

ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM DUTOS DE PETRÓLEO PELO MÉTODO DO CAMPO DE FASE: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DO MODELO

Mabelle Biancardi Oliveira

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

mabelle@metal.eeimvr.uff.br

José Adilson de Castro

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

adilson@metal.eeimvr.uff.br

Alexandre José da Silva

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

ajs@metal.eeimvr.uff.br

Alexandre Furtado Ferreira

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

furtado@metal.eeimvr.uff.br

Resumo: Neste trabalho objetiva-se estudar a influência dos parâmetros do modelo campo de fase na formação dos hidratos de gás. Foram investigados parâmetros tais como tensão superficial, efeito do super-resfriamento, nucleação homogênea e heterogênea. A influência de tais parâmetros foi analisada segundo a morfologia da interface e a cinética de formação dos mesmos. O modelo matemático proposto, que descreve a evolução da formação dos hidratos, consiste na solução simultânea das equações de energia e de fase, que foram resolvidas de forma acoplada através do método de volumes finitos. Resultados de simulação indicam que a diminuição da tensão superficial conduz ao aumento da rugosidade da interface e maior instabilidade desta. Observa-se ainda, com o aumento da tensão superficial há um aumento da espessura da interface, acarretando uma diminuição da cinética de formação dos hidratos. Para que a interface do hidrato pudesse avançar foi necessário um super-resfriamento de 2 K, visando reproduzir situações similares às experimentais. Na nucleação homogênea e heterogênea, duas condições foram simuladas: a) distribuição aleatória de núcleos: onde a evolução dos hidratos formados sofreu coalescência e a cinética de formação das regiões coalescidas sofreram uma leve diminuição em relação às isolados b) Nucleação em toda a extensão da parede: Neste caso a evolução caminha igualmente para dentro da região líquida, formando interfaces rugosas.

Palavras-Chave: Hidratos, Nucleação, Campo de Fase, Tensão Superficial

1. Introdução

Os hidratos de gás ou simplesmente hidratos, são compostos cristalinos, semelhantes ao gelo, definido como composto no qual, dois ou mais componentes são associados sem ligação química ordinária através de um completo encapsulamento de um tipo de molécula dentro de uma estrutura adequada formada por outra molécula como mostra (Powell, 1948), ou simplesmente, como composto molecular em que moléculas de um tipo estão incluídas nos buracos de uma rede formada por moléculas de outro tipo como mostra (Ferreira, 1999).

Apesar dos hidratos terem sido descobertos em 1811 (Makongo, 1981), só a partir de 1930 que o mundo foi se atentar para os seus problemas. No Brasil, devido às condições climáticas favoráveis, este problema só passou a se tornar relevante à medida que se começou a extrair petróleo em lâminas d'água cada vez mais profundas (Freitas, 1990) onde se encontram condições de pressão elevada e baixas temperaturas, tornando o hidrato um assunto cada vez mais importante.

Os hidratos cristalizam em dois tipos de estruturas, chamadas estruturas I e estruturas II (Rossi, 1990) e mais recentemente se descobriu dois tipos de estruturas novas, que ainda estão sendo estudadas (Bishnoi, 2001). O tipo de cristalização depende da molécula encapsulada. Moléculas pequenas cristalizam na estrutura I e moléculas grandes na estrutura II. A unidade celular da estrutura I e II é ilustrada na figura 1, onde a molécula hidratada está dentro das cavidades formadas pelas pontes de hidrogênio da água. Os números e tamanhos das cavidades são diferentes para as duas estruturas, mas em ambas, as moléculas de água estão coordenadas tetrahedricamente como no gelo, segundo Freitas (1990).

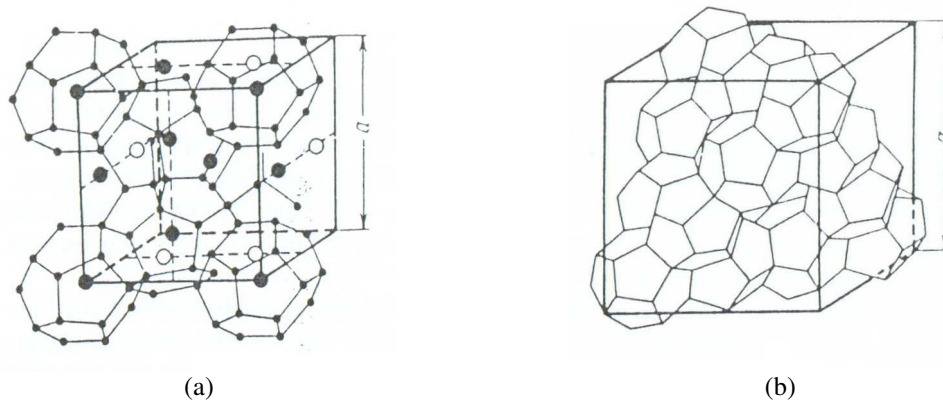


Figura 1 Hidratos de Estruturas I (a) e II (b)

Vyniauskus et al. (1983 e 1985) abriram caminho para os estudos cinéticos da formação dos hidratos de gás. Os autores formularam um modelo para predizer a taxa de formação dos hidratos de metano e de etano, respectivamente. As análises experimentais realizadas por estes autores os levaram a concluir que a cinética é similar para ambos os gases formadores de hidratos.

Englezos et al. (1987), utilizaram o mesmo equipamento de Vysniauskas (1983 e 1985) com pequenas modificações para propor a cinética de formação dos hidratos de metano e etano, no qual representa uma taxa constante para o crescimento das partículas dos hidratos. Seus estudos revelaram que a taxa de formação dos hidratos é proporcional à diferença entre as fugacidades do gás dissolvido e a fugacidade de equilíbrio das três faces na temperatura experimental.

Bishnoi et al. (1996), estudaram a cinética de formação e decomposição dos hidratos. Segundo estes autores, a formação dos hidratos é vista como um processo de cristalização que engloba a nucleação e o processo de crescimento e a decomposição dos hidratos é uma seqüência da destruição do *lattice* e no processo de desorção do gás.

Kelkar et al. (1998) formularam o primeiro modelo de dissociação de hidratos em coordenadas retilíneas, no qual o hidrato é dissociado convertendo-se em gelo.

Edmonds et al.¹, utilizaram um modelo para o cálculo de equilíbrio entre as fases encontradas no interior da tubulação, mostrando que as fases existentes no petróleo podem ser calculadas simultaneamente.

Conforme Lekvam et al, (1997), a formação e a decomposição do hidrato de metano é uma função da temperatura, podendo ser modelada por um processo pseudo-elementar. O modelo é baseado em uma reação proposta previamente para a formação do hidrato na água.

Clarke et al., (2001) realizaram experimentos para medir a cinética de decomposição ocasionada pelas misturas de hidratos. A análise da fase gasosa revelou que a composição no reator permanece constante durante o processo da decomposição.

Segundo Svandal et al. (2006) a estrutura macroscópica do hidrato é similar ao gelo, formando e crescendo nas soluções aquosas das moléculas hospedeiras, se a pressão, a temperatura e a concentração dessas moléculas forem favoráveis.

Os estudos apresentados estão voltados para entender a cinética de formação dos hidratos, nesse contexto fundamenta-se o objetivo do trabalho. O modelo do Campo de Fase possui vários parâmetros que estão ligados na formação dos hidratos podendo se avaliar a influência de seus parâmetros na morfologia e no crescimento dos hidratos.

2. Material e Métodos

No processo do Campo de Fases, o estado de todo o sistema (núcleo sólido, meio líquido e interface) é representado por um único parâmetro, conhecido como variável do campo de fase (ϕ). Para a região sólida (núcleo solidificado) $\phi = +1$, para a região líquida $\phi = 0$ e conseqüentemente a interface está entre 0 e +1. A faixa no qual ocorre a mudança da variável do Campo de Fase representa a espessura da interface.

A evolução do núcleo solidificado com o tempo é proporcional à variação de um funcional de energia livre com relação à variável ϕ , segundo Bhadeshia (2000). Esta relação é mostrada pela Eq. (1).

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\partial F}{\partial \phi} \quad (1)$$

Para a Eq.(1) o M é a mobilidades da equação e o sinal negativo garante que a densidade de energia diminuirá em relação a $\partial\phi / \partial t$, transformando o líquido para sólido, havendo um decréscimo da densidade de energia do sistema. O termo F descreve como a energia livre varia em função da variável ϕ , sendo representado pela Eq. (2).

$$F = \int_v \left[f_0 \{ \phi, T \} - \frac{\varepsilon^2}{2} (\nabla \phi)^2 \right] dV \quad (2)$$

A equação acima foi obtida por Cahn, apud Badeshia (2000) o referido autor assumiu que a densidade de energia livre pode ser resolvida por uma expansão de série de Taylor de multivariáveis. Sendo V e T o volume e a temperatura respectivamente.

A Eq. (3) a seguir foi formulada por Wheeler (1993) a partir da equação proposta por Cahn. A equação fornece a diferença entre as energias livre do líquido e do sólido no processo de formação dos hidratos e próximo a ele. ΔH é o calor latente liberado para o meio na transformação de fase, no processo de formação dos hidratos, T_m é a temperatura de formação e T é a temperatura calculada no ponto pela equação da energia. M_0 é o parâmetro que determina a mobilidade da equação de fase, controlando a termo transiente. $h(\phi)$ e $g(\phi)$ são as derivadas das Eqs. (4) e (5) respectivamente em relação a ϕ .

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_{(\theta)} \left[\varepsilon_{(\theta)}^2 \nabla^2 \phi - h'(\phi) \frac{\Delta H}{T_m} (T - T_m) - W g'(\phi) \right] \quad (3)$$

$$h(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (4)$$

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (5)$$

Pelas Eqs. (4) e (5), quando $\phi = 0$, que representaria a região somente do líquido, o terceiro e quarto termo do lado direito da Eq. (3) tornam-se nulos, similarmente para a região do sólido, os mesmos termos são nulos quando $\phi = 1$. A função $g(\phi)$, portanto, é nula em 0 e 1, garantindo que a densidade de energia terá valores diferente de zero somente na região da interface. A função $h(\phi)$ é uma função suavizante na transição da fase líquida para a fase sólida na região da interface, ou seja, para que ϕ tenha um comportamento suave dentro dos valores limites (0 e 1).

Os parâmetros $M(\theta)$ e $\varepsilon(\theta)$ são determinados pela Eq. (6) e (7), de forma similar proposta por Wheeler et al.(1993).

$$M_{(\theta)} = M_0 (1 + \delta_m \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (6)$$

$$\varepsilon_{(\theta)} = \varepsilon_0 (1 + \delta_\varepsilon \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (7)$$

Onde δ_m e δ_ε são as constantes de anisotropia. O valor de j controla o número de pontas dos hidratos, os quais irão viabilizar o crescimento do núcleo solidificado. A constante θ_0 é a orientação da interface com a máxima anisotropia, sendo o crescimento preferencial determinado previamente por θ_0 .

Os parâmetros M_0 e ε_0 são determinados pelas Eq. (8) e (9) respectivamente, onde μ^k é o coeficiente cinético interfacial, λ é a espessura da interface e σ é a tensão superficial.

$$M_0 = \frac{T_m \mu^k}{2,73 \Delta H \lambda} \quad (8)$$

$$\varepsilon_0 = \sqrt{2,73 \lambda \sigma} \quad (9)$$

O processo de solidificação consiste ainda na equação de transporte de energia que é mostrada na Eq. (10).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T + \frac{\Delta H}{C_p} h'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (10)$$

Onde D é a difusividade térmica, o ΔH o calor latente liberado para o meio no processo de formação dos hidratos e C_p é o calor específico.

As Eqs. (3) e (10) foram discretizadas pelo método dos volumes finitos. A equação da energia (10) foi resolvida em um esquema implícito, o que garante a convergência para qualquer passo no tempo, já para a equação de fase (3), foi utilizado um esquema explícito.

À equação da energia (10) foi adicionado o termo fonte, o qual representa o calor latente, liberado durante o processo de solidificação em torno da interface. Portanto a equação de fase (3) foi acoplada à equação da energia (10), através do termo fonte.

Foi adicionado ao modelo um termo fonte na equação do balanço de energia, responsável pela retirada do calor de transformação, de forma a manter a temperatura média do meio constante. As propriedades locais como capacidade térmica, condutividade térmica e densidade foram consideradas individualmente para as fases gás, líquido e hidrato, aplicando-se modelo de misturas.

3. Resultados e Discussões

3.1 Influência da tensão superficial

O objetivo desta simulação é avaliar o que as variações da tensão superficial na região da interface sólido/líquido ocasionariam no seu desenvolvimento. Essas variações são causadas por alterações de temperatura e composições dos hidratos formados.

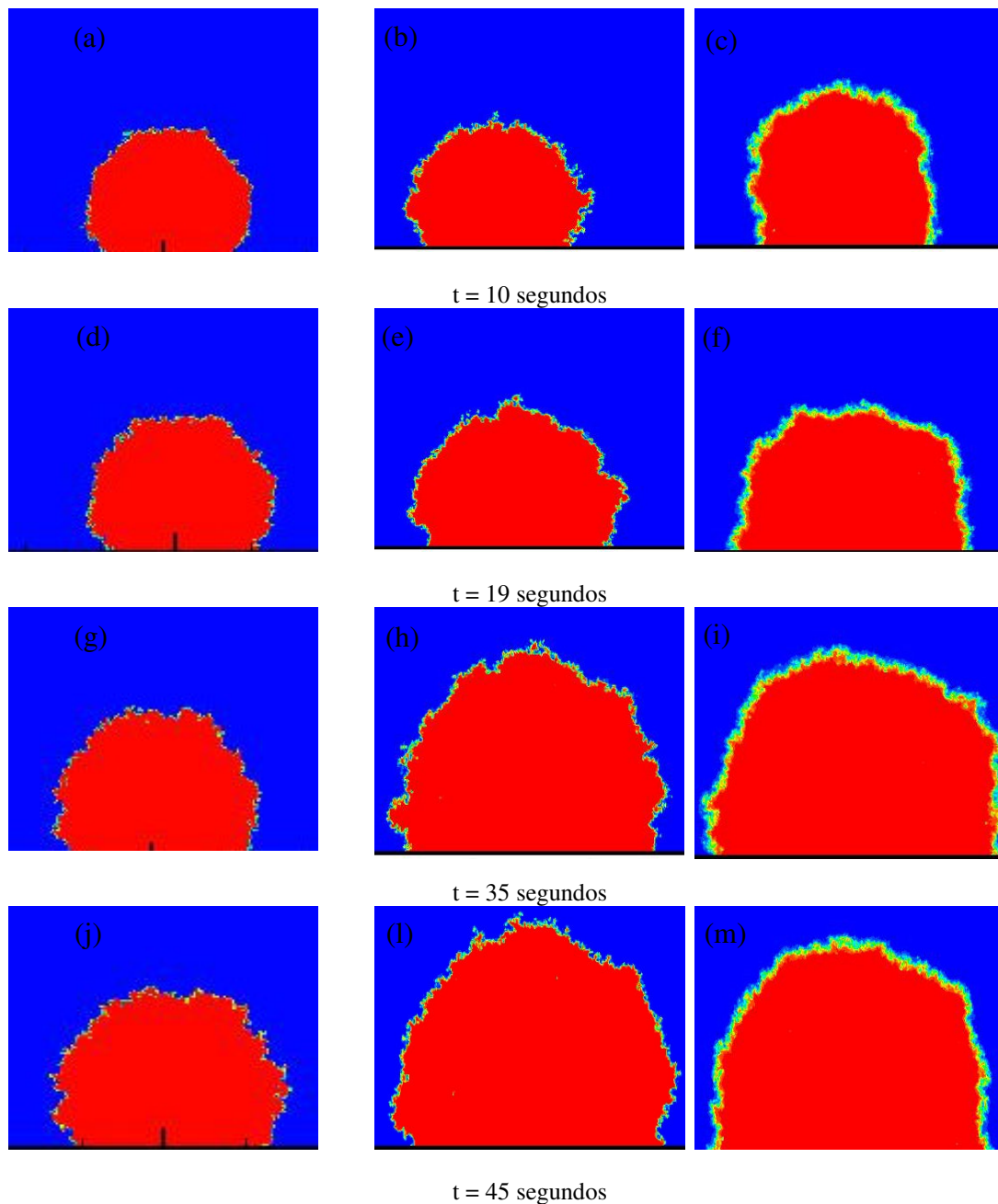


Figura 1 Simulação do crescimento do hidrato com diversas tensões superficiais

Uma seqüência de resultados obtidos pelo método do Campo de fase pode ser observada na Fig. 1 acima. Indicando uma grande diferença na morfologia do hidrato formado com as condições específicas da literatura (Smith, 2002, Clennell, 1999 e Henry, 1999), comparando com os hidratos formados com tensões superficiais maiores e menores que este valor. As comparações são feitas em uma mesma evolução temporal, sendo o núcleo formado na parede do recipiente. Nas Fig. de (a) a (c) são comparadas o crescimento do hidrato após 10 segundos do início da observação, nos resultados de morfologia não houve uma diferença expressiva, mas o volume de hidrato formado é bastante diferente. Outras comparações foram feitas em 19, 35 e 45 segundos observando-se que a morfologia do hidrato formado continua sem grandes diferenças, no entanto o volume do hidrato foi ficando cada vez mais desigual.

As tensões superficiais menores são representadas pelas figuras a esquerda, as figuras representadas ao centro são as simulações feitas com o valor da literatura (Smith, 2002, Clennell, 1999 e Henry, 1999) e as figuras a direita com tensões superficiais maiores. A rugosidade das figuras em todos os tempos observados na evolução do crescimento do hidrato são bastante diferente, podendo notar que para tensões superficiais menores, sendo representada pelas figuras a esquerda, geram hidratos com rugosidades maiores. Também se observa que a espessura da interface é diferente, pois quando se aumenta a tensão superficial a espessura aumenta, correspondendo com a literatura (Furtado, 2005), pois a tensão superficial é diretamente proporcional à espessura da interface, com isso quando se aumenta a tensão superficial à espessura da interface também aumenta.

Foi simulado pelo método do Campo de Fase o crescimento do hidrato nas situações onde se variou às tensões superficiais. Podendo a partir dos resultados simulados calcular a cinética de formação dos hidratos, onde a velocidade de crescimento na direção x é a variação do espaço (a variação do crescimento do hidrato) pelo tempo. Usando a tensão superficial de $2,2 \times 10^{-2}$ N/m que a literatura recomenda (Smith, 2002, Clennell, 1999 e Henry, 1999) temos uma velocidade de 0,034 mm/s (para o intervalo de tempo de 10 segundos). Para uma tensão superficial 10 vezes maior, a velocidade do hidrato é de 0,026 mm/s. Da mesma forma para uma tensão superficial menor em 10 vezes da utilizada pela literatura a velocidade de crescimento do hidrato formado foi aproximadamente 0,008 mm/s, para o mesmo intervalo de tempo.

Na Fig.2 observa-se a cinética de formação dos hidratos de gás, onde se pode ver o volume de hidrato formado versus o tempo. A tensão superficial está relacionada com o fator de energia livre de excesso, que impede a formação do hidrato e com o parâmetro que relaciona a interface, parâmetro este que faz com que o hidrato avance como mostra Furtado (2005). Pode-se observar na figura a seguir que tanto para uma tensão superficial maior ou menor, em relação ao adotado na literatura (Smith, 2002, Clennell, 1999 e Henry, 1999), houve uma maior contribuição da parcela que impede o avanço da interface de hidrato, tendo um volume menor de hidrato formado.

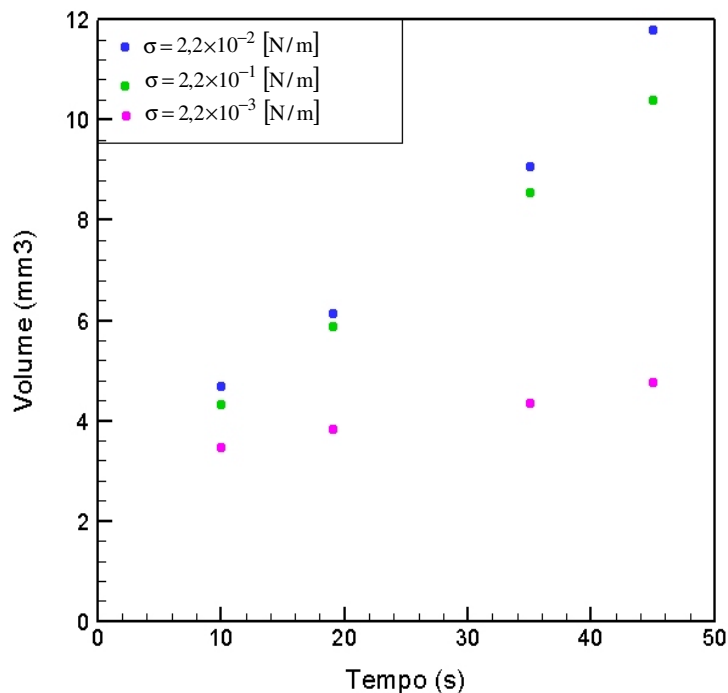


Figura 2 Influência da tensão superficial no volume de hidratos formado ao longo do tempo

5.2.1 Influencia do super-resfriamento no crescimento do hidrato

A finalidade desta simulação foi avaliar o crescimento do hidrato quando se variava o super-resfriamento. Foram feitas seis simulações variando o grau de super-resfriamento, adicionando-se ao programa uma semente na parte inferior do domínio. A temperatura inicial do sistema é de 225 K e o super-resfriamento térmico (ΔT) foi de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 K.

Demonstrando que uma vez o hidrato estando super-resfriado e com perturbações externas, como perturbações na tubulação, a interface avança para dentro da região líquida, sendo um parâmetro decisivo no avanço da interface.

Caso não tivéssemos um super-resfriamento, sem perturbações externas e com uma condição adiabática, a interface do hidrato não avançaria, ficando apenas com o tamanho do grão inicial.

Na Fig. 3 observa-se a evolução do hidrato em um mesmo período de tempo, de 2,5 segundos, para todas as variações do super-resfriamento. Nas figuras de (a) a (f) tem-se o crescimento do hidrato com um super-resfriamento (ΔT) de 20, 15, 10, 7, 5 e 3 respectivamente. Podendo notar a importância do super-resfriamento no avanço da interface, pois com o aumento do super-resfriamento a interface avança mais rapidamente para o interior da região líquida.

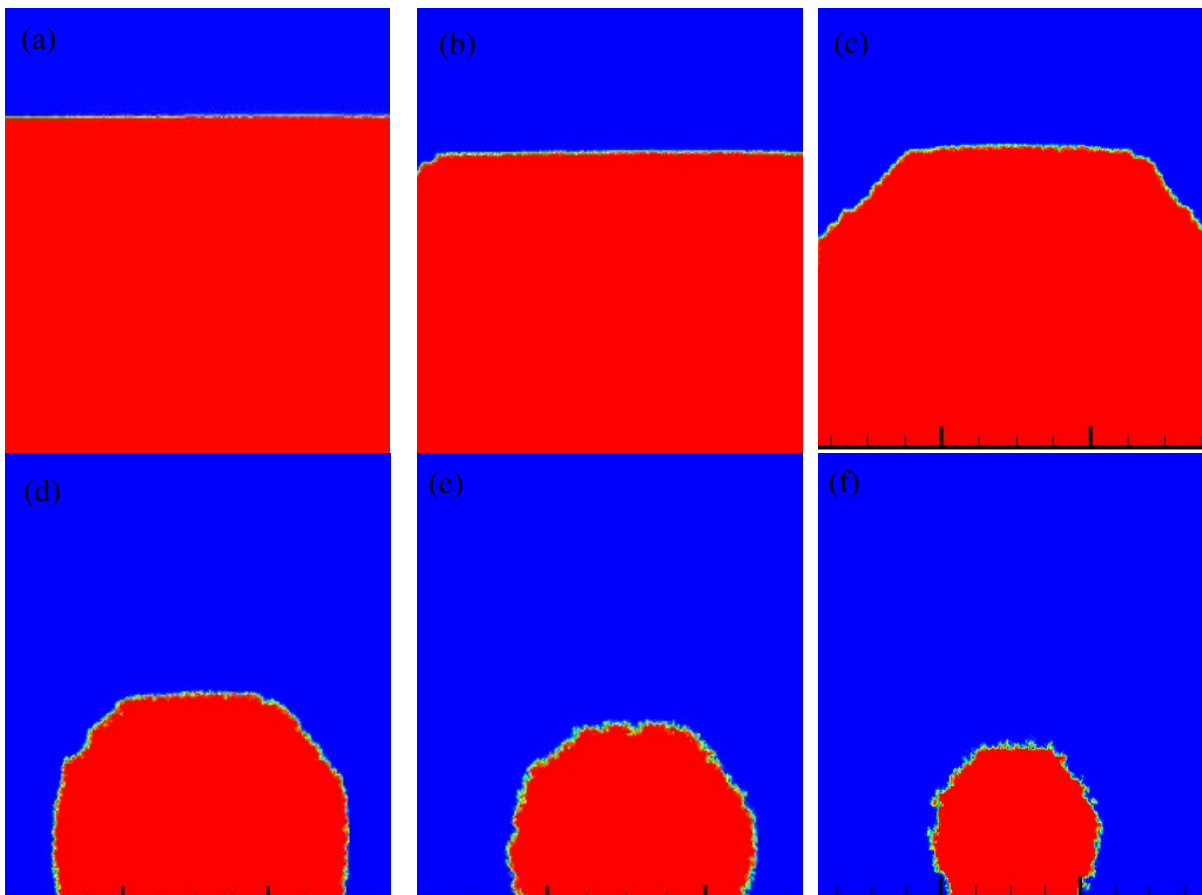


Figura 3 Evolução do hidrato após 2,5 segundos do início da simulação para cada super-resfriamento.

Podendo-se ressaltar na Fig. 4 a velocidade de crescimento do hidrato versus o super-resfriamento. A figura a seguir representa a velocidade de crescimento do hidrato versus a super-resfriamento, representando os dados simulados da Fig. 3.

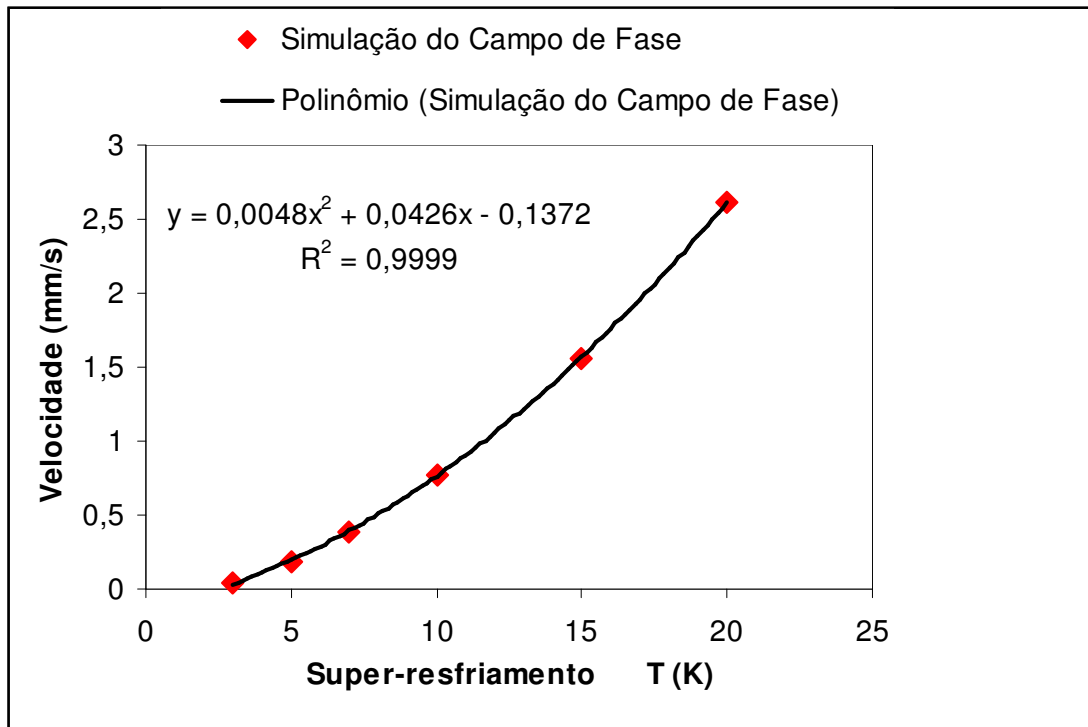


Figura 4 Gráfico da velocidade de formação do hidrato versus o super-resfriamento

As simulações feitas para os hidratos variando-se o super-resfriamento, mostradas no gráfico acima, indicam que para um maior super-resfriamento há uma maior velocidade do avanço da interface para dentro da região líquida. A velocidade medida para os hidratos mostra uma relação parabólica entre o super-resfriamento e o avanço da interface. Os pontos representam as simulações feitas utilizando o Campo de Fase e variando-se a grau de super-resfriamento, já a linha sólida representa uma linha de tendência polinomial de 2º grau, podendo se obter uma correlação de 0,9999 e essa equação está apresentada na figura acima. A derivada dessa equação corresponde ao coeficiente cinético (μ^k) em cada super-resfriamento.

Esse comportamento parabólico também foi observado para os resultados experimentais obtidos por Uchida (2002).

5.2.2 Influencia do processo de formação do hidrato

O método do Campo de Fase não inclui o tipo de nucleação no modelo (homogênea e heterogênea), sendo um núcleo estável adicionado previamente ao programa. O objetivo deste item foi avaliar a evolução do hidrato mediante a vários tipos de nucleação.

Na primeira simulação, foram adicionados 10 núcleos em posições aleatórias, que foram “sorteados” ao acaso. Os núcleos mais próximos foram sofrendo coalescência (reunião de um ou mais grãos que entram em colisão) com o passar do tempo e conseqüentemente a sua velocidade foi diminuindo. Na Fig. 5 pode-se observar a evolução e coalescência dos hidratos.

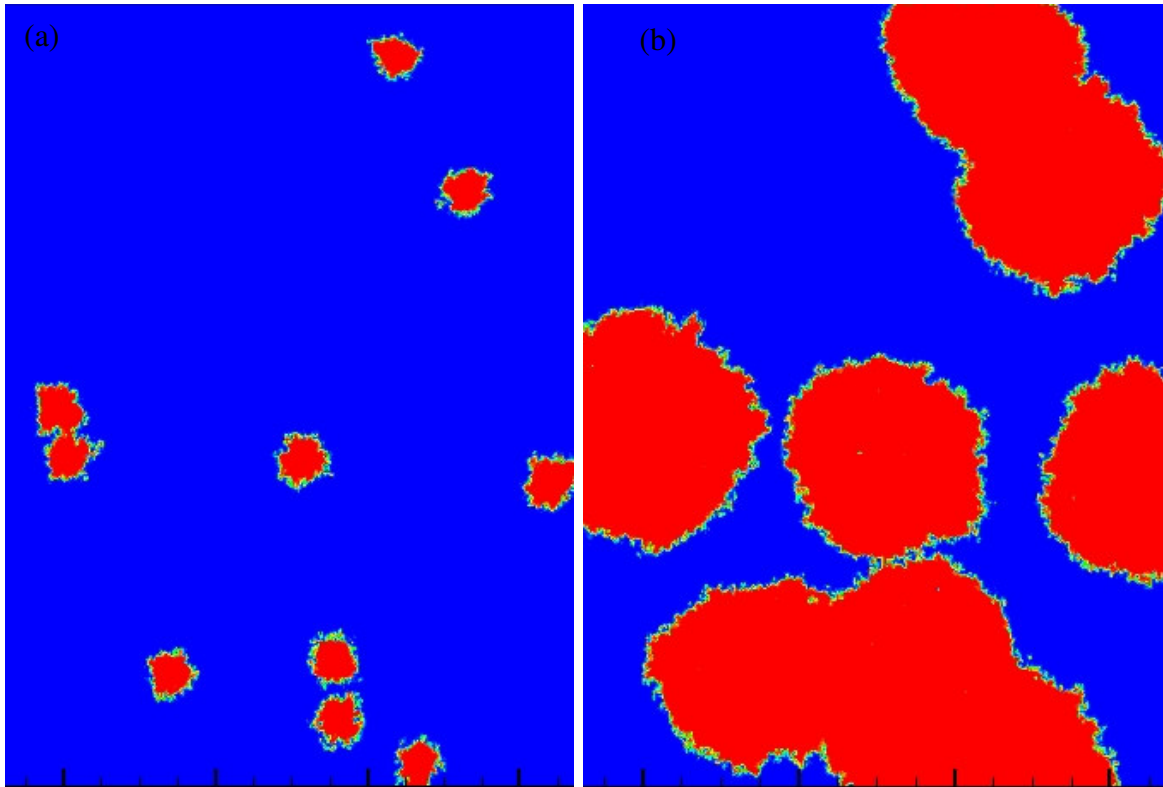


Figura 5 Nucleação aleatória do hidrato: (a) 7,5 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação.

A velocidade dos hidratos vai diminuindo devido ao maior calor liberado pelos grãos formados pelo processo de coalescência, impedindo um maior avanço da interface. Na Fig. 6 representou-se o campo de temperatura para da Fig. 5, podendo observar que o perfil de temperatura para a Fig. 6-b é maior que a Fig. 6-a.

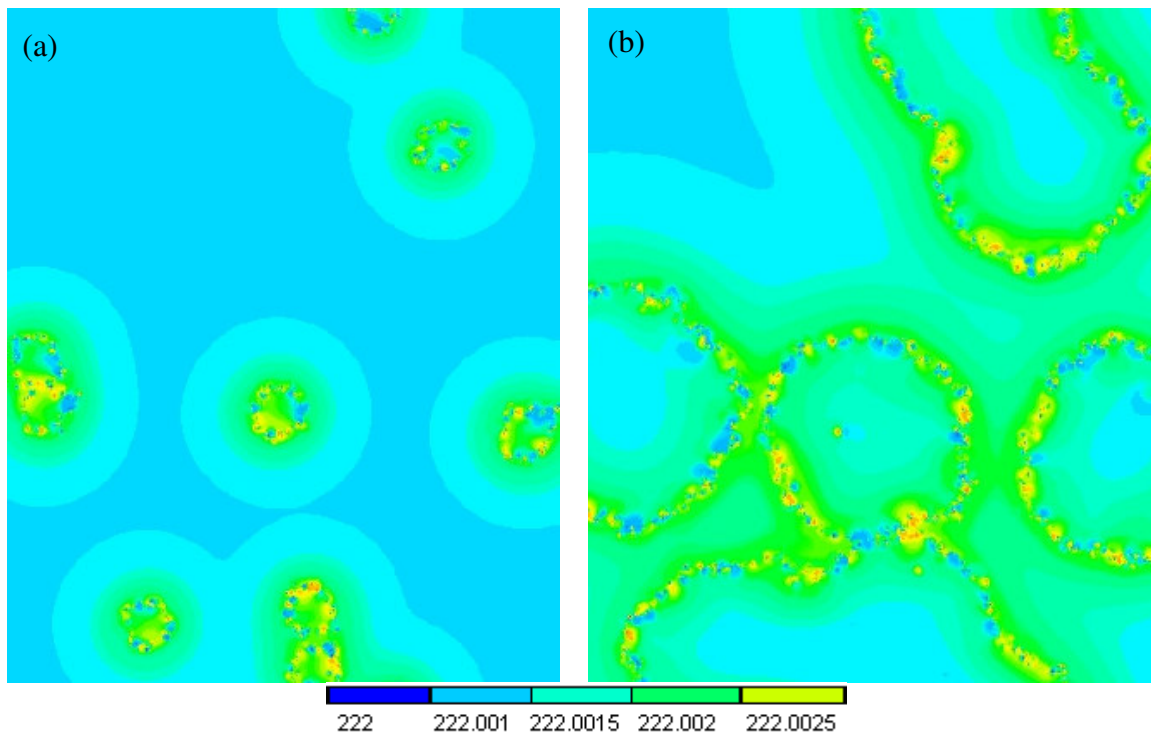


Figura 6 Campo de Temperatura para a nucleação aleatória: (a) 7,5 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação

Comparando-se as duas figuras acima se pode notar que a região da interface possui uma temperatura maior que a região solidificada e a região não solidificada o que é característico da mudança de fase. O modelo possui como condição de contorno a extração de calor formado no processo de desenvolvimento do hidrato de gás, como é o normal em um processo de solidificação. Devido ao efeito da difusividade térmica o domínio faz-se sentir primeiro as mudanças da temperatura e em seguida a transformação de fase, ou seja, o gradiente de temperatura difunde-se mais rapidamente que a interface sólido/líquido.

Em uma outra simulação, foram adicionadas ao programa 8 núcleos, que ficaram dispostos ordenadamente no domínio.

Pode-se observar na Fig. 7 o crescimento aproximadamente isotrópico do hidrato. Figura (a) representa a nucleação em um tempo de 15 segundos após o início da simulação. Com a evolução do hidrato os núcleos vão se tornando cada vez mais próximos, havendo uma coalescência. O processo de coalescência só ocorreu verticalmente, devido os grãos estarem mais próximos uns dos outros, do que os grãos localizados na horizontal e pelo fato do calor liberado entre as duas colunas ser maior, evitando que os hidratos se desenvolvesse nessa direção, pois para a evolução do hidrato é preciso que a região líquida esteja em uma temperatura mais baixa que a temperatura de formação dos hidratos.

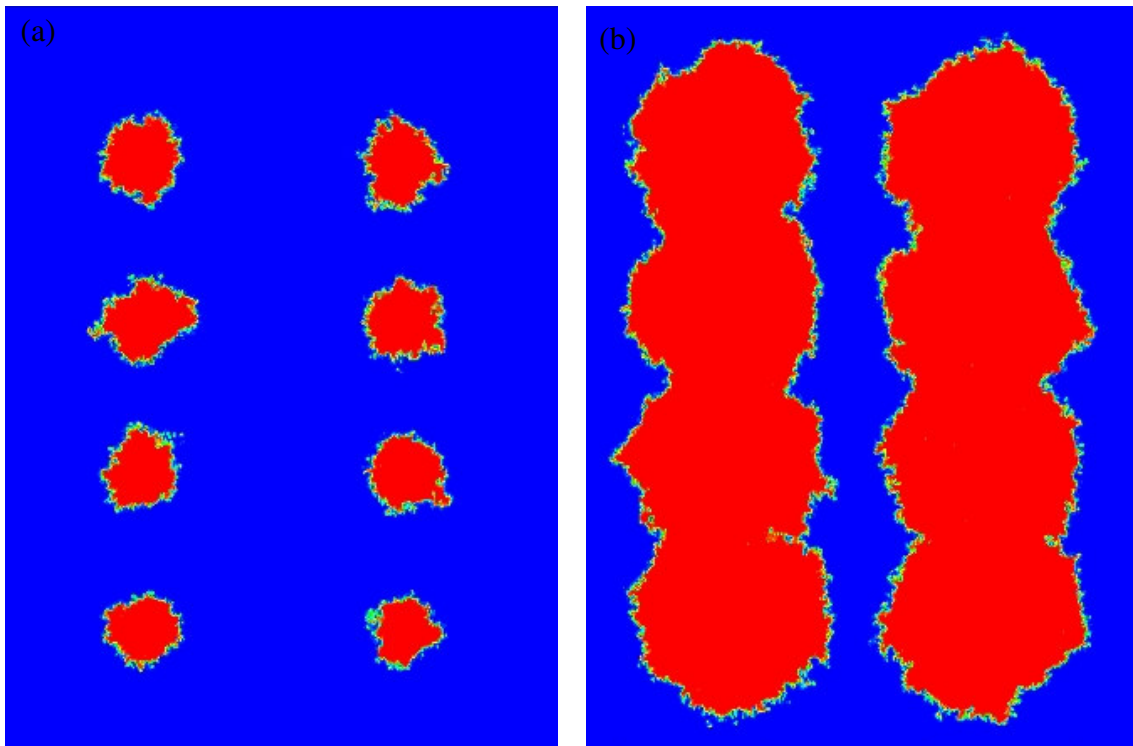


Figura 7 Nucleação ordenada do hidrato: (a) 15 s após o início da simulação e (b) 45 s apos o início da simulação

Em uma última simulação, todo o domínio foi preenchido com hidrato, a uma temperatura inicial de 225 K, portanto a super-resfriamento permaneceu em $\Delta T = 3$ K. O objetivo desta simulação foi mostrar o desenvolvimento do hidrato ao longo do tempo e suas rugosidades, como pode ser observado na Fig. 8.

Nas Fig. (a) e (b) observa-se o avanço da interface para dentro da região líquida. Observou-se que com o avanço da simulação todo o domínio progrediu igualmente para dentro da região líquida.

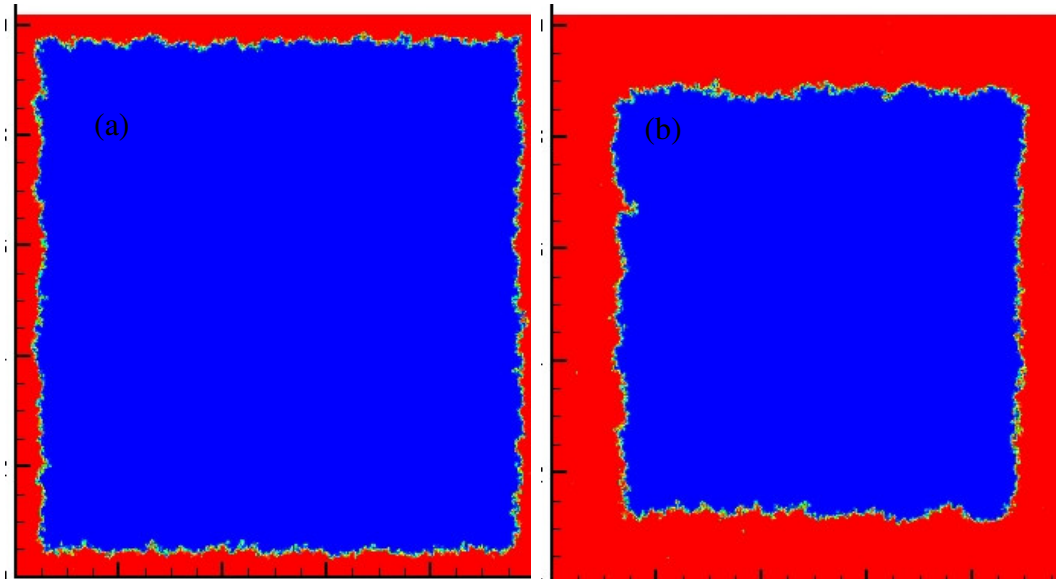


Figura 5.11 Nucleação na parede: (a) 15 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação.

Para todas as simulações feitas para o processo de crescimento dos hidratos, usando o super-resfriamento, a interface avança para a região líquida. Sabe-se que, se a temperatura do líquido estiver menor que a temperatura de equilíbrio, o crescimento dos hidratos poderá ser observado.

4. Conclusões

O modelo desenvolvido foi capaz de prever o processo de crescimento dos hidratos apresentando uma ótima flexibilidade para a investigação de parâmetros que são de difícil determinação experimental. Mostrou-se, portanto, ser uma ferramenta interessante para o estudo da morfologia e da cinética dos hidratos, podendo gerar equações de taxas de transformação que podem ser estendidas às escalas de aplicação em tubulações de petróleo.

Os resultados para a morfologia do hidrato para as tensões superficiais não apresentam uma diferença expressiva, no entanto para o volume de hidrato formado é bastante diferente. Para a diminuição da tensão superficial há um aumento da rugosidade da interface e uma maior instabilidade. Pode-se observar ainda que com o aumento da tensão superficial, houve um aumento da espessura da interface. Com a alteração da tensão superficial, pode-se observar que a velocidade de crescimento do hidrato está relacionada com o fator de energia livre de excesso, fator este que impede a sua formação, havendo uma diminuição da velocidade.

O super-resfriamento foi um parâmetro decisivo no avanço da interface para dentro da região do líquido. À medida que se aumentava a variação do super-resfriamento, a formação do hidrato se dava de forma mais rápida, possuindo uma cinética de formação maior para ΔT maiores. Concluindo que se a temperatura estivesse acima da temperatura de formação do hidrato a interface desse não avançaria, permanecendo com o mesmo tamanho do grão inicial. Sendo o super-resfriamento a força motriz do processo de formação do hidrato.

O processo de formação do hidrato foi estudado para avaliar o seu comportamento mediante a vários tipos de nucleação. Na nucleação aleatória o crescimento dos grãos mais próximos sofreu coalescência. A velocidade dos hidratos vai diminuindo devido ao calor liberado pelos grãos formados no processo de coalescência, impedindo um maior avanço da interface.

Na nucleação onde os grãos foram dispostos de forma ordenada, o processo de coalescência só ocorreu verticalmente, devido os grãos estarem mais próximos uns dos outros, do que os grãos localizados na horizontal e pelo fato do calor liberado entre as duas colunas ser maior, evitando que os hidratos se desenvolvessem nessa direção, pois para a evolução do hidrato é preciso que a região líquida esteja em uma temperatura mais baixa que a temperatura de formação dos hidratos.

Na nucleação onde todo o domínio foi preenchido por hidrato observa-se o avanço da interface para dentro da região líquida e com o avanço da simulação todo o domínio progrediu igualmente para dentro da região líquida.

Para todas as simulações feitas para o processo de crescimento dos hidratos, usando o super-resfriamento, a interface avança para a região líquida. Sabe-se que, se a temperatura do líquido estiver menor que a temperatura de equilíbrio, o crescimento dos hidratos poderá ser observado.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao **CNPq** e **CAPES** por incentivar e fomentar o desenvolvimento científico e tecnológico nacional.

6. Referências

- Bhadeshia, H. K. D. H., 2000, Course MP6 Department Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge.
- Bishnoi, P. R. and Natarajan, V., 1996, "Formation and Decomposition of Gas Hydrates." Fluid Phase Equilibria Vol. 117, pp. 168-177.
- Bishnoi, P. R. and Clarke, M. A., 2001, "Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane". Chemical Engineering Science Vol. 56, pp. 4715-4724.
- Clarke, M. A. and Bishnoi, P. R., 2001, "Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane" Chemical Engineering Science Vol. 56, pp. 4715-4724.
- Clennell, M. B., Hovland, M., Booth, J. S., Henry, P. and Winters, W. J., 1999, "Formation of natural gas hydrates in marine sediments 1. Conceptual model of gas hydrates growth conditioned by host sediments properties." Journal of Geophysical Research, Vol.104, pp. 22985
- Englezos, P., Kalogerakis, N., Dholabhai, P. D. and Bishnoi, P. R., 1987, "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates" Chemical Engineering Science Vol. 42, No 11, pp. 2647-2658.
- Ferreira, A. B. H. "Novo Aurélio século XXI", 3ª Edição, Nova Fronteira, RJ, Brasil.
- Freitas, A. M. V., 1990, "Estudo da formação de hidratos de gás. Dissertação de Mestrado", UFRJ, Brasil.
- Furtado, A. F., 2005, "Modelamento do Processo de Solidificação e formação de Microestrutura pelo Método do Campo de Fase". Tese de Doutorado, UFF, Brasil.
- Henry, P., Thomas, M. and Clennell, M. B., 1999, "Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2. Thermodynamic calculation of stability conditions in porous sediments." Journal of Geophysical Research, Vol.104, pp.23005
- Kelkar, S. K., Selim, M. S. and Sloan, E. D., 1998, "Hydrate dissociation rate in pipelines." Fluid Phase Equilibria Vol. 150-151, pp. 371-382.
- Lekvam, K., Ruoff, P., 1997, "Kinetics and mechanism of methane hydrate formation and decomposition in liquid water description of hysteresis" Journal of Crystal Growth Vol.179, pp. 618-624.
- Makongo, F. Y., 1981, "Hydrate of Natural Gas. Pennwell Publishing Company", Oklahoma, USA.
- Powell, H. M., 1948, "The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds" Journal of the chemical society 61.
- Rossi, L. F. dos S., 1990, "Formação de hidratos em sistemas de gás natural." Dissertação de Mestrado, Unicamp, Brasil.
- Smith, D. H., Wilder, J. W., Seshadri, K., 2002, "Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions" AIChE journal Vol. 48, No 2, pp. 393-400.
- Svandal, A., Kvamme, B., Grønås, L., Pusztai, T., Buanes, T. and Hove, J., 2006, "The phase-field theory applied to CO₂ and CH₄ hydrate" Journal of Crystal Growth Vol. 287, pp. 486-490.
- Uchida, T., Ikeda, I. Y., Takeya, S., Ebinuma, T., Nagao, J. and Narita, H., 2002, "CO₂ hydrate film formation at the boundary between CO₂ and water: effects of temperature, pressure and additives on the formation rate" Journal of Crystal Growth, Vol.237-239, pp. 383-387.
- Vysniauskas, A. and Bishnoi, P. R., 1983, "A kinetic of methane hydrate formation" Chemical Engineering Science Vol. 38, No 7, pp. 1061-1072.
- Vysniauskas, A. and Bishnoi, P. R., 1985, "Kinetic of ethane hydrate formation" Chemical Engineering Science Vol. 40, No 2, pp. 299-303.
- Wheeler, A. A., 1993, "Computation of dendrite using a phase-field model. Physica" D 66 pp 243-262.
- Wheeler, A. A., Boettinger, W. J., Mcfadden, G. B., 1993, "Phase Field model of solute trapping during solidification". Physical Review E, Vol. 47, No.3, pp. 1893-1909.

A NUMERICAL STUDY OF NATURAL HYDRATE FORMATION KINETICS IN PETROLEUM PIPELINES BY THE PHASE FIELD METHOD: INFLUENCE OF THE MODEL PARAMETERS

Mabelle Biancardi Oliveira

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

mabelle@metal.eeimvr.uff.br

José Adilson de Castro

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

adilson@metal.eeimvr.uff.br

Alexandre José da Silva

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

ajs@metal.eeimvr.uff.br

Alexandre Furtado Ferreira

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica-EEIMVR-UFF, Av. dos Trabalhadores 420 – Vila Sta. Cecília – 27255-125 – Volta Redonda – RJ

furtado@metal.eeimvr.uff.br

Abstract: The objective of this work is to study the influence of the parameters of the phase field model on the formation of natural hydrates. It was investigated parameters such as superficial tension, effect of the super-cooling, homogeneous and heterogeneous nucleation. The influence of these parameters was analyzed according to morphology of the interface and the rate of formation. The mathematical model to describe the evolution of the natural hydrates formation is based on the simultaneous solution of the phase and energy equations. The finite volume numerical method was used to discretize the governing differential equations. Results of the simulation indicated that the reduction of the superficial tension leads to the increase of the surface rugosity, interface thickness and instability of the interface resulting in a decrease of the rate growth. In order to investigate the nucleation effect of the natural hydrates, two conditions had been simulated a) the random distribution of nuclei: where the evolution of formed hydrates suffered coalescence and the kinetic decreased due to impingement of hydrates regions and b) Nucleation in the pipeline wall, where rough interfaces were observed.:

Keyword: Hydrate, Nucleation, Phase Field, Surface tension.