

CÁLCULO DA PRESSÃO DE DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE COM O MODELO PR-LCVM-UNIFAC

¹ Igor Emanuel da Silva Lins; ¹ Márcio Santos Souza Carôso; ² Gloria Meyberg Nunes Costa;
^{2,3} Silvio Alexandre Beisl Vieira de Melo

¹ Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial

³ Universidade Federal da Bahia, CIENAM, Campus Universitário da Federação/Ondina

E-mail para contato: gmeyberg@ufba.br

Resumo: O cálculo da pressão de dissociação de hidratos usando o modelo PR-LCVM-UNIFAC, que propõe o valor padrão de 0,36 para o parâmetro de ponderação da regra de mistura LCVM, pode oferecer desvios relativos médios consideravelmente menores quando comparados aos desvios apresentados pelo modelo utilizando o valor padrão, se for feito o ajuste desse parâmetro, dentro de pequenos intervalos. O modelo empregado, diferente dos modelos encontrados na literatura, conseguiu descrever de forma bastante aceitável os sistemas estudados, com a necessidade de estimação apenas do parâmetro de ponderação λ mesmo com a presença de inibidores. A predição da formação de hidratos é crucial devido ao elevado risco operacional que ocasiona na produção de gás natural, requerendo o cálculo preciso da pressão de dissociação de hidratos, bem como o seu comportamento de fases na presença de inibidores orgânicos. No presente trabalho, o modelo PR-LCVM-UNIFAC é avaliado para esse cálculo, realizando-se uma análise de sensibilidade do valor do parâmetro de ponderação do modelo LCVM, buscando-se obter menores desvios relativos médios em relação aos dados experimentais para a predição da pressão de dissociação. Foram obtidos desvios de 15,0%, 7,1% e 1,3% para os sistemas com propano + etilenoglicol, metano + metanol e metano + etano + metanol, respectivamente.

Palavras-chave: hidrato, gás natural, equação de estado, inibição.

1. INTRODUÇÃO

Os hidratos são definidos como compostos sólidos cristalinos de rede tridimensional, formados a partir de uma maior estabilização energética provocada pela presença das moléculas “anfitriãs”, que são as moléculas de água (em fase líquida ou vapor), e das moléculas “hóspedes”, que são as moléculas gasosas presentes em misturas de gás natural. Na estrutura do hidrato, a molécula de água forma uma “armadilha”, onde a molécula de gás é aprisionada. A formação de hidratos requer três condições: combinação de baixas temperaturas e altas pressões, presença da molécula formadora e quantidades suficientes de água (Carroll, 2009). O problema de hidratos estende-se para situações de escoamento de gás, onde há variações de temperatura e pressão, podendo ocorrer a formação e até o entupimento da linha. Pode-se avaliar as condições nas quais se forma hidrato através da análise do equilíbrio de fases envolvido, expresso pela curva da pressão de dissociação em função da temperatura, onde há formação na região à esquerda da curva (maiores pressões e menores temperaturas), ao passo que não há formação na região à direita. Visto que a

formação de hidratos representa um risco operacional, logístico e de segurança, atua-se para evitar a ocorrência do fenômeno. Para tal, utiliza-se os inibidores orgânicos, que diluídos em água, alteram a curva de dissociação do hidrato, aumentando a pressão de dissociação e diminuindo sua respectiva temperatura. Os inibidores mais comumente usados são metanol e mono, di e trietilenoglicol (Pedersen *et al.*, 2014). Para um projeto adequado de sistemas de produção de gás, é indispensável a correta predição da formação de hidratos. Van der Waals e Platteeuw (1959) desenvolveram o primeiro método de predição da formação de hidratos, um modelo estatístico capaz de determinar o potencial químico da água em fase hidrato. Parrish e Prausnitz (1972) desenvolveram um algoritmo para o cálculo da pressão de dissociação envolvendo misturas, usando o modelo físico de Van der Waals-Platteeuw (1959) e do cálculo da fugacidade para o estudo do comportamento da mistura gasosa. Farzaneh-Gord *et al.* (2013) investigaram o problema de formação de hidratos em tubulações subterrâneas de gás natural. Meragawi *et al.* (2016) utilizaram as equações PC-SAFT (Gross-Sadowski, 2001) e Peng-Robinson (1976) para cálculos de equilíbrio de fases envolvendo hidratos de substâncias puras e misturas. Diferente da complexidade dos modelos normalmente disponíveis na literatura empregados em cálculos envolvendo equilíbrio de fases em hidratos, este trabalho propõe o uso de um modelo simples, havendo a necessidade de se estimar apenas um parâmetro.

Neste trabalho, é utilizado o modelo de Parrish-Prausnitz (1972) para calcular a pressão de dissociação do hidrato. Para o tratamento termodinâmico da mistura gasosa, é usada a equação de estado de Peng-Robinson (PR) (1976) com a regra de mistura LCVM (Boukouvalas *et al.*, 1994), uma combinação linear das regras de Huron-Vidal (1979) e MHV1 (Michelsen, 1990). É realizada uma avaliação do valor do parâmetro λ da regra de mistura LCVM, que é responsável por ponderar a influência dos modelos de Huron-Vidal e MHV1, a fim de se obter um menor desvio relativo médio entre as pressões de dissociação calculada e a experimental. Os coeficientes de atividade dos componentes da mistura líquida, bem como da mistura gasosa, requeridos pelo modelo LCVM, são calculados pelo modelo UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975). Foram realizados cálculos de equilíbrio de fases para os sistemas envolvendo propano + etilenoglicol, metano + metanol e metano + etano + metanol. Os respectivos dados experimentais foram obtidos de Mahmoodayhdam e Bishnoi (2002), Ng e Robinson (1985) e Ng e Robinson (1983).

2. METODOLOGIA

Para o cálculo da pressão de dissociação de hidratos, Parrish e Prausnitz (1972) descrevem o equilíbrio de fases concebendo um estado hipotético β , formando assim o seguinte caminho

termodinâmico: Água (L) \rightarrow Estrutura vazia de hidrato (β); Estrutura vazia de hidrato (β) \rightarrow Estrutura preenchida (L). A diferença de potencial químico entre água livre e o hidrato pode ser determinada pela soma das diferenças de potencial das duas etapas descritas:

$$\mu^H - \mu^L = (\mu^H - \mu^\beta) + (\mu^\beta - \mu^L) \quad (1)$$

Segundo o critério de equilíbrio de fases, o lado esquerdo da equação é zero, de modo que, no equilíbrio, tem-se a seguinte igualdade, cuja resolução fornece a curva de dissociação:

$$\Delta\mu(T, P)^{\beta-L} = \Delta\mu(T, P)^{\beta-H} \quad (2)$$

Segundo Van der Waals e Platteeuw (1959), os dois lados da Eq. 2 podem ser expressos por:

$$\Delta\mu^{H-\beta} = \mu^H - \mu^\beta = RT \sum_i \nu_i \ln \left[1 - \sum_j C_{ji} f_j / (1 + \sum_j C_{ji} f_j) \right] \quad (3)$$

onde ν_i é o número de cavidades do tipo i por molécula de água, f_j é a fugacidade do componente j na fase líquida, calculada pelo método PR-LCVM-UNIFAC, C_{ji} é a constante de Langmuir.

De acordo com Parrish e Prausnitz (1972), a diferença do potencial químico entre a água líquida e o hidrato vazio é expressa por:

$$\frac{\Delta\mu_{H_2O}^{\beta-L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_{H_2O}^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_{H_2O}^{\beta-L}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_{H_2O}^{\beta-L}}{RT} dP - \ln(x_{H_2O} \gamma) \quad (4)$$

sendo $\Delta\mu_{H_2O}^0$ a diferença de potencial químico da água entre os estados β e L nas condições de referência ($T_0 = 273,15$ K e $P_0 = 0$), cujos valores podem ser encontrados em Parrish-Prausnitz (1972). $\Delta h_{H_2O}^{\beta-L}$ e $\Delta v_{H_2O}^{\beta-L}$ são as diferenças de entalpia e volume molar entre as fases β e L, respectivamente. x_{H_2O} é a composição da água em fase líquida e γ o coeficiente de atividade da água, calculado pelo método UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1975).

Para determinar o coeficiente de fugacidade dos componentes da mistura gasosa a ser utilizado na Eq. 3, foi empregada a regra de mistura LCVM (Boukouvalas *et al.*, 1994) com a equação de Peng-Robinson (1976):

$$\frac{a}{bRT} = \sum x_j \frac{a_j}{b_j RT} + \left(\frac{\lambda}{A_V} + \frac{1-\lambda}{A_M} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_M} \sum x_j \ln \left(\frac{b}{b_j} \right) \quad (5)$$

sendo x_j a fração molar do componente j na mistura. a e a_j são parâmetros de interação da mistura e do componente j , respectivamente. b e b_j fatores de covolume para a mistura e para o componente j , respectivamente. A_V e A_M são constantes iguais a -0,623 e -0,52 para a equação PR. G^E designa a energia livre de Gibbs em excesso e o seu cálculo é usando o método UNIFAC. λ é o parâmetro de ponderação da influência das regras de Huron-Vidal e MHV1, cujo valor é estudado neste trabalho.

A comparação entre a pressão experimental e a calculada é dado pelo monitoramento de AADP (*Average Absolut percent Deviantion in Pressure*):

$$AADP(\%) = \frac{1}{N_{\text{pontos}}} \sum_i^{N_{\text{pontos}}} \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (6)$$

sendo P_i^{exp} e P_i^{cal} as i -ésimas pressões experimentais e calculadas, respectivamente. N_{pontos} é o número de pontos experimentais. O cálculo do desvio é realizado para cada sistema e valor de λ empregados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É possível realizar o cálculo da curva de dissociação de hidratos em função da temperatura utilizando-se o algoritmo de Parrish-Prausnitz (1972) com o emprego do modelo PR-LCVM-UNIFAC para os cálculos termodinâmicos. O parâmetro de ponderação λ da regra de mistura LCVM possui o valor padrão de 0,36 (Boukouvalas *et al.*, 1994). Contudo, esse valor muitas vezes não é adequado para descrever razoavelmente o comportamento de sistemas a certas condições de temperatura, apresentando altos desvios relativos. Por isso, foram realizadas análises de sensibilidade do parâmetro de ponderação λ para três sistemas, que foram denominados sistemas I, II e III.

Para o sistema I, com propano e etilenoglicol como inibidor a uma composição mássica de 0,1499, foram realizadas análises de λ para 7 pontos, além do correspondente ao valor padrão 0,36, no intervalo [-3, 2]. Os resultados são mostrados na Tabela 1 e nas Fig. 1(a) e 1(b). Na Fig. 1(a), os círculos designam dados experimentais obtidos de Mahmoodayhdam e Bishnoi (2002).

É importante observar o elevado valor para o desvio relativo médio (59,2%) para $\lambda = 0,36$. Deve-se levar em consideração a alta polaridade do inibidor empregado (etilenoglicol) e a dificuldade do modelo utilizado, com $\lambda = 0,36$, em descrever esse fator. Como o intervalo de temperatura é pequeno, não foi possível observar a sua influência nos valores do desvio relativo. Analisando a Fig. 1(b), foi possível constatar que, para esse sistema, não houve um ponto mínimo

do desvio percentual dentro do intervalo analisado, e sim a tendência em uma das extremidades, significando que possivelmente o valor do mínimo desvio deve ocorrer em um valor correspondente de λ maior em termos absolutos. Contudo, mesmo não sendo encontrado um ponto de mínimo, foi possível diminuir o valor do desvio relativo de forma satisfatória, com o mesmo passando de 59,2% com $\lambda = 0,36$ (valor padrão) para 15,0% com $\lambda = -3$. A Fig. 1(a) mostra com clareza essa diminuição.

Tabela 1 – Valores de λ e seus respectivos desvios relativos, em %, para o sistema I

λ	-3	-2	-1,5	-1	0,36	1	1,5	2
AADP (%)	15,0	26,5	32,6	39,2	59,2	69,6	78,0	87,7

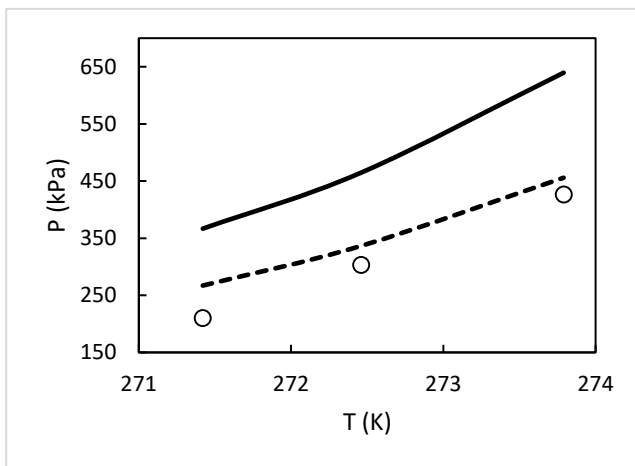


Figura 1(a) – Curva da pressão de dissociação (kPa) em função da temperatura (K) para $\lambda = 0,36$ (contínua) e $\lambda = -3$ (tracejada) para o sistema I

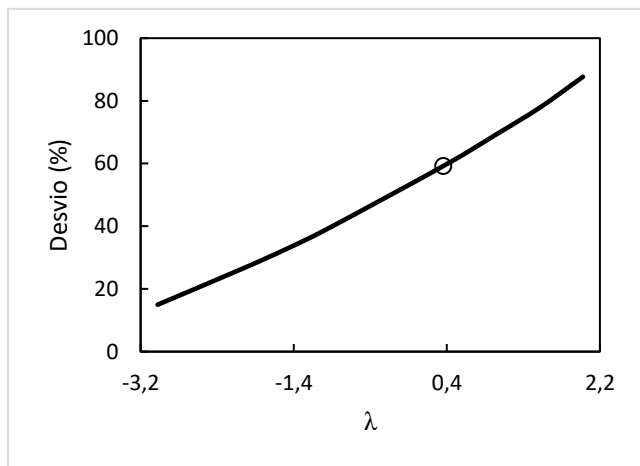


Figura 1(b) – Gráfico do desvio relativo médio (%) em função do parâmetro de ponderação λ . O ponto em destaque representa o valor padrão de λ (0,36) para o sistema I

Para o sistema II, com metano tendo metanol como inibidor a uma composição de 0,35, o intervalo analisado foi de $[-2, 2]$. Os resultados são mostrados na Tabela 2 e nas Fig. 2(a) e 2(b). Na Fig. 2(a), os círculos representam dados experimentais obtidos de Ng e Robinson (1985).

Através da análise da Fig. 2(a), pode-se notar o efeito da temperatura nos valores dos desvios relativos para o valor padrão de λ : quanto maior a temperatura, maior o desvio relativo verificado. Isso ocorre porque, junto a um pequeno incremento em temperatura, há um alto incremento na pressão e o ajuste do parâmetro λ não leva em conta o efeito de altas pressões, provocando maiores desvios relativos.

Tabela 2 – Valores de λ com seus respectivos valores de desvio relativo em % para o sistema II

λ	-2	-1,5	-1	-0,5	0	0,36	0,5	1	1,3	1,5	1,7	1,8	1,9	2
AADP (%)	66,1	61,7	56,5	50,3	43,0	35,1	34,0	23,0	15,2	9,7	7,3	7,1	8,5	10,8

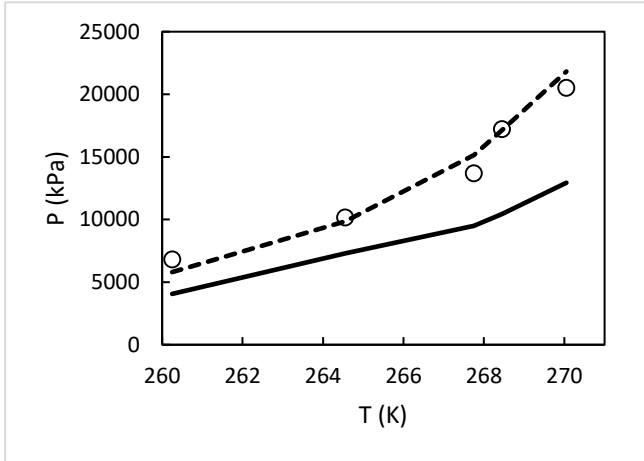


Figura 2(a) – Curva da pressão de dissociação (kPa) em função da temperatura (K) para $\lambda = 0,36$ (contínua) e $\lambda = 1,8$ (tracejada) para o sistema II

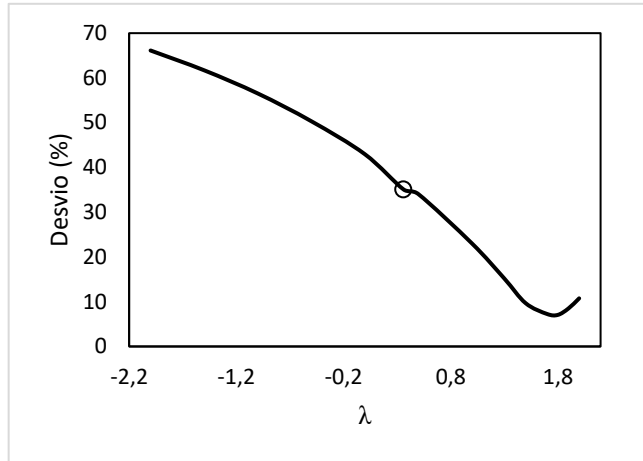


Figura 2(b) – Curva do desvio relativo médio (%) em função do parâmetro de ponderação λ . O ponto em destaque representa o valor padrão de $\lambda (0,36)$ para o sistema II

A Tabela 2 e a Fig. 2(b) mostram que há um ponto de desvio relativo mínimo dentro do intervalo estudado. Como foi realizada somente uma análise de sensibilidade, não é possível conhecer o valor mínimo. Para o valor estimado de $\lambda = 1,8$, foi alcançado um desvio relativo médio de 7,1%, valor que é bastante aceitável, visto que o parâmetro $\lambda = 0,36$ apresentou um desvio relativo médio de 35,1%. A Fig. 2(b) mostra que o valor ótimo se encontra perto do ponto $\lambda = 1,8$ estimado.

O sistema III possui metano e etano com $x_{CH_4} = 0,8951$ e metanol como inibidor (fração mássica de 0,2001). Foi feita a avaliação para oito valores de λ , além do valor padrão $\lambda = 0,36$, sendo os resultados exibidos na Tabela 3 e Fig. 3(a) e 3(b). Na Fig. 3(a), os pontos representam dados experimentais obtidos de Ng e Robinson (1983).

De forma análoga ao sistema II, observam-se maiores desvios relativos à medida em que a temperatura aumenta, o que acontece devido à deficiência do modelo com $\lambda = 0,36$ em acompanhar o elevado aumento de pressão associado a um pequeno aumento de temperatura. Observando-se a Tabela 3, é possível perceber que a utilização do valor padrão de λ já oferece um desvio relativo médio aceitável (11,6%). Porém, com o ajuste do parâmetro λ , foi possível alcançar um desvio relativo médio de apenas 1,3% com $\lambda = 1,5$. Não é objetivo deste trabalho uma otimização da função do desvio relativo. Porém, é possível afirmar, através da análise da Fig. 3(b), que o valor de $\lambda = 1,5$ encontra-se próximo ao valor ótimo. A Fig. 3(a) mostra que o valor estimado ($\lambda = 1,5$) foi capaz de descrever o sistema de forma bastante satisfatória, visto o baixíssimo valor do desvio relativo médio obtido.

Tabela 3 – Valores de λ com seus respectivos desvios relativos em % para o sistema III

λ	-2	-1,5	-1	0	0,36	1	1,5	1,75	2
AADP (%)	28,7	25,4	22,1	14,5	11,6	6,0	1,3	1,4	3,7

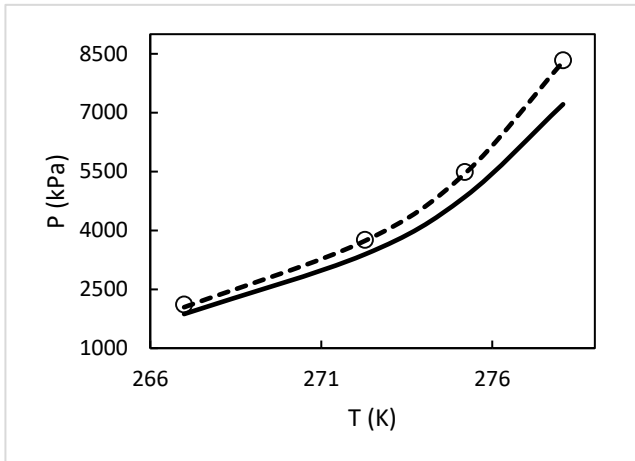


Figura 3(a) – Curva da pressão de dissociação (kPa) em função da temperatura (K) para $\lambda = 0,36$ (contínua) e $\lambda = 1,5$ (tracejada) para o sistema III

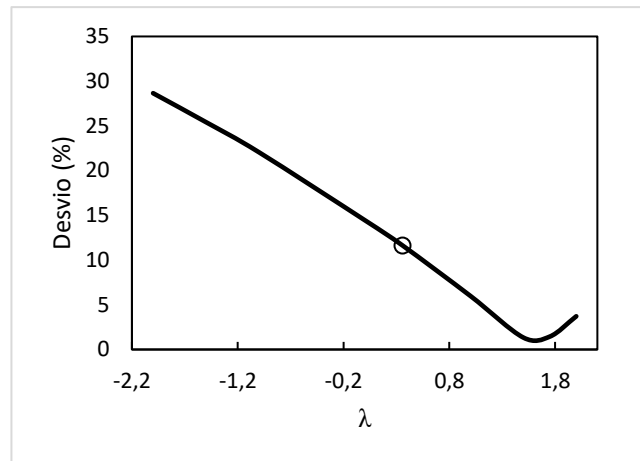


Figura 3(b) – Curva do desvio relativo médio (%) em função do parâmetro de ponderação λ . O ponto em destaque representa o valor padrão de λ (0,36) para o sistema III

Para os sistemas II e III, que possuem metanol como inibidor, é possível observar que, quanto maior a concentração do inibidor, maior é o desvio relativo apresentado. Isso sugere que o modelo com λ constante falha em descrever maiores interações entre as moléculas do inibidor orgânico e as moléculas de água. Considerando agora as Fig. 2(b) e 3(b), cujos sistemas possuem metanol como inibidor, pode-se constatar a semelhança das curvas, bem como a proximidade dos seus respectivos pontos onde o desvio relativo médio é mínimo.

4. CONCLUSÕES

O cálculo da pressão de dissociação usando o modelo preditivo PR-LCVM-UNIFAC, que propões o valor padrão de 0,36 para o parâmetro de ponderação da regra de mistura LCVM, pode oferecer desvios relativos médios consideravelmente menores quando comparados aos desvios apresentados pelo modelo utilizando o valor padrão, se for feito o ajuste desse parâmetro, dentro de pequenos intervalos. O modelo empregado, diferente dos encontrados na literatura, conseguiu descrever de forma bastante aceitável os sistemas estudados, com a necessidade de estimação apenas do parâmetro de ponderação λ mesmo com a presença de inibidores.

5. REFERÊNCIAS

BAHADORI, A.; VUTHALURU, H. B. A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.18, p. 453-457, 2009.

BOUKOUVALAS, C.; SPILIOTS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the LCVM Model: a Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules Coupled with the Original UNIFAC and the t-mPR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 92, p. 75-106, 1994.

CARROLL, J. *Natural Gas Hydrates*, Second edition, Burlington, MA, USA, Elsevier Inc., 2009.

ERICKSON, D. D. Development of a Natural Gas Hydrate Prediction Computer Program. Chemical and Petroleum Refining Engineering Thesis, Colorado School of Mines, 1983.

FARZANEH-GORD, M.; RAHBARI, H. R.; BAJELAN, M.; PILEHVARI, L. Investigation of hydrate formation in natural gas flow through underground transmission pipeline. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 15, p. 27-37, 2013.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J*, v. 21, p. 1086-1099, 1975.

HURON, M. J.; VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equation of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-ideal Mixture. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, p. 255-271, 1979.

MAHMOODAYHDAM, E.; BISHNOI, P. R. Equilibrium Data for Methane, Ethane, and Propane Incipient Hydrate Formation in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, p. 278-281, 2002.

MICHELSSEN, M. A. Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*. v. 60, p. 213-219, 1990.

NG, H.-J.; ROBINSON, D. B. Equilibrium phase composition and hydrating conditions in systems containing methanol, light hydrocarbons, carbon dioxide and hydrogen sulfide. *Fluid Phase Equilibria*, 1983.

NG, H.-J.; ROBINSON, D. B. Hydrate Formation in systems containing Methane, Ethane, Propane, Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in the Presence of Methanol. *Fluid Phase Equilibria*, v. 21, p. 145-155, 1985.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 11, p. 26-35, 1972.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN P.L.; SHAIKH J.A. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*, Second edition, New York, Taylor & Francis Group, 2014.

VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW J. C. Clathrate solutions, *Advances in Chemical Physics*, v. 2, p. 1-57, 1959.