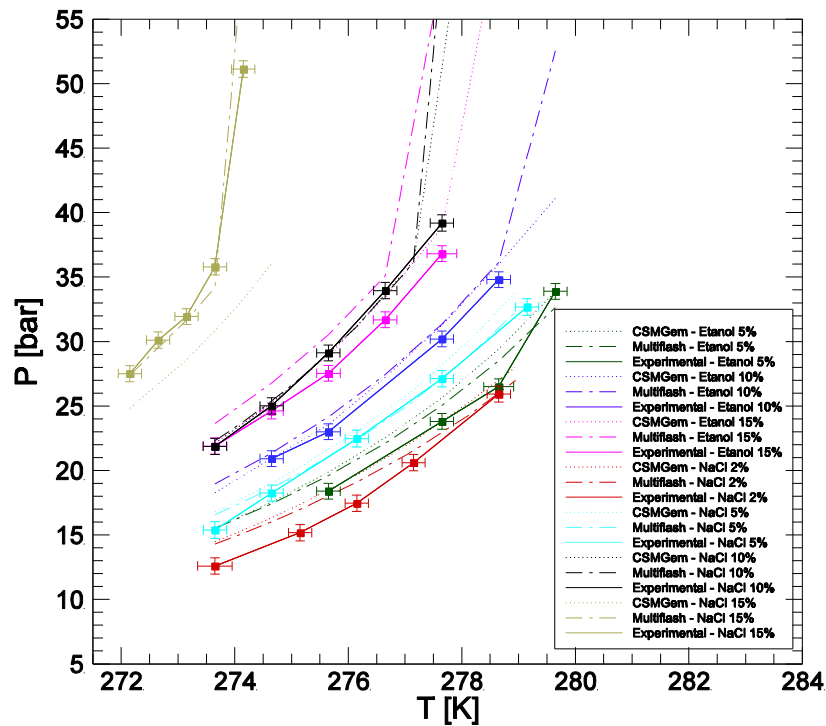


Figura 6. Comparação entre as curvas de equilíbrio experimentais de formação de hidratos de dióxido de carbono e obtidas através de softwares CSMGem e Multiflash.

4. CONCLUSÕES

Dados de equilíbrio de fases de sistemas trifásicos ($\text{HL}_{\text{H}_2\text{O}}\text{V}$) foram determinados para sistemas contendo dióxido de carbono, água e um inibidor termodinâmico (etanol ou cloreto de sódio) em diferentes concentrações, numa faixa de temperaturas entre 272,15 - 281,65 K e uma faixa de pressões entre 12,59 - 51,13 bar. Como esperado, notou-se o efeito inibidor em todos os sistemas analisados. Ao aumentar o teor de inibidor, notou-se um deslocamento da curva de equilíbrio para maiores pressões em uma mesma temperatura.

Através da comparação de resultados experimentais com dados da literatura, realizou-se a validação dos dados experimentais, mostrando-se com boa concordância, sugerindo que o procedimento experimental utilizado neste trabalho é fiável.

Também se avaliou os desvios médios absolutos entre os resultados experimentais obtidos e os dados de predição de formação e hidratos fornecidos pelos softwares comerciais: CSMGem e Multiflash. Os maiores desvios foram da ordem de 4.1% para o software CSMGem e para o Multiflash o maior desvio é da ordem de 3.8%.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da ANP e FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor Petróleo e Gás PRH – ANP (PRH10 – UTFPR) e do TEP/Cenpes/ Petrobras.

6. REFERÊNCIAS

- Adisasmito, S., Frankll, R., Sloan, E. D., 1991, “Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures”. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 36, No. 1, pp 68–71.
- Deaton, W. M., Frost, E. M., 1946. “Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines”. Tech. rep., United States Department of the Interior.
- Dholabhai, P. D., Kalogerakis, N., Bishnoi, P. R., 1993, “Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrate formation in aqueous electrolyte solutions”. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 38, pp. 650-654.
- Fan, S. S., Chen, G.-J., Ma, Q. L., Guo, T. M., 2000. “Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO_2 and CO_2 -rich gas mixtures”. *Chem. Eng. J.*, Vol. 78, pp. 173-178.
- Javanmardi, J., Moshfeghian, M., 2002, “Energy Consumption Evaluation of Water Desalination by Hydrate Phenomenon”. *Proceedings of the 6th Engineering Conference, Dhahran. Saudi Arabia*, Vol. 2, pp 31-45.
- Larson, S. D., 1955. “Phase studies of the two-component carbon-dioxide-water system involving the carbon dioxide hydrate”. Ph.D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, USA.
- Maekawa, T., 2010, “Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Alcohols, Glycols, and Glycerol”. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 55, pp. 1280–1284.
- Mohammadi, A., Anderson, R., Tohidi, B., 2005, “Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and Thermodynamic Modeling”. *AIChE Journal*. Vol. 51, n. 10, pp. 2825-2833.
- Mohammadi, A., Afzal, W., Richon, D., 2008, “Experimental Data and Predictions of Dissociation Conditions for Ethane and Propane Simple Hydrates in the Presence of Distilled Water and Methane, Ethane, Propane, and Carbon Dioxide Simple Hydrates in the Presence of Ethanol Aqueous Solutions”. *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 53, pp. 73–76.
- Ng, H. J.; Robinson, D. B., 1985, “Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol”. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 21, pp. 45-155.
- Robinson, D. B., Mehta, B. R., 1971, “Hydrates in the propane-carbon dioxide-water system”. *J. Can. Pet. Technol.* Vol. 10, pp. 33-35.
- Sabil, K., Phase Behaviour, 2009, “Thermodynamics and Kinetics of Clathrate Hydrate Systems of Carbon Dioxide in Presence of Tetrahydrofuran and Electrolytes”. PhD Thesis. Universiti Sains Malaysia, Malaysia.
- Sabil, K. M.; Azmi, N.; Mukhtar, H., 2011, “A review on carbon dioxide hydrate potential in technological applications”. *Journal of Applied Sciences*, Vol. 21, pp. 3534-3540.
- Sloan, E. D.; Koh. C. A., 2008, “Clathrate Hydrates of Natural Gases”, 3rd ed. Boca Raton - FL: CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Smith J. M., van Ness, H. C., Abbott, M. M., 2001, “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”, 6th ed. Mc Graw Hill, Singapore.
- Unruh, C. H., Katz, D. L., 1949. “Gas hydrates of carbon dioxide-methane mixtures”. *J. Pet. Sci. Technol.*, pp. 83-86.
- Wang, X., Dennis, M., Hou, L., 2014. “Clathrate Hydrate technology for cold storage in air conditioning systems”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 36, pp. 34-51.
- Wendland, M.; Hasse, H.; Maurer, G., 1999, “Experimental pressure temperature data on three- and four-phase equilibria of fluid, hydrate and ice phases in the system carbon dioxide-water”. *Journal Chemical Engineering Data*, Vol. 44, pp. 901–906.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

“Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho”.

CARBON DIOXIDE HYDRATE PHASE EQUILIBRIUM IN THE PRESENCE OF THERMODYNAMIC INHIBITORS

Amanda Zorzi Guembaroski, amandag@alunos.utfpr.edu.br¹

Moises Alves Marcelino Neto, mneto@utfpr.edu.br¹

Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, rmorales@utfpr.edu.br¹

¹Multiphase Flow Research Center – Federal University of Technology - Paraná

Abstract. Hydrates are crystalline compounds formed by occlusion of gas or liquid of low molecular mass inside a crystalline structure consisting of water molecules. Hydrates can block oil and gas lines in petroleum industry, reducing process efficiency, damaging equipments and risking safety operation. In order to inhibit the formation of hydrates, the industry injects thermodynamic inhibitors, such as alcohols and salts.

In this study, three-phase equilibrium conditions of hydrate-liquid-vapor (HL_wV) were experimentally determined for carbon dioxide hydrate inhibited with ethanol and sodium chloride at temperatures ranging from (275.65 to 281.65) K and pressures up to 55 bar.

Two commercial packages (MultiFlash and CSMGem) to predict hydrate formation for these systems were examined and compared with experimental results.

The agreement between the experimental and the predicted dissociation pressure calculated was generally found to be acceptable.

Keywords: hydrates, inhibitor, equilibrium data, commercial packages.