

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento e estudo de Inibidores de Hidratos de Metano

AUTORES:

Gabriel dos Passos Gomes, Jorge Cesar Ferreira, Fernanda G. Oliveira, Pierre M. Esteves

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Desenvolvimento e estudo de Inibidores de Hidratos de Metano

Abstract

A such big problem of natural gas exploration and exploitation, in offshore conditions, is the formation of methane hydrates due the low temperatures and high pressure of the drilling wells. This work have the intention to develop, test and understand how the different inhibitors (kinetic and/or thermodynamics) act in the interesting systems, also simulating the physical-chemical conditions.

In a way to better understanding how inhibition of methane hydrates works, several experiments trying different chemicals (short and long alcohols, polymers) were done. Also, to get a more molecular view of the problem, Molecular Dynamics of the different system showed how small alcohols like methanol and ethanol act in front a huge number of water and methane molecules, under that conditions.

Introdução

Um grande problema de exploração e exploração de gás natural *offshore* é a formação de hidratos de metano devido às baixas temperaturas e altas pressões dos poços de perfuração de óleo e gás. Este trabalho tem a intenção de desenvolver, testar e compreender como os inibidores (cinéticos e/ou termodinâmicos) agem nos sistemas de interesse simulando as suas condições físico-químicas.

De forma a compreender melhor como funciona a inibição dos hidratos de metano, foram feitos vários experimentos com diferentes compostos químicos (álcoois de cadeia curta e longa, polímeros). Além disso, para obter uma visão mais molecular do problema, foram realizadas Dinâmicas Moleculares mostrando como pequenos álcoois como o metanol e etanol agem frente um enorme número de moléculas de água e metano, sob as condições necessárias.

Metodologia

O equipamento utilizado para os testes foi um reator Parr com 600 cm³ de volume com alta pressão. Os testes foram realizados com 400 cm³ de solução com vários álcoois. As condições são 100 bar de pressão, com temperatura de 4°C e 500 rpm de agitação (que simulam as condições nos poços de perfuração/exploração de petróleo e gás). Os testes duram no mínimo 10 horas, sendo realizados durante a noite.

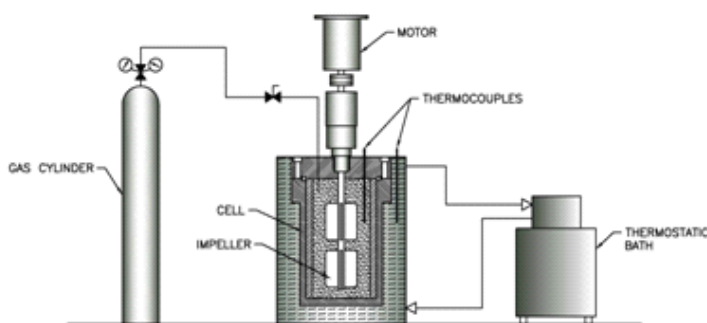


Figura 1: Esquema geral do equipamento

Para efeito de comparação, foram feitos testes em branco, em triplicata, para avaliar a reprodutibilidade do experimento. Os testes consistiam em utilizar apenas água e metano, sem ação de inibidor. O gráfico abaixo mostra a correlação de tempo *versus* concentração de gás para os 3 experimentos. Estes resultados mostram a formação de um hidrato de metano consistente, como pode ser visto na figura 3.

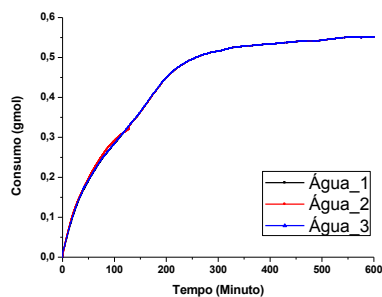


Figura 2: Hidrato de metano

Resultados e Discussão (Tamanho: 11 – Fonte: verdana)

As estruturas dos inibidores comerciais escolhidos para os testes estão apresentadas na Figura 3.

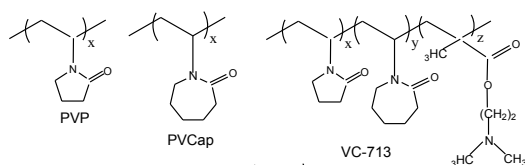


Figura 3: Exemplo de polímeros inibidores

Foram realizados testes para se avaliar a eficácia do Poli(Vinilcaprolactama-*co*-Vinil-N-pirrolidona) - PVCap-PVP, muito usado na indústria petrolífera. Os testes com PVCap-PVP foram realizados em diversas concentrações do polímero. O gráfico da Figura 4 mostra estes resultados em comparação com o branco (água pura):

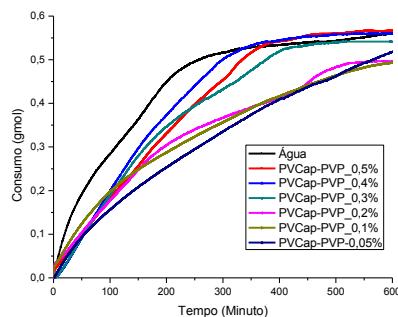


Figura 4: Testes com PVCap-PVP

Também realizou-se um teste com o Poli(Vinilcaprolactama-*co*-Vinil-N-pirrolidona-*co*-dimetilaminoetilmetacrilato) – VC713 a 0,5%, como mostra a Figura 5.

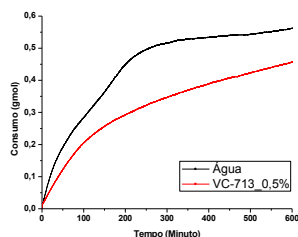


Figura 5: Teste com VC-713 – 0,5%

Estes resultados mostram que estes inibidores agem na nucleação do hidrato, porém não impedem a formação do mesmo. É interessante notar que reduzir a capacidade de nucleação é importantíssimo pois quanto maior o tempo de indução, mais tempo leva para se formar completamente o hidrato.

Ainda com caráter exploratório, foram realizados testes com 3 inibidores termodinâmicos. Para que o efeito da natureza do inibidor fosse avaliado, utilizou-se a mesma concentração de inibidor em todos os testes. Essa concentração foi de 2,17mol/L (no caso do etanol equivale a 10% v/v). Os álcoois escolhidos foram metanol, etanol e isopropanol.

Abaixo vemos os testes com metanol:

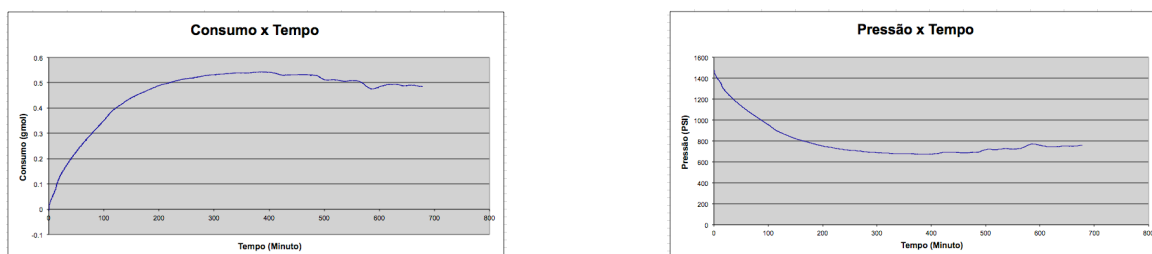


Figura 6: Gráficos da variação de Consumo e Pressão de metano no teste com metanol

O gráfico de Pressão vs Tempo é exatamente o inverso do gráfico Consumo vs Tempo. Em todos os casos, “Consumo” é o consumo de gás metano dentro do reator (ou seja, o gás vai gerando hidrato de metano junto com a solução) e “Pressão” é a pressão exercida pelo gás dentro do sistema (essa queda de pressão é natural uma vez que o gás vai sendo encapsulado na formação de hidrato). Quanto menor a variação de pressão ou de consumo, maior é a atividade do inibidor.

As Figura 7 mostram os resultados obtidos no teste com etanol e a figura 8 mostra para o isopropanol:

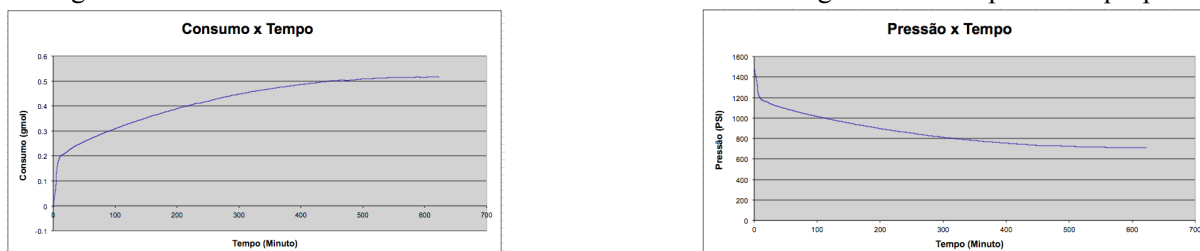


Figura 7: Gráficos da variação de Consumo e Pressão de metano no teste com etanol

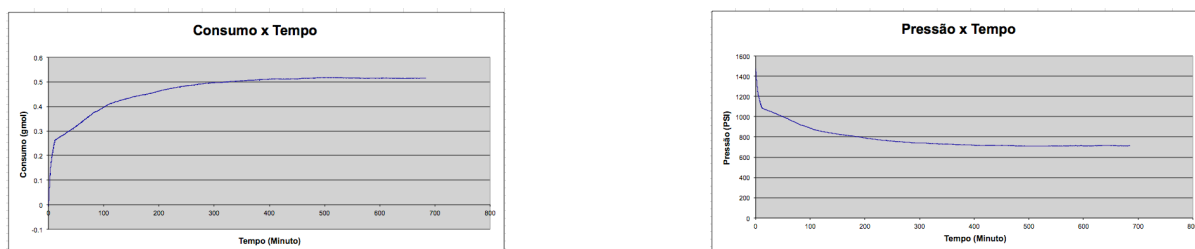


Figura 8: Gráficos da variação de Consumo e Pressão de metano no teste com isopropanol

Comparando-se os gráficos, observa-se que o **etanol** apresenta os melhores resultados entre os álcoois de cadeia pequena. Até aqui, o teste realizado com etanol foi o que apresentou a menor taxa de consumo de gás, mostrando ser um inibidor termodinâmico bastante eficiente em comparação com os comerciais. Podemos atribuir esses resultados ao fato do etanol interagir muito bem com a água, devido a ligações hidrogênio, o que faz com que a formação de hidrato seja dificultada, devido à

variação de entropia no sistema. Podemos ainda dizer que o fator solubilidade/miscibilidade do metanol/etanol em água é o grande responsável pelo poder de inibição.

Em seguida são apresentados os resultados para os álcoois de cadeias carbônicas mais longas (à partir de 4 átomos de carbono). Os gráficos apresentados mostram a variação de pressão do sistema (em PSI) vs tempo (em minutos). É bom lembrar que a pressão varia de acordo com o consumo de gás metano, isto é, quanto menor a variação de pressão menor foi o consumo de gás e melhor a ação do inibidor estudado.

A figura 9 mostra os resultados dos 4 álcoois de cadeia longa em um mesmo gráfico para fins de comparação entre eles:

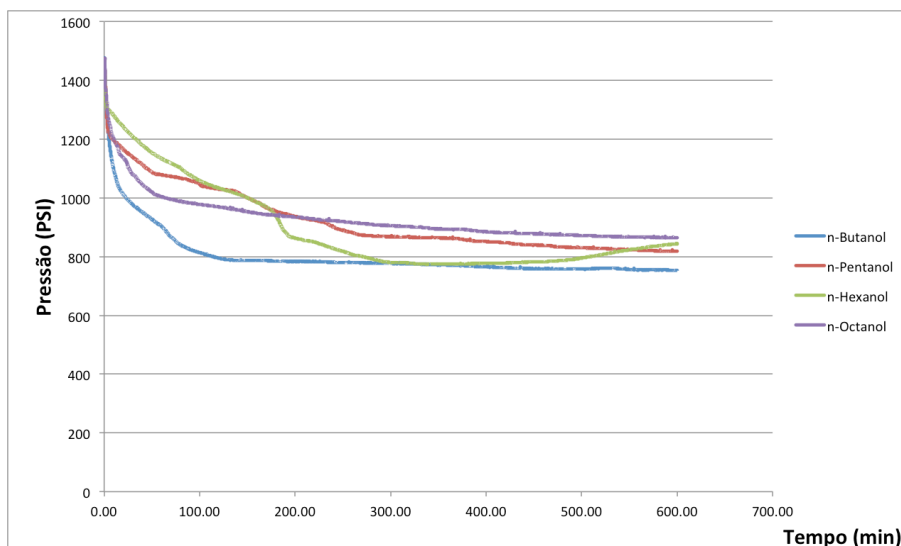


Figura 9: Variação de pressão dos 4 álcoois de cadeia longa vs tempo

Para as Dinâmicas Clássicas, foram utilizados os softwares VMD, GaussView e ChemCraft para montar as estruturas e o pacote de programas GROMACS para realizar os cálculos. Como input base para os inibidores, utilizou estruturas disponibilizadas na literatura que possuem um alto grau de precisão. O solvente (água) é adicionado das bibliotecas do programa e as moléculas de metano são provenientes da base de dados do próprio GROMACS.

A dinâmica realizada consiste no caso mais simples, em que utilizamos metanol como inibidor.

Para um bom tratamento do sistema, escolheu-se o modelo de uma caixa triclínica. Foi utilizado o modelo SPC para as moléculas de água. As simulações foram realizadas segundo o modelo NVT e temperatura de 298K. Foi usado também o campo de força OPLS para todos os átomos. Depois do equilíbrio inicial (em 100ps - picossegundos), foram obtidas as trajetórias para 9,9ns (nanossegundos). Os parâmetros foram os seguintes:

	Parâmetros da caixa		Número de moléculas de soluto (metanol)	Número de moléculas de solvente (água)
a (Å)	b (Å)	c (Å)		
30.819	29.220	29.640	27	810

Tabela 1: Parâmetros da caixa para dinâmica molecular usando metanol como inibidor

Foram retiradas imagens (chamadas *snapshots*) das dinâmicas em processo, assim como a distribuição radial $g(r)$ da distância de ligação carbono – oxigênio do sistema. A figura 22 mostra o gráfico de distribuição radial da ligação carbono – oxigênio vs a distância da ligação e a *snapshot* do final da dinâmica em 9,9ns:

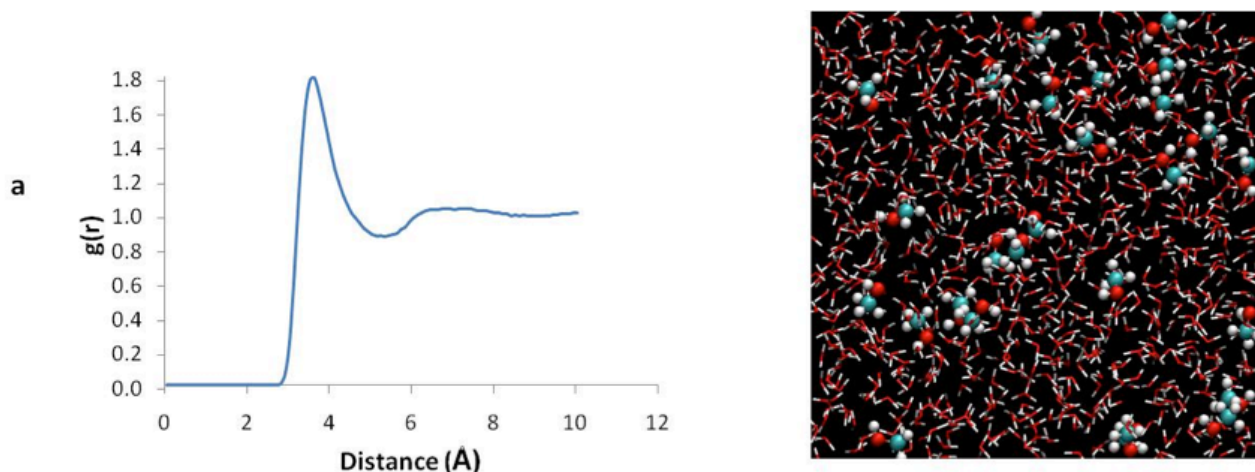


Figura 10: Gráfico da $g(r)$ vs distância e a *snapshot* do final da dinâmica

Conclusões

Comparando os resultados dos álcoois de cadeia longa, notamos que o n-octanol tem a melhor performance como inibidor. A melhor explicação para isso é que sua longa cadeia alquílica faz com que o sistema funcione como uma micela, onde o metano interage com a cadeia carbônica e a água interage com a hidroxila presente na molécula, fazendo assim com que se separem as fases, impedindo a formação de hidratos. Este tipo de atuação é mais característico de um inibidor cinético e apenas a medida de variação de pressão não mostra todo o poder de inibição do n-octanol.

Com base nos resultados das Dinâmicas Moleculares podemos notar que o metanol está bem disperso na água, formando uma espécie de dímero.

Isso indica que a fração alquílica da molécula dificulta a formação da célula primária que viria a formar o cristal de hidrato (a entropia do sistema é favorecida, o que inibe a formação de um possível hidrato). Como essa primeira formação é inibida, consequentemente os clusters também o são, mostrando como ocorre o funcionamento do inibidor do ponto de vista molecular. É por conta da solvatação do álcool que ocorre a inibição.

A distribuição radial mostra ainda que a molécula de álcool está completamente solvatada; como pode-se notar, quanto mais distante fica a ligação C-OH, as interações intermoleculares da água se tornam piores, mostrando arranjos desorganizados em volta das partes hidrofóbicas do metanol.

Como a distribuição radial estabiliza em aproximadamente 6 Angstrons, fica bem claro que a molécula está completamente solvatada e que essa distância não causa nenhuma alteração nas estruturas do solvente

Agradecimentos

PRH01-ANP, IQ/UFRJ

Referências Bibliográficas

Normas ABNT

- Carver, T., Drew, M. e Rodger, P., J. Chem. F. Trans., 1995, 95(19), 3449.
- Chang, Ji, Ahmedi, G., e Smith, D.H. Chem. Eng. Sci., 2001, 56, 5801.
- Fenniri, H. Combinatorial Chemsitry: A Practical Approach, University Press, Oxford, 2000
- Frenkel, D., Smit, B. Academic Press, San Diego, 1996.
- Freer, E.M., Salim, M.S. e Sloam, E.D. Jr. Fluid Phase Equil., 2001, 185, 65.
- Haile, P. Johns Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1992.
- Koh, C.A., Westacott, R.E., Zhang, W. e Hirachand, K., Creek, J.L. e Soper, A.K., Fluid Phase Equil. 2002, 194-197, 143.
- Lee, S.Y., Holder, G.D. Fuel Process Tech., 2001, 71, 181.
- Mayo, S., Olafson, B. e Goddard III., J. Chem. Phys., 1990, 94, 8897.
- Reed, R.L., Kelly, L.R., Neumann, D.L., Oelfke, R.H. e Young, W.D., Intern. Conf. On Gas Hydrates, Annals of NY Acad. Sci., 1994, v 715, 430.
- McMullan, R., Jeffrey, G., J. Chem. Phys., 1965, 42, 2725.
- Sivakumar, S., e Sloan, D. E. Jr., J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 4348.
- Sloan, E.D. Offshore hydrate engineering handbook, ARCO, 1999.
- Sloan, E.D. Clathrate hydrates of natural gases, 2nd ed, Marcel Dekker, N.Y., 1999.
- Takeya, S., Ebinuma, T., Uchida, T., Nagao, J., e Narita, H., J. Crystal Growth, 2002, 379.
- Westacott, R.E. e Rodger, P.M., Chem. Phys. Letters, 1996, 262, 47.

“The Challenging Landscape of Physical Chemistry at the Beginning of the 21st Century”, Somorjai, G. A.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem.* 2005, ASAP.

OBS: O trabalho completo não poderá ultrapassar 8 páginas.

Espaçamento:

antes:0

depois: 10

Espaçamento entre linhas: Multiplo em: 1,15