



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



ENBEQ
2016

XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE HIDRATO DE THF EM SISTEMA ÓLEO DOMINANTE

I. A. DE OLIVEIRA¹, A. G. BARRETO Jr.¹, J. F. C. SILVA², F. W. TAVARES^{1,3}

¹ Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, EQ, UFRJ, CEP 21949-900, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ, CEP 21941-972, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

E-mail para contato: ingrid.azevedo@poli.ufrj.br

RESUMO – A formação de hidratos ocorre em condições encontradas em dutos de transporte de óleo e gás offshore, onde ocorre o deslocamento de misturas multifásicas. A motivação deste trabalho é o entendimento da formação de hidratos em misturas óleo-dominante. Um sistema-modelo com THF, como formador, iso-octano, como fase óleo, e ramnolipídio foi utilizado para a investigação experimental da formação de hidrato. Foram avaliados aspectos da variação da temperatura, da distribuição de tamanhos das gotas de água da suspensão. Além da estimativa de parâmetros da modelagem termodinâmica para descrever as condições de equilíbrio do sistema de hidrato de THF.

1. INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo *offshore* em águas profundas destaca a necessidade do conhecimento sobre a formação de hidratos em sistemas óleo-dominante. Nas linhas de fluxo submarinas são encontradas condições para a formação de hidratos, como altas pressões, baixas temperaturas e a presença de gás natural e água livre ou emulsionada. A formação de hidratos na água emulsionada resulta no transporte dos mesmos pelo escoamento. Porém cada petróleo possui uma capacidade limitada em transportar estes cristais, e em sistemas com altas concentrações de água é difícil evitar que esta suspensão ocasione o bloqueio do duto (Camargo *et al.*, 2006).

Sistemas com água e THF formam hidratos de estrutura II em condições de baixas pressões. Estes são utilizados como modelos para estudos relacionados à compreensão da formação e dissociação de hidratos, devido à sua simplicidade em relação aos hidratos de gás (pressões elevadas). O THF também é usado como aditivo a fim de se armazenar gases a pressões reduzidas pela formação de hidratos binários, como o hidrato de H₂/THF (Strobel *et al.*, 2009). Zong *et al.* (2015) avaliaram a remoção de CO₂ de uma mistura de gases (CH₄ e CO₂) com formação de hidratos em soluções aquosas e observaram uma maior seletividade pelo CO₂ com o THF em solução.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



ENBEQ
2016

XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

As aplicações do THF em sistemas de formação de hidratos tem gerado esforços para a predição do equilíbrio líquido-hidrato (ELH) de THF/água, principalmente, pelo comportamento complexo da fase fluida. A descrição deste equilíbrio com os modelos termodinâmicos estatísticos de van der Waals e Platteeuw (1959) e Holder *et al.* (1980) requer o conhecimento da atividade dos componentes na fase líquida, diferentemente da abordagem para hidratos de gás. Desta forma, a literatura propõe modelos para previsão dos equilíbrios de THF/água. Bolas *et al.* (2009) descreveram o ELV reestimando parâmetros do modelo NRTL de energia livre de Gibbs em excesso. Miguez *et al.* (2015) descreveram qualitativamente o ELV estimando parâmetros para a equação de estado SAFT-VR. Heslund *et al.* (2013) modelaram o ELV reestimando parâmetros para a equação de estado CPA com resultados qualitativos. Através da CPA para descrever a fase líquida, Heslund *et al.* (2014) reestimaram parâmetros para o ELH prevendo a faixa de composição de THF até 0,07 molar a 101,3 kPa. Strobel *et al.* (2009) descreveram o ELH a 101,3 kPa até a composição de 0,1 molar de THF utilizando a equação de van Laar para cálculo do coeficiente de atividade.

Diante das necessidades de garantia de escoamento e da compreensão do sistema THF/água, este trabalho tem o objetivo de analisar um sistema-modelo da formação de hidrato de THF em condições de óleo-dominante. A análise proposta aborda a geração de dados experimentais de propriedades da formação de hidrato e/ou gelo e a reestimação de parâmetros para predição das condições de equilíbrio do sistema THF/água.

2. METODOLOGIA

2.1. Metodologia e aparato experimental

Os experimentos realizados correspondem ao resfriamento (-0,2 K/min) de duas misturas em um tanque agitado (100 mL) até uma condição de supersaturação de THF na fase aquosa. As misturas investigadas foram: THF/água (mist. I) e THF/água/iso-octano/ramnolípídeo (mist. II). O aparato (EasyMax, Mettler-Toledo) utiliza um sistema Peltier para a imposição do perfil de temperatura. A diferença entre a temperatura da parede externa e a temperatura do meio, ao longo do tempo, foi usada para relacionar a taxa instantânea de liberação de calor e a taxa de reação de formação de hidrato. Aspectos relativos ao efeito da presença de THF na emulsão de água e óleo são avaliados e relacionados com a distribuição de tamanhos das gotas de água, medidas a partir de imagens da suspensão, captadas com uma sonda boroscópica (PVM, Mettler-Toledo).

2.2. Modelagem teórico-computacional

Na linha teórico-computacional, foram reestimados parâmetros do modelo de energia livre de Gibbs em excesso (NRTL) a partir de dados de ELV e diluição infinita (Kojima *et al.*, 1997) e parâmetros de cavidade do potencial de Kihara utilizados no modelo de van der Waals e Platteeuw (1959) a partir de dados de ELH do sistema THF (1) / água (2).

Modelo para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida:

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



O modelo de energia livre de Gibbs em excesso abordado nesse trabalho foi o modelo NRTL para uma mistura binária cujos coeficientes de atividade são descritos pelas Equações 1 e 2,

$$\gamma_{12} = x_2 \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + G_{12}x_1} + \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} \right) - x_2 x_1 \left(\frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + G_{21}x_2)^2} + \frac{G_{12}^2\tau_{12}}{(x_2 + G_{12}x_1)^2} \right) \quad (1)$$

$$\gamma_{21} = x_1 \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + G_{12}x_1} + \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} \right) - x_1 x_2 \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + G_{12}x_1)^2} + \frac{G_{21}^2\tau_{21}}{(x_1 + G_{21}x_2)^2} \right) \quad (2)$$

onde $\tau_{ik} = A_{ik}/T$ são os parâmetros de interação binária, α o fator de não aleatoriedade considerado simétrico e $G_{ik} = \exp(\alpha \tau_{ik})$. As pressões de saturação para o cálculo do ELV foram descritas pela equação de Antoine com parâmetros de Polling *et al.* (2004).

Modelagem do potencial químico da água (2) na fase hidrato:

A teoria original de van der Waals e Platteeuw (1959) resulta em uma expressão para a diferença de potencial químico da água (2) entre o hidrato e a estrutura não ocupada (EL), apresentada na Equação 3.

$$\frac{\Delta\mu_2^{EL-H}}{RT} = -\sum_j \nu_j \ln \left(1 - \frac{CL_{1,j} f_1^H}{1 + CL_{1,j} f_1^H} \right) \quad (3)$$

Considerando a condição de equilíbrio entre as fases, a fugacidade do THF na fase hidrato pode ser igualada à fugacidade do THF na fase líquida, logo, $f_1^H = f_1^L = x_1 \gamma_{12} P_1^{sat}(T)$.

Segundo a teoria de Lennard-Jones-Devonshire, as constantes de Langmuir ($CL_{1,j}$), que quantificam a atratividade entre a molécula hóspede e a estrutura hospedeira, podem ser calculadas com simetria esférica fazendo uso do potencial de interação de pares de Kihara, segundo a Equação 4, sendo j o índice referente aos tipos de cavidades da estrutura.

$$CL_{1,j} = \frac{4\pi}{k_B T} \int_0^a \exp\left(\frac{-X(r)}{k_B T}\right) r^2 dr \quad (4)$$

$$X(r) = 2Z_j \varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_j^{11}} \left(\Delta 10(r) + \frac{a}{R_j} \Delta 11(r) \right) - \frac{\sigma^6}{R_j^5} \left(\Delta 4(r) + \frac{a}{R_j} \Delta 5(r) \right) \right] \frac{1}{r}$$

$$\Delta N(r) = \frac{\left[\left(1 - \frac{r}{R_j} - \frac{a}{R_j} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_j} - \frac{a}{R_j} \right)^{-N} \right]}{N} \quad N = 4, 5, 10 \text{ e } 11.$$

Hidratos de THF formam apenas estrutura II e os dados característicos de cada cavidade desta estrutura segundo van der Waals e Platteeuw (1959) abordados neste trabalho foram: $\nu_j = (2/17 ; 1/17)$; $R_j[\text{\AA}] = (3,91 ; 4,73)$ e $Z_j = (20 ; 28)$.

Modelagem do potencial químico da água (2) na fase líquida coexistente:

A partir da descrição do potencial químico pela termodinâmica clássica para uma substância pura é possível expressar a diferença de potencial químico da água(2) na estrutura não ocupada (EL) em relação a fase líquida na forma da Equação 5, supondo as diferenças das capacidades caloríficas e dos volumes molares constantes (Holder *et al.*, 1980).

$$\frac{\Delta\mu_2^{EL-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_2^0}{RT_0} + \frac{\Delta v_2^0}{RT} (P_0 - P) - \left(\frac{\Delta h_2^0 - T_0 \Delta C p_2^0}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \left(\frac{\Delta C p_2^0}{R} \right) \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \ln(\gamma_{21} x_2) \quad (5)$$

Neste trabalho, a pressão e a temperatura abordadas como referência foram as do ponto triplo da água ($P_0 = 612,619$ e $T_0 = 273,179$) e os parâmetros termodinâmicos de formação da estrutura não ocupada foram os apresentados no trabalho de Jonh *et al.* (1985) para a estrutura II.

A partir da modelagem proposta o ELH é então descrito pela igualdade entre os potenciais da água em ambas as fases considerando a fase intermediária da estrutura não ocupada (EL), $\Delta\mu_2^{EL-H} = \Delta\mu_2^{EL-L}$.

Procedimento de estimação de parâmetros:

O objetivo da estimação de parâmetros consiste na minimização da função objetivo, medida da distância entre os dados experimentais e as previsões do modelo. A rotina faz uso de uma função de máxima verossimilhança. Neste trabalho utilizou-se o método enxame de partículas como o método estocástico (Schwaab, 2005) para atingir uma boa estimativa inicial fornecida ao método Quasi-Newton (Press *et al.*, 1992), método determinístico que faz uso de técnicas do cálculo diferencial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise da mistura I (THF/água)

O resfriamento da mist. I de 0,059 molar de THF (19% em peso) atingiu as condições de equilíbrio reportadas pela literatura (277,55 K a 101,3 kPa) para a formação de hidrato. Comparando-o ao resfriamento da água pura e a formação de gelo em 273,18 K a 101,3 kPa, Figura 1. Aspectos visuais da diferença entre os cristais de uma formação predominante de hidrato e de cristais de gelo puderam ser observados.

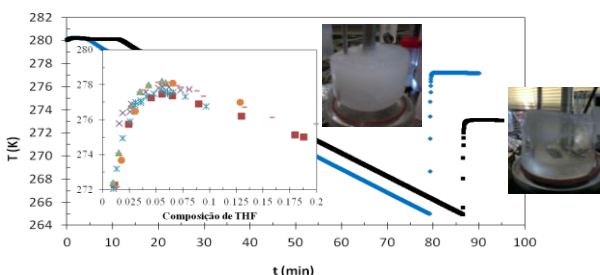


Figura 1 – Variação da temperatura da mist. I com formação de hidrato (◆) em comparação com a formação de gelo (■), ambos a 500 rpm. Imagens dos sistemas ao final do experimento. Dados experimentais (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino *et al.*, 2006; Otake *et al.*, 2000) do ELH de THF/água.

3.2. Análise da mistura II (THF/água/iso-octano/ramnolípídeo)

Imagens microscópicas, Figura 2, da emulsão da mist. II (10g água + 10g THF + 40g iso-octano + 0,08g ramnolípídeo) em comparação com uma emulsão composta pelas mesmas quantidades de água, iso-octano e ramnolípídeo e submetidos a agitação de 500 rpm, diferenciam uma emulsão abnormal resultante da mist. II de uma emulsão A/O na ausência de THF (10g água + 40g iso-octano + 0,08g ramnolípídeo).

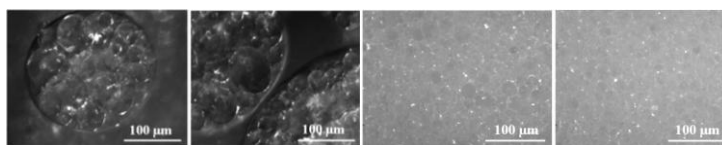


Figura 2 – Imagens microscópicas da emulsão abnormal (mist. II) com THF à direita e da emulsão A/O (10g água + 40g iso-octano + 0,08g ramnolípídeo) sem THF à esquerda.

O resfriamento da mist. II, Figura 3, atingiu a condição de equilíbrio (276.86 K/3,71 °C a 101,3 kPa) reportada pela literatura (York e Firoozabadi, 2009) para formação predominante de hidrato. Ao comparar este equilíbrio com o equilíbrio alcançado na mist. I, Figura 1, é possível avaliar que a composição dentro das gotas de água é próxima à da mist. I embora as composições globais sejam distintas. O equilíbrio da formação de gelo ocorre em 272,42 K/0,73 °C a 101,3 kPa para a mistura sem THF, Figura 3. As imagens microscópicas da mist. II ao longo do resfriamento permitem observar alterações na coloração e nos tamanhos das gotas com o surgimento de cristais de hidrato.

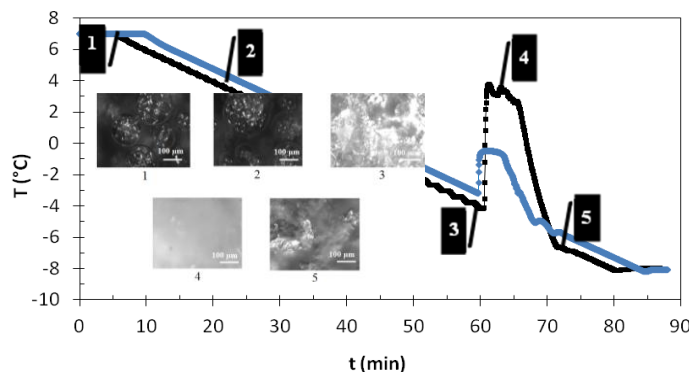


Figura 3 – Variação da temperatura da mist. II ao longo do resfriamento com formação de hidrato (■) e com a formação de gelo (◆) a 500 rpm. Imagens microscópicas dos instantes em que ocorrem alterações no perfil de resfriamento da formação de hidrato.

3.3. Resultados preditos do ELV e ELH do sistema THF/água

Os equilíbrios alcançados pelos resultados experimentais e a relevância da descrição do ELH de THF/água, diante da baixa precisão encontrada da literatura para prevê-lo, levou à necessidade da reestimação de parâmetros dos modelos. Diferentemente dos equilíbrios de hidrato de gás, a modelagem do equilíbrio de hidrato de THF requer a escolha de um modelo e de parâmetros adequados para o cálculo do coeficiente de atividade, Equações 3 e 4. Desta forma, através dos dados de ELV e diluição infinita, reestimou-se parâmetros do modelo de energia livre de Gibbs (NRTL) obtendo o seguinte conjunto: $(A_{12}[K]; A_{21}[K]; \alpha) = (665,445; 943,360; 0,48773)$. Estes parâmetros permitiram a previsão do ELV do sistema THF/água e um bom ajuste dos dados experimentais da literatura, Figura 4.

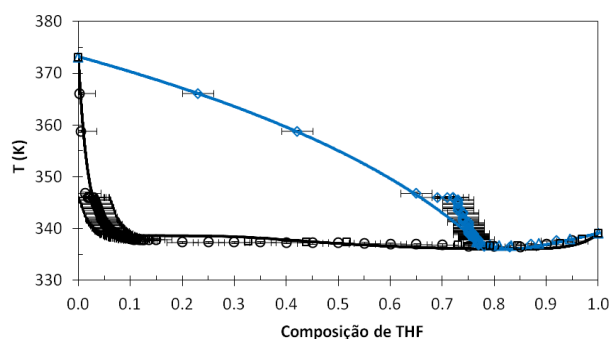
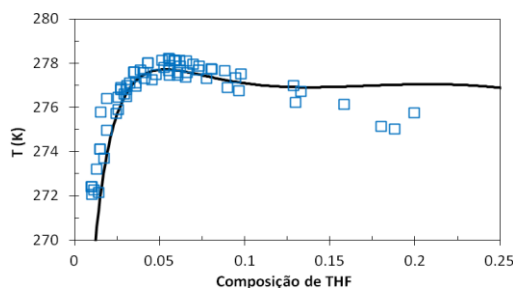


Figura 4 – Curva predita para o ELV do sistema THF/água a 101,3 kPa com dados experimentais de Pinder et al. (1973) e Gmehling e Onken (1977).

Os parâmetros para descrição dos coeficientes de atividade foram usados na extrapolação do modelo (NRTL) até regiões de menores temperaturas e no cálculo do ELH. Para este cálculo, admitindo a heurística $a = \sigma / 2$, reestimou-se os parâmetros do potencial de Kihara obtendo-se o seguinte conjunto: $(a[\text{\AA}]; \sigma[\text{\AA}]; \varepsilon / k_B[K]) = (0,4894215; 0,978843; 4657,44)$ e ajustando dados do ELH do sistema THF/água. Logo, com os modelos e parâmetros adequados foi possível prever as condições reportadas na literatura para composições de até 0,125 molar de THF, Figura 5.





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Figura 5 – Curva predita para o ELH do sistema THF/água a 101,3 kPa e dados experimentais (Anderson *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2006; 1989; Leaist *et al.*, 1982; Makino *et al.*, 2006; Otake *et al.*, 2000).

4. CONCLUSÃO

Condições de equilíbrio semelhantes foram observadas entre as misturas I e II. Aspectos visuais ressaltaram características da formação de hidrato. Os parâmetros do modelo NRTL contribuíram para um ajuste adequado do ELV e juntamente com os parâmetros do potencial de Kihara para uma previsão inicial do ELH. Este último resultado explicitou a importância do modelo e dos parâmetros que descrevem a atividade da fase líquida neste sistema.

5. NOMENCLATURA

x	Composição da fase líquida	P [Pa]	Pressão
k_B [m ² kg s ⁻² K ⁻¹]	Constante de Boltzmann	EL	Fase hipotética (estrutura não ocupada)
R [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	Constante universal dos gases	L	Fase líquida
T [K]	Temperatura	H	Fase hidrato

6. REFERÊNCIAS

- ANDERSON, R., CHAPOY, A., TOHIDI, B., (2007), Phase Relations and Binary Clathrate Hydrate Formation in the System H₂-THF-H₂O. *Langmuir*, v. 23, p. 3440-3444.
- BOLLAS, G. M., BARTON, P. I., MITSOS, A., (2009), Bilevel optimization formulation for parameter estimation in vapor-liquid(-liquid) phase equilibrium problems. *Chem. Eng. S.*, v. 64, p. 1768-1783.
- CAMARGO, R., PALERMO, T., (2002) Rheological properties of hydrate suspensions in an asphaltenic crude oil. *ICGH4*, Yokohama, Japan, May 19-23.
- DELAHAYE, A., FOURNAISON, L., MARINHAS, S., CHATTI, I., PETITET, J., DALMAZZONE, D., FURST, W., (2006), Effect of THF on equilibrium pressure and dissociation enthalpy of CO₂ hydrates applied to secondary refrigeration. *Ind. Eng. Chem. Research*, v. 45, n. 1, p. 391-397.
- GMEHLING, J., ONKEN, U., (1977), Vapor liquid equilibrium data collection/Pt. 1. Aqueous-organic systems. Part 1. *DECHEMA*, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparateswesen, vol.1, Chemische Technik und Biotechnologie eV.
- JOHN, V.T., PAPADOPOULOS, K. D., HOLDER, G. D., (1985), A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *AIChE J.*, v.31, n.2, p. 252-259.
- KOJIMA, K., ZHANG, S., HIAKI, T., (1997), Measuring methods of infinite dilution activity coefficients and database for systems including water. *Fluid Phase Equilibria*, v.131, p. 145-179.



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

HERSLUND, P. J., THOMSEN, K., ABILDSKOV, J., SOLMS, N. von, (2013), Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to model the fluid phase behaviour of binary mixtures of water and tetrahydrofuran. *Fluid Phase Equilibria*, v. 356, p. 209-222.

HERSLUND, P. J., THOMSEN, K., ABILDSKOV, J., SOLMS, N. von, (2014), Modelling of tetrahydrofuran promoted gas hydrate systems for carbon dioxide capture processes. *Fluid Phase Equilibria*, v. 375, p. 45-65.

HOLDER, G. D., COBRIN, G., PAPADOPOULOS, K. D., (1980), Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. *Ind. & Eng. Chem. Fund.*, n. 2, p. 282-286.

LEAIST, D. G., MURRAY, J. J., POST, M. L., DAVIDSON, D. W., (1982), Enthalpies of Decomposition and Heat Capacities of Ethylene Oxide and Tetrahydrofuran Hydrates, *Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 4175-4178.

MAKINO, T., SUGAHARA, T., OHGAKI, K., (2005), Stability boundaries of tetrahydrofuran + water system. *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 2058-2060.

MÍGUEZ, J. M., PIÑEIRO, M. M., ALGABA, J., MEDIBOURE, B., TORRÉ, J. P., BLAS, F. J., (2015), *J. Phys. Chem. B.*, v. 119, p. 14288-14302.

OTAKE, K., TSUJI, T., SATO, I., AKIYA, T., SAKO, T., HONGO, M., (2000), A proposal of a new technique for the density measurement of solids. *Fluid Phase Equilibria*, v. 171, n. 1-2, p. 175-179.

PINDER, K. L., (1973), Activity of water in solution with tetrahydrofuran. *J. Chem. Eng. Data*, v. 18, n.3, p. 275-277.

POLING, B. E. PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P., THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS, 5th., McGRAW-HILL, New York, 2004.

PRESS, W. H., Teukolsky, S. A.; Vetterling, W.T.; Flannery, B. P., Numerical Recipes in FORTRAN. 2th., Cambridge University Press, 1992.

SCHWAAB, M. (2005), Avaliação de Algoritmos Heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. Dissertação de mestrado, PEQ/UFRJ.

STROBEL, T., KOH, C., SLOAN, E. D., (2009), Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates. *Fluid Phase Equilibria*, v. 280, p. 61-67.

VAN DER WAALS, J. H., PLATTEEUW, J.C., (1959), Clathrate Solutions, *Adv. chem. phyc.*, v. 2, p. 1-57.

YORK, J. D., FIROOZABADI, A., (2009), Effect of Salinity on Hydrate. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2937-2946.

ZHONG, D-L., LI, Z., LU, Y-Y., WANG, J-L., YAN, J., Evaluation of CO₂ removal from a CO₂+CH₄ gas mixture using gas hydrate formation in liquid water and THF solutions. *Applied Energy*, v.158, p.133-141.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

