UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMPUS DE CURITIBA

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

E DE MATERIAIS – PPGEM

CELINA KAKITANI

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE METANO E DA MISTURA METANO E DIÓXIDO DE CARBONO

CURITIBA

AGOSTO – 2014

CELINA KAKITANI

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE METANO E DA MISTURA METANO E DIÓXIDO DE CARBONO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Campus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.
Co-orientador: Prof. Luciano F. S. Rossi, Dr.

CURITIBA

AGOSTO – 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

K672 Kakitani, Celina
Estudo do equilíbrio de fases de hidratos de metano e da mistura metano e dióxido de carbono / Celina Kakitani. — 2014.
108 f.: il.; 30 cm

Orientador: Rigoberto E. M. Morales
Co-orientador: Luciano F. S. Rossi
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2014.
Bibliografia: f. 95-100.

1. Hidratos. 2. Dióxido de carbono. 3. Metano. 4. Equilíbrio químico. 5. Engenharia mecânica – Dissertações. I. Morales, Rigoberto E. M. Morales, orient. II. Rossi, Luciano F. S., co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. III. Título.

CDD (22. ed.) 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

CELINA KAKITANI

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE METANO E DA MISTURA METANO E DIÓXIDO DE CARBONO

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de ciências térmicas, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

_____

Prof. Paulo César Borges, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

_____

Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.
PPGEM/UTFPR

_____ _____

Prof. Lúcio Cardozo Filho, Dr.
DEQ/UEM

Prof. Admilson T. Franco, Dr.
PPGEM/UTFPR

Curitiba, 29 de Agosto de 2014

Aos meus pais, meus exemplos de integridade e perseverança, pelo apoio ao longo de toda a minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir e abençoar todo o caminho percorrido.

Aos meus pais, Yassuo e Amélia, a quem devo todas as minhas conquistas, devido ao amor incondicional, carinho, incentivo, educação e dedicação. O apoio nos momentos de superação foi essencial para conseguir superar os obstáculos encontrados ao longo da vida.

Aos meus irmãos, Marcos e Fábio, que me acompanham, aconselham e me guiam em todas as etapas da minha trajetória.

Aos meus orientadores, Rigoberto e Luciano, pelo compartilhamento de suas experiências, pelo constante incentivo e por confiar e me permitir a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, por toda a amizade, incentivo, compreensão e pelos momentos de lazer que me proporcionaram.

Aos amigos, colegas e professores do Laboratório de Ciências Térmicas – LACIT, pelo companheirismo e auxílio nos problemas encontrados.

Ao professor Amadeu Sum, do Colorado School of Mines (EUA), pelo conhecimento transmitido, pelo suporte durante a estadia nos EUA e pelo constante acompanhamento ao longo de todo trabalho. Aos colegas do CSM que disponibilizaram parte do tempo para repassar seus conhecimentos e experiências na área.

A UTFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materias (PPGEM) e ao Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT), pela disponibilização do espaço e profissionais de qualidade que permitiram realizar este projeto.

À CENPES/PETROBRAS pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro destinado ao projeto.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP – à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos para o Setor

Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP/MCT – (PRH10/UTFPR) por terem incentivado e apoiado a realização desta pesquisa.

“Não renuncies a teus limites, sem eles não podes ser tudo que és.”

Nilton Bonder

KAKITANI, Celina, **ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE METANO E DA MISTURA METANO E DIÓXIDO DE CARBONO**, 2014, Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 108p.

RESUMO

Hidratos são estruturas cristalinas constituídas por moléculas de água e gás ou líquido, sendo que a estabilização dessa estrutura cristalina requer condições de altas pressões e/ou baixas temperaturas. A formação e a aglomeração de hidratos podem causar o bloqueio de linhas de transporte de óleo e/ou gás, reduzindo a eficiência do processo, danificando os equipamentos e comprometendo a segurança da parte operacional. Neste cenário, no presente trabalho é apresentado o estudo numérico-experimental de equilíbrio de fases dos hidratos para identificar as regiões de formação e adequar as condições de operação na indústria petrolífera. Para a predição das condições de formação dos hidratos é desenvolvido um modelo termodinâmico baseado na teoria de sólido ideal de van der Waals e Platteeuw. O modelo é fundamentado na igualdade dos potenciais químicos de todas as espécies em todas as fases (água líquida, hidrato e vapor). Para os cálculos de equilíbrio da fase hidrocarboneto foi utilizada a equação de estado de Soave Redlich-Kwong e o método da secante foi utilizado para solucionar o modelo iterativamente. As medidas experimentais foram realizadas utilizando metano puro e a mistura metano (90 % em mol) e dióxido de carbono e os testes foram realizados em duas bancadas distintas, sendo os procedimentos realizados semelhantes, baseados no método isocórico pela monitoração da resposta da pressão do sistema com a variação da temperatura. Os resultados experimentais e numéricos obtidos foram comparados com dados da literatura com a finalidade de validar o modelo termodinâmico proposto, o aparato experimental e o procedimento adotado. O erro absoluto máximo entre os resultados obtidos experimentalmente e do modelo termodinâmico desenvolvido foi de 0,57%. Desta forma, nota-se os resultados apresentaram boa concordância entre os dados experimentais e os da modelagem numérica.

Palavras-chave: Hidratos, Equilíbrio de Fases, Metano, Dióxido de Carbono.

KAKITANI, Celina, **STUDY OF PHASE EQUILIBRIUM OF METHANE HYDRATE AND MIXTURE OF METHANE AND CARBON DIOXIDE HYDRATE**, 2014, MSc Thesis – Postgraduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal University of Technology - Paraná, Curitiba, 108p.

ABSTRACT

Hydrates are crystalline structures composed by molecules of water or liquid and gas, and the crystal structure that requires stabilization conditions of high pressure and/or low temperatures. The formation and agglomeration of hydrates can cause blockage of transmission lines oil and / or gas, reducing process efficiency, damaging the equipment and compromise the safety of the operating part. In this scenario, in this paper the numerical-experimental study of phase equilibria of hydrates is presented to identify the regions of formation and adjust the operating conditions in the oil industry. To predict hydrate formation conditions of a thermodynamic model based on the ideal solid solution theory by van der Waals and Platteeuw is developed. The model is based on the equality of the chemical potentials of all species in all phases (liquid water, vapor and hydrate). The SoaveRedlich-Kwong equation of state was employed for the phase equilibrium properties of the hydrocarbon fluid phase and the secant method was used to solve the model iteratively. Experimental measurements were performed using pure methane and methane mixture (90 mol%) and carbon dioxide, and the tests were performed on two separate stands, and similar procedures performed based on the isochoric method by monitoring the pressure response of the system with changes in the temperature. The experimental and numerical results were compared with literature data in order to validate the proposed thermodynamic model, the experimental apparatus and procedure adopted. The maximum absolute error between the experimental results and thermodynamic model was 0.57%. Thus, the results showed good agreement between experimental data and numerical modeling.

Keywords: Hydrates, Phase Equilibria, Methane, Carbon Dioxide

SUMÁRIO

SUMÁRIO ix
LISTA DE FIGURAS xi
LISTA DE TABELAS xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS xiv
LISTA DE SíMBOLOS xv

1 INTRODUÇÃO 19
1.1 Objetivo 24
1.2 Justificativa 25
1.3 Estrutura do Trabalho 26

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 28
2.1 Histórico dos Primeiros Estudos 29
2.2 Primeiros Métodos de Predição 31
2.3 Termodinâmica Estatística 34
2.4 Estudo de Hidratos de CH_4 e CO_2 39

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 42
3.1 Descrição da Bancada Experimental da UTFPR 44
3.1.1 Sistema de transporte de gás 48
3.1.2 Linha de circulação de água 48
3.1.3 Célula de equilíbrio 49
3.1.4 Sensores e Sistema de aquisição de dados 49
3.2 Descrição da Bancada Experimental do Colorado School of Mines (CSM) 51
3.3 Metodologia Experimental 52

4 MODELAGEM MATEMÁTICA E NUMÉRICA 55
4.1 Descrição do Sistema 55
4.2 Equacionamento do Problema 56
4.2.1 Cálculo do Calor Específico (C_p) 60
4.2.2 Cálculo da Atividade da Água (a) 61
4.2.3 Probabilidade de Oclusão 66
4.3 Modelagem numérica 71

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 75
5.1 Condições de Operação das Simulações Experimentais e Numéricas 75
5.2 Resultados das Medidas Experimentais 77
5.2.1 Ponto de Equilíbrio 81

5.3 Resultados da Modelagem Numérica 85
5.4 Validação da Modelagem Numérica para Outros Componentes 87
5.4.1 Componentes puros 87
5.4.2 Na presença de inibidores 89
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 95
APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZA DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS 101
APÊNDICE B – DESENVOLVIMENTO DOS TERMOS DE ENTROPIA E VOLUME DA MODELAGEM MATEMÁTICA 104
APÊNDICE C – PARÂMETROS DA MODELAGEM MATEMÁTICA 106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação 19
Figura 1.2 Estrutura sI 21
Figura 1.3 Estrutura sII 21
Figura 1.4 Estrutura H 21
Figura 1.5 Cinética de formação de hidratos sob transporte 22
Figura 1.6 (a) Ruptura da tubulação por um plugue de hidrato quando a linha muda de direção, (b) Aumento da pressão no interior da linha devido à presença de um plugue de hidrato, causando ruptura na tubulação 23
Figura 2.1 Diagrama de fase para alguns hidrocarbonetos simples que podem formar hidratos. Q1: ponto quádruplo inferior; Q2: ponto quádruplo superior. 31
Figura 2.2 Carta de massa relativa 34
Figura 3.1 Diagrama temperatura e pressão de formação de hidrato de metano (Adaptado de Sloan e Koh, 2008) 43
Figura 3.2 Diagrama de fases de hidratos de metano 44
Figura 3.3 Esquema da bancada experimental de formação de hidratos do LACIT/UTFPR 46
Figura 3.4 Imagem da bancada experimental de formação de hidratos (LACIT/UTFPR) 47
Figura 3.5 Detalhe da iluminação da célula de equilíbrio de fases. Em (a) janela de safira lateral e em (b) detalhe da captura de imagens do sistema via webcam. 50
Figura 3.6 Esquema da bancada experimental de formação de hidratos do CSM (Colorado) 51
Figura 3.7 Resultado do teste de vazamento realizado com sucesso 53
Figura 3.8 Resultado do teste com detecção de vazamento 54
Figura 4.1 Fluxograma de solução do modelo matemático de predição da formação de hidratos 74
Figura 5.1 Dados obtidos experimentalmente na bancada localizada no LACIT com hidratos de metano 78
Figura 5.2 Sequência de imagens do ciclo completo do experimento de equilíbrio de fases dos hidratos 79
Figura 5.3 Crescimento do hidrato ao longo da fase vapor, a 0,6MPa) 80
Figura 5.4 Dissociação do hidrato de metano. a) Início da dissociação às 07:49hs; b) 11:00 hs e c) 12:00 hs. 81
Figura 5.5 Ponto de equilíbrio do hidrato de metano 82
Figura 5.6 Comparação entre os resultados experimentais obtidos na bancada LACIT e adquiridos da literatura 84
Figura 5.7 Comparação entre os resultados experimentais obtidos com CH_4 puro e a mistura 90 % CH_4 +10 % CO_2 em mol 85

Figura 5.8 Comparação entre resultados obtidos provenientes da simulações numérica e experimental de hidratos de metano 86
Figura 5.9 Comparação entre resultados obtidos provenientes da simulações numérica e experimental de hidratos da mistura CH_4 e CO_2 87
Figura 5.10 Curva de equilíbrio de fases de hidratos de metano: resultado da modelagem numérica e dados experimentais de Deaton e Frot (1946), McLeod e Campbell (1961), Marshall et al. (1964) e Nakamura e al. (2003) 88
Figura 5.11 Curva de equilíbrio de fases de hidratos de propano: resultado da modelagem numérica e dados experimentais de Miller e Strong (1946), Deaton e Frost (1946) e Mooijer-van den Heuvel et al. (2002) 89
Figura 5.12 Resultados das simulações numéricas de hidratos de metano com a adição de metanol em concentrações de (1) Ng e Robinson (1985)10%, e 20%, (2) Robinson e Ng (1986) 35% e (3) Ng et al. (1987) 50% em massa. 90
Figura 5.13 Resultados das simulações numéricas de hidratos de metano com a adição de NaCl em concentrações de 10% e 20% (1) Kobayashi et al. (1951) 91
Figura 5.14 Cavidades sem distorção. O modelo de van der Waals e Plateeuw sem considerar a distorção das cavidades devido às moléculas hóspedes (Sloan e Koh, 2008) 91
Figura 5.15 Modelo proposto com a correção das cavidades devido às moléculas hóspedes. No processo 1, o volume é constante e o modelo estatístico de van der Waals pode ser usado. No processo 2, o volume muda em relação ao volume do estado padrão. (Sloan e Koh, 2008) 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Propriedades cristalográficas dos hidratos (Sloan e Koh, 1998) 59
Tabela 4.2 Parâmetros para o método UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975) 63
Tabela 4.3 Constantes de Henry (Sloan e Koh, 1998) 65
Tabela 4.4 Volume parcial molar em diluição infinita (Moore et al, 1982) 66
Tabela 4.5 Síntese das equações 70
Tabela 5.1 Condições de operação das simulações experimentais das bancadas localizadas no LACIT e na CSM 76
Tabela 5.2 Resultados obtidos dos hidratos de metano 83
Tabela 5.3 Resultados obtidos dos hidratos da mistura 90 % CH_4 e 10 % CO_2 em mols 85

Tabela A 1 Incertezas fornecidas pelos respectivos fabricantes 103
Tabela A 2 Resumo da incerteza de medição do termorresistor 103
Tabela A 3 Resumo da incerteza de medição do transdutor de pressão 103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSM	Colorado School of Mines
FORTRAN	Linguagem de Programação
LACIT	Laboratório de Ciências Térmicas
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

	Descrição	Unidade
a	Atividade	$[-]$
	Raio do núcleo molecular	$\left[1.10^{-10} m\right]$
	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	$\left[J.m^3.mol^{-2}\right]$
	Parâmetro de interação binária UNIQUAC	$[K]$
a_i	Parâmetros para relação de Peng-Robinson	$[-]$
a_c	Parâmetro da relação de Peng-Robinson	$\left[J.m^3 mol^{-2}\right]$
A	Parâmetro para a forma cúbica em Z da equação de Peng-Robinson	$[-]$
	Parâmetro para o cálculo das constantes de Langmuir	$\left[K.Pa^{-1}\right]$
$A_i^{'}$	Parâmetro para o coeficiente de fugacidade	$[-]$
b	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	$\left[m^3.mol^{-1}\right]$
b_i	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	$[-]$
B	Parâmetro para a forma cúbica em Z da equação de Peng-Robinson	$[-]$
	Parâmetro para o cálculo das constantes de Langmuir	$[K]$
B_i	Parâmetro para o cálculo dos coeficientes de fugacidade	$[-]$
C	Constante de Langmuir	$\left[Pa^{-1}\right]$
Cp	Capacidade calorífica à pressão constante	$\left[J.mol^{-1}.K^{-1}\right]$
f	Fugacidade	$[Pa]$
$\hat{f}$	Fugacidade do componente da mistura gasosa	$[Pa]$
g_s	Massa relativa de um gás	$[-]$

h	Entalpia molar	$\left[J.mol^{-1}s^{-1}\right]$
H	Constante de Henry do gás	$\left[-\right]$
k	Constante de Boltzmann	$\left[-\right]$
	Condutividade térmica	$\left[J.s^{-1}.mm^{-1}.K^{-1}\right]$
k_{ij}	Constante de interação binária	$\left[-\right]$
K_{vs}	Constante de equilíbrio sólido-vapor	$\left[-\right]$
M	Massa molecular	$\left[kg.mol^{-1}\right]$
	Parâmetro da equação de Peng-Robinson	$\left[-\right]$
N	Grau de uma função homogênea	$\left[-\right]$
P	Pressão	$\left[Pa\right]$
P_{ci}	Pressão crítica do componente *i*	$\left[Pa\right]$
P_A	Termo de atração na equação de Peng-Robinson	$\left[Pa\right]$
P_R	Termo de repulsão na equação de Peng Robinson	$\left[Pa\right]$
q_i	Área superficial externa do componente *i*	$\left[-\right]$
$\dot{q}$	Taxa de transferência de calor	$\left[J.mol^{-1}.s^{-1}\right]$
r	Raio do núcleo de hidrato	$\left[m\right]$
	Posição radial	$\left[1.10^{-10}m\right]$
r_i	Número de segmentos por molécula i	$\left[-\right]$
R	Constante universal dos gases	$\left[J.mol^{-1}.K^{-1}\right]$
	Raio da cavidade da Equação (2.10)	$\left[1.10^{-10}m\right]$
s	Entropia molar	$\left[J.mol^{-1}.K^{-1}\right]$
t	Tempo	$\left[s\right]$
T	Temperatura	$\left[K\right]$
T_{ci}	Temperatura crítica do componente *i*	$\left[K\right]$

T_{ri}	Temperatura reduzida do componente *i*	$[-]$
$\bar{T}$	Temperatura média	$[K]$
u	Energia interna	$[J.mol^{-1}]$
v	Volume molar	$[cm^3.mol^{-1}]$
x_i	Fração molar do componente *i* na fase líquida	$[-]$
x_s	Fração molar na fase sólida	$[-]$
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor	$[-]$
Y_{ki}	Probabilidade de uma molécula k ser ocluída em uma cavidade i	$[-]$
Z	Número de coordenação das cavidades	$[-]$
	Parâmetro UNIQUAC	$[-]$
	Fator de compressibilidade	
α	Fase que contém água juntamente com os compostos solúveis	$[-]$
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i	$[-]$
δ	Coeficiente para o potencial de célula	$[-]$
Δ	Variação de uma grandeza	$[-]$
$\in$	Profundidade do poço na função potencial intermolecular	$[J]$
ε	Potencial mínimo de Kihara	$[J]$
ε_m	Potencial mínimo de Lennard-Jones	$[J]$
θ	Fração de área local no método UNIQUAC	$[-]$
μ	Potencial químico	$[J.mol^{=1}]$
υ_i	Número de cavidades por molécula	$[-]$
Π	Pressão na Equação (2.3)	$[psi]$
σ	Diâmetro de colisão molecular	$[1.10^{-10}m]$

ϕ	Função potencial	$[J]$
	Fração de volume do componente no método UNIQUAC	$[-]$
$\hat{\phi}$	Coeficiente de fugacidade do componente i	$[-]$
ω_i	Fator acêntrico de uma molécula i	$[-]$
ϖ	Potencial da célula	$[-]$
ψ_{ij}	Parâmetro de interação no método UNIQUAC	$[-]$
δ	Espessura do filme de hidrato	$[\mu m]$

Subscritos

i	Componente em uma mistura
$lpuro$	Líquido puro
o	Condição de referência
w	Água

Sobrescritos

C	Termo combinatorial no método UNIQUAC
H	Fase hidrato
R	Termo residual no método UNIQUAC
o	Estado padrão
α	Fase α
β	Indica metaestabilidade

1 INTRODUÇÃO

Hidratos de gás natural são sólidos cristalinos compostos por água e gás, formados sob condições de baixa temperatura e/ou alta pressão. Hidratos de gás natural consistem em moléculas de água interconectadas através de ligações de hidrogênio, formando uma estrutura cristalina, com cavidades livres, que possibilitam a oclusão de moléculas de hidrocarbonetos leves provenientes do gás natural ou hidrocarbonetos líquidos (moléculas hóspedes). As moléculas de gás natural normalmente ocluídas são de metano, etano, propano e dióxido de carbono (Sloan e Koh, 2008).

Os hidratos podem ser encontrados nas profundezas dos oceanos, em regiões de baixas temperaturas (*permafrost*), e também em atividades industriais causando inconvenientes, como o bloqueio de linhas de transporte de gás. Desde 1970, pesquisas envolvendo hidratos têm sido motivadas devido a problemas na área de produção e processamento em ambientes pouco usuais, como na Sibéria, no Mar do Norte e na produção de petróleo ou gás natural em águas profundas. A Figura 1.1 ilustra a retirada de um plugue de hidrato formado no interior de uma tubulação.

Figura 1.1 Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação
(FONTE: CHR)

No final dos anos 40 e meados dos anos 50, através de dados obtidos experimentalmente por difração de raios X, von Stackelberg e outros colaboradores, Claussen, Pauling e Marsh (Sloan e Koh, 2008) descobriram duas estruturas cristalinas distintas de hidratos, chamadas de estrutura I (sI) e estrutura II (sII). A Figura 1.2 e a Figura 1.3 mostram os esquemas das células unitárias das estruturas I e II, respectivamente.

Uma célula unitária da estrutura I (Figura 1.2), constituída por 46 moléculas de água, possui cavidades de diferentes tamanhos. Essa estrutura é constituída por 2 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}), e 6 cavidades maiores, que possuem 14 faces, sendo 12 pentagonais e 2 hexagonais ($5^{12}6^2$). As moléculas de gases associadas à formação de hidratos de estrutura I são aquelas relativamente pequenas (por exemplo, as moléculas de metano, etano e dióxido de carbono) (Sloan e Koh, 2008).

A estrutura II também possui cavidades que diferem entre si no tamanho. A estrutura ilustrada na Figura 1.3 é composta por 16 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}) e por 8 cavidades maiores, que possuem 12 faces pentagonais e 4 hexagonais ($5^{12}6^4$). As moléculas de propano e iso-butano, por exemplo, são gases que formam hidratos de estrutura II (Sloan e Koh 2008).

Em meados dos anos 80, foi descoberta uma terceira estrutura de hidrato, a estrutura H (sH), por Ripmeester et al., 1987. Uma célula unitária dessa estrutura (Figura 1.4) é constituída por 3 cavidades pequenas 5^{12} (12 faces pentagonais), duas cavidades médias $4^3 5^6 6^3$ (3 faces quadradas, 6 pentagonais e três hexagonais) e uma cavidade grande $5^{12}6^8$ (12 faces pentagonais e oito faces hexagonais). A formação da estrutura H requer moléculas pequenas, como as de metano, e moléculas maiores, como as moléculas existentes na gasolina e em frações leves de nafta. Moléculas grandes como a do iso-pentano, podem formar a estrutura H quando acompanhadas de moléculas menores como as de metano. (Sloan e Koh, 2008)

O tamanho e a forma da molécula ocluída serão determinantes para definir o tipo de estrutura formada pelo hidrato. Cada estrutura possui propriedades de equilíbrio distintas, influenciando na predição da formação de hidrato.

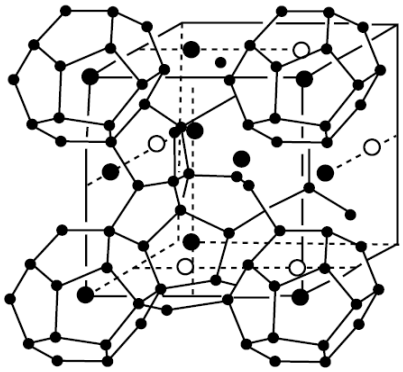


Figura 1.2 Estrutura sI
(Fonte: Sloan e Koh, 2008)

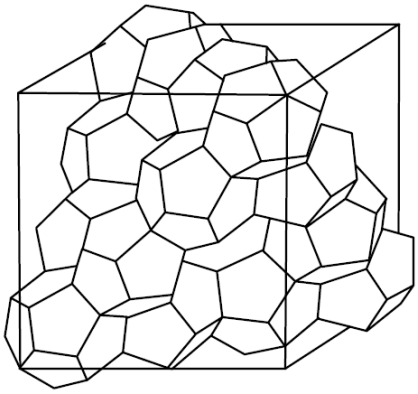


Figura 1.3 Estrutura sII
(Fonte: Sloan e Koh, 2008)

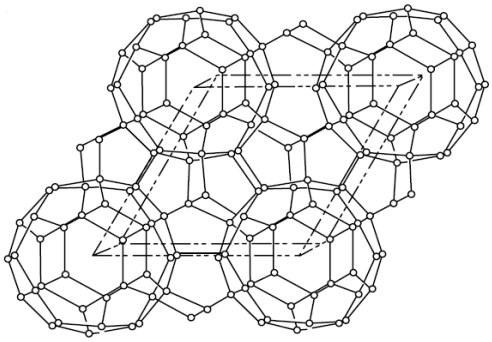


Figura 1.4 Estrutura H
(Fonte: Sloan e Koh, 2008)

A formação e aglomeração de hidratos gasosos na indústria petrolífera propiciam a obstrução do escoamento nas tubulações de transporte de hidrocarbonetos nas regiões árticas e no mar, podendo assim comprometê-las (Klauda e Sandler, 2000). Nas atividades de exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas encontram-se condições favoráveis para a formação de hidratos (alta pressão e baixa temperatura). Uma das preocupações nas atividades de exploração e produção é evitar a aglomeração dos hidratos formando os plugues, que podem bloquear as tubulações, reduzindo a produtividade, danificando equipamentos e afetando a segurança.

A Figura 1.5 mostra um esquema de como ocorre a formação de um plugue de hidrato em um escoamento óleo dominante (onde há predomínio da fase hidrocarboneto líquido). Na primeira etapa ocorre a dispersão de partículas de água na fase óleo, em seguida o escoamento entra na região de formação de hidrato, crescendo rapidamente na interface óleo-água, formando as superfícies sólidas dos hidratos ao redor da gotícula de água. Devido às forças de atração por capilaridade, ocorre a aglomeração dos hidratos e assim formam-se os plugues na tubulação (Sloan et al., 2010) .

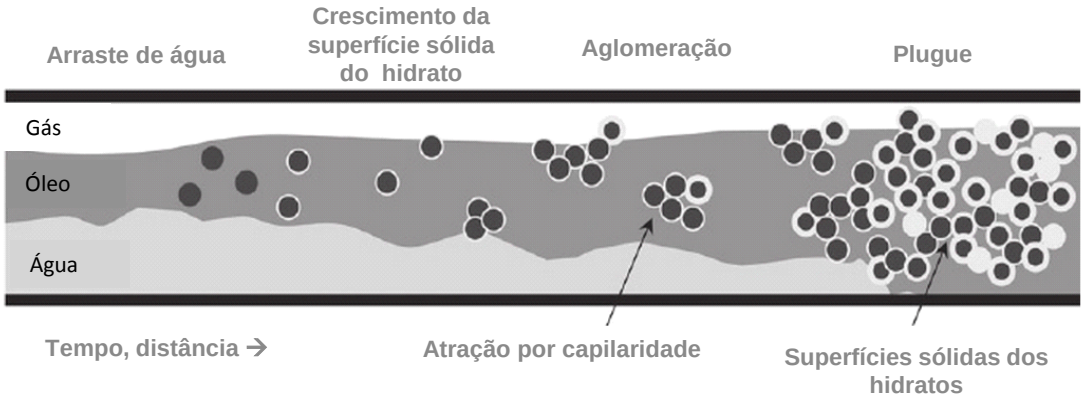


Figura 1.5 Cinética de formação de hidratos sob transporte
(Adapt ado de: Sloan et al., 2010)

Os plugues de hidrato formados na tubulação podem aumentar a pressão na linha em que o fluido está percorrendo, causando ruptura em um determinado ponto da tubulação (Figura 1.6b). Outra forma da linha ser danificada seria o encontro do plugue de hidrato em alta velocidade com alguma obstrução, por exemplo, cotovelo ou um orifício (Figura 1.6a).

Segundo Santos (2006) a formação de hidratos, em operações de perfuração de poços de petróleo, pode causar obstrução das linhas de amortecimento (*kill-lines)*, do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas, explosões), da coluna de perfuração (formação de hidratos no *riser* –

equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma) e bloqueio de válvulas do BOP.

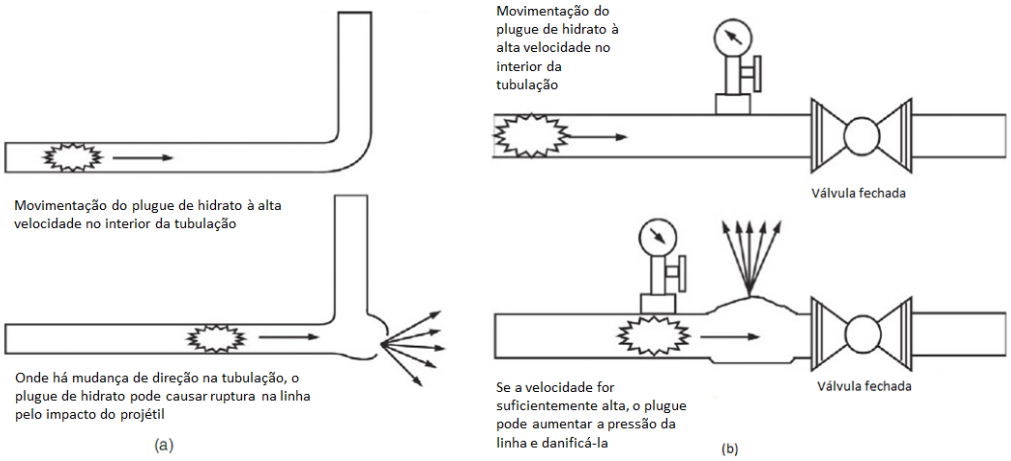


Figura 1.6 (a) Ruptura da tubulação por um plugue de hidrato quando a linha muda de direção, (b) Aumento da pressão no interior da linha devido à presença de um plugue de hidrato, causando ruptura na tubulação

(Adaptado de Sloan et al., 2010)

A formação de hidratos nas atividades de perfuração e produção pode ser evitada ou retardada com a utilização de inibidores, classificados em três tipos: inibidores termodinâmicos, cinéticos e anti-aglomerantes. Os inibidores termodinâmicos têm como objetivo reduzir a quantidade de água livre no sistema (água passível de sofrer mudança de estado de agregação, de acordo com as condições de pressão e temperaturas reinantes no sistema), e assim desfavorecer a formação dos hidratos e podem ser salinos, por exemplo, cloreto de sódio (NaCl), e alcoólicos, por exemplo, metanol. Os inibidores cinéticos e os antiaglomerantes são inibidores de baixa dosagem e alteram a cinética de formação de hidratos.

Para efetuar as atividades de perfuração e produção de petróleo com segurança e com a máxima eficiência, é necessário conhecer quais condições são ideais de operação, além de um bom controle. Nisto reside a importância da predição das condições de formação dos hidratos de acordo com a composição do gás natural e dos inibidores a serem adicionados. Desta forma, enfatiza-se a relevância de estudar os diagramas de fases de hidratos para identificar as faixas de

temperatura e pressão que garantem a segurança operacional, principalmente no setor petrolífero.

1.1 Objetivo

Neste trabalho é desenvolvido um estudo teórico e experimental do equilíbrio de fases de hidratos de metano, da mistura 90% metano e 10% dióxido de carbono (concentração molar). Para isso, um modelo matemático e uma bancada experimental capaz de fornecer as condições de pressão e temperatura de equilíbrio de fases dos hidratos são desenvolvidos.

A modelagem matemática formulada neste estudo é fundamentada no equilíbrio termodinâmico entre as fases do sistema estudado. O modelo implementado é baseado no modelo proposto por van der Waals e Platteeuw (1959), juntamente com equações da termodinâmica clássica.

São estudados hidratos formados a partir do metano e da mistura metano e dióxido de carbono e também avaliada a influência dos inibidores termodinâmicos sobre a curva de equilíbrio de fases. São realizadas simulações para pressões variando de 0 MPa a 450 MPa e temperaturas de 220 K a 340 K, sendo essas as condições onde os estados físicos dos sistemas estudados são semelhantes na exploração e produção dos poços de petróleo.

As medidas experimentais, necessárias para a validação do modelo matemático, são realizadas em uma célula de equilíbrio de fases existente no Laboratório de Ciências Térmicas LACIT/UTFPR e no Colorado School of Mines (CSM), em Golden, no Estado do Colorado (EUA). Os experimentos são conduzidos para condições controladas de pressão e temperatura, atuando na faixa de pressão de 4 a 16 MPa e de temperatura variando de 275 a 290 K. A formação de hidratos no interior da célula é monitorada utilizando uma câmera de aquisição de imagens.

Os resultados obtidos são utilizados para elaborar curvas de equilíbrio termodinâmico, que possibilita a identificação das condições nas quais ocorre a formação de hidratos. Os resultados obtidos através da simulação numérica são confrontados com os adquiridos nos ensaios experimentais para assim validação da modelagem numérica desenvolvida.

1.2 Justificativa

No Brasil, há um grande volume de atividades de exploração e de produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. Um dos motivos para a relevância no desenvolvimento das atividades offshore (marítimas) foi a descoberta de petróleo na região do pré-sal nas bacias do Sul e Sudeste do Brasil, uma vez que a avaliação do potencial petrolífero nessa área indica volumes de óleo e gás significativos.

À medida que são realizadas atividades de exploração e de produção em regiões cada vez mais profundas, novos cenários envolvendo problemas operacionais podem surgir, como a formação de hidratos, comprometendo a segurança do poço e a eficiência das operações envolvidas.

Uma pesquisa realizada com mais de 100 companhias apontou o problema de garantia de escoamento (*flow assurance*) como um dos maiores obstáculos enfrentados pelas indústrias de óleo e gás (Sloan, 2005), sendo a formação de hidratos como o principal problema no transporte de óleo e gás em operações de produção (Sum et al., 2009). A formação de hidratos determina a interrupção das atividades, queda de produtividade e grandes prejuízos, devido ao tempo e aos gastos financeiros despendidos em operações de limpeza dos equipamentos e das tubulações, além do risco operacional envolvido.

Devido aos gradientes térmicos e diferenciais de pressão aos quais as linhas de óleo e gás estão submetidas, há uma dificuldade no controle e no conhecimento das melhores condições de operação. O diagrama de fases é um recurso que auxilia na identificação das faixas de operação adequadas que evitam a formação de plugues de hidrato.

Para a determinação da curva de equilíbrio dos hidratos, a temperatura e pressão do sistema, assim como sua composição são elementos cruciais. Predizer em quais condições que as atividades de perfuração e de produção podem ser operadas é fundamental para a garantia do escoamento.

A complexidade do fenômeno de formação de hidratos aliada às limitações na modelagem, impostas por modelos propostos mais antigos, comprometem o modelo desenvolvido para a predição das condições de formação de hidratos, com a presença ou não de inibidores. Por isso, desenvolver um modelo termodinâmico

capaz de predizer com precisão as condições de formação de hidratos é importante para a indústria petrolífera. A contribuição deste estudo está na abordagem de um assunto pouco explorado no Brasil. Diante da dificuldade do tema e de sua relevância diante das atividades de exploração de petróleo, este estudo possui o atrativo de contribuir para o desenvolvimento tecnológico na área petrolífera nacional.

1.3 Estrutura do Trabalho

O conteúdo deste trabalho está distribuído em 7 capítulos. O capítulo 2 é destinado à revisão bibliográfica dos estudos existentes na literatura referentes à formação de hidratos. Um breve histórico apontando os principais marcos na evolução do assunto é introduzido no início do capítulo. Em seguida, os primeiros métodos de predição de formação de hidratos e os principais métodos baseados na termodinâmica estatística são abordados e ao final, é dada ênfase ao equilíbrio de fases com gás metano e mistura metano e dióxido de carbono.

O capítulo 3 apresenta a abordagem experimental, onde são descritos os equipamentos que compõem as bancadas experimentais do LACIT/UTFPR e da CSM (EUA) e os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos.

O capítulo 4 apresenta a modelagem matemática do problema detalhando as equações, a sequência de cálculos utilizada para obter as curvas de equilíbrio (de Pressões *versus* Temperaturas) e a modelagem numérica onde é abordado o método utilizado para a resolução da equação de equilíbrio de fases para a formação de hidratos.

Os resultados obtidos tanto das simulações experimentais quanto das numéricas são apresentados e discutidos no capítulo 5. Nesse capítulo é avaliada a precisão apresentada pelos resultados da modelagen utilizada neste trabalho, as possíveis fontes de erros e o que pode ser melhorado.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para futuros estudos, e por fim são listadas as referências bibliográficas utilizadas no trabalho. O apêndice A apresenta o cálculo de incerteza dos componentes medidores de temperatura e de pressão da bancada do LACIT/UTFPR. O apêndice

B apresenta a dedução da Equação (4.16), equação principal utilizada na modelagem matemática. E por último, no apêndice C estão alguns parâmetros utilizados na modelagem termodinâmica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão dos principais estudos realizados sobre a formação de hidratos, baseada nos trabalhos de Rossi (1990), Sloan e Koh (2008), e Baptista (2007). As pesquisas relacionadas aos hidratos são marcadas por três períodos: o primeiro inicia-se com a descoberta dos hidratos, em 1810, onde os estudos objetivavam apenas compreeender o fenômeno.

O segundo período ocorre a partir de 1934, onde os hidratos ganham uma linha de pesquisa com aplicação industrial e são vistos como indesejáveis na indústria de gás. Possíveis aplicações industriais incluem a dessalinização da água (Knox et al., 1961) e a separação do gás e armazenamento (Miller e Strong, 1946). No entanto, o principal interesse industrial em hidratos é na prevenção da formação e da consequente formação de plugues nas linhas de gás.

E por último, a partir da década de 60, surge uma ramificação dos estudos dos hidratos com a descoberta de sua existência na natureza, nas profundezas dos oceanos e *permafrost*. Estudos recentes estimam que há uma grande quantidade de metano aprisionado em hidratos (Sloan e Koh, 1998). A dissociação dos hidratos de gás no fundo dos oceanos e nas regiões de permafrost e consequente liberação de gases, como o dióxido de carbono, pode aumentar o aquecimento global. (Hatzikiriakos, S.G.; Englezos P., 1993, 1994, citado por Klauda e Sandler, 2000).

Deve-se destacar à importância de revisar as principais pesquisas relacionadas à formação de hidratos para a compreensão e o desenvolvimento dos modelos matemáticos e experimentais. Na seção 2.1 será descrito o histórico dos primeiros estudos relacionados aos hidratos. Na seção 2.2 o principal assunto será os primeiros métodos de predição. Na seção 2.3 serão revisados alguns conceitos da termodinâmica estatística que auxiliará no entendimento do modelo matemático que será utilizado. E por fim, na seção 2.4 serão apresentados estudos relacionados a hidratos de metano e dióxido de carbono.

2.1 Histórico dos Primeiros Estudos

O primeiro indício sobre a descoberta dos hidratos surgiu em 1778, quando Joseph Priestley (1790, citado por Sloan e Koh, 2008) realizou em laboratório experimentos envolvendo gases e água a baixas temperaturas. Foi observado que um sistema dióxido de enxofre (SO_2) e água (H_2O), submetido à baixa temperatura pode solidificar, no entanto, quando o SO_2 foi substituído pelos gases ácido clorídrico (HCl) e tetrafluoreto de silício (SiF_4), o mesmo fenômeno não ocorreu. Como a temperatura nos experimentos de Priestley era inferior ao ponto de gelo, essa primeira evidência de formação de hidrato não é reconhecida devido à incerteza de que o que foi observado por Priestley (1790) se tratava realmente de hidratos.

Ao contrário dos experimentos de Priestley (1790), os experimentos realizados por Humphry Davy (1811, citado por Sloan e Koh, 2008) foram realizados à temperatura acima do ponto de gelo, por isso, a primeira observação experimental dos hidratos é creditada à Davy (1811). Devido à natureza instável e a inexistência de aparelhagens adequadas na época, as propriedades deste composto foram obtidas em 1823, em experimentos realizados por Faraday (Faraday, 1823, citado por Sloan e Koh, 2008).

Nos anos posteriores à sua descoberta, as pesquisas na área dos hidratos se concentraram em identificar todos os componentes que o formavam e também a quantificá-los através das propriedades físicas. O período entre 1810 a 1900 é marcado pela busca em determinar diretamente a composição dos hidratos com formadores inorgânicos (por exemplo: dióxido de carbono – CO_2).

Duas pesquisas se destacam no período que antecede o ano de 1934. Villard (1888, citado por Sloan e Koh, 2008) foi o primeiro a determinar a existência de hidratos de metano (CH_4), etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8) e de Forcrand (1902, citado por Sloan e Koh, 2008) determinou as temperaturas de equilíbrio a 1 atm de 15 compostos, incluindo componentes de gás natural.

Durante a década de 30, com o desenvolvimento da indústria de gás na América do Norte houve a necessidade de uma abordagem diferenciada em relação ao fenômeno de formação de hidratos em misturas de hidrocarbonetos. Estudos

realizados por Hammerschmidt (1934, citado por Sloan e Koh, 2008) indicaram que hidratos de gás eram a causa da obstrução de linhas de gás natural. Pela primeira vez, hidratos de gás assumiam importância no âmbito industrial. Com isso, estudos a respeito dos hidratos ganharam um novo foco, cujo interesse era adquirir dados experimentais das condições de pressão e temperatura nas quais os hidratos poderiam ser formados a partir de misturas de hidrocarbonetos. Assim, pesquisas foram direcionadas para o desenvolvimento de métodos para predizer a formação de hidratos em misturas de gases e também para determinar o efeito de inibidores, como metanol e sais, na formação dos hidratos.

Deaton e Frost (1946) realizaram experimentos para estudar a formação de hidratos a partir de componentes puros, como metano, etano e propano, assim como misturas desses componentes com outros mais pesados. Os dados obtidos por Deaton e Frost (1946), mesmo com a precisão limitada devido às medidas da composição do gás, são utilizados até hoje para validar resultados de modelos teóricos de predição. Uma pequena imprecisão na composição do gás pode afetar drasticamente a temperatura e a pressão de formação do hidrato. Técnicas para medir a composição com maior precisão, como a cromatografia, tornaram-se mais comuns apenas após os anos 60.

Pesquisas relacionadas aos efeitos de inibidores termodinâmicos de formação de hidratos foram feito por Hammerschmidt (1939), que ilustrou curvas de equilíbrio de hidratos experimentais com inibidores com diferentes concentrações. Kobayashi et al. (1951) apresentaram alguns resultados experimentais para a inibição de hidratos de metano, propano e gás natural na presença de soluções de NaCl e etanol.

Devido à variedade de composições existentes de gás natural é interessante buscar métodos de predição de formação de hidratos, correlacionando a composição do gás do sistema em estudo, com condições de temperatura e pressão as quais os hidratos podem ser formados. Por isso, na próxima seção serão apresentadas as primeiras correlações de equilíbrio de fases para a formação de hidratos.

2.2 Primeiros Métodos de Predição

Diagramas de fases (ou diagrama de equilíbrio) relacionam as fases com a temperatura, pressão e composição química. Roozebomm (1884) e (1885) (citado por Sloan e Koh, 2008), obteve o primeiro gráfico pressão-temperatura para hidrato de SO_2. A Figura 2.1 apresenta um diagrama de fases para vários componentes do gás natural, onde H representa os hidratos, I representa a fase gelo, V a fase vapor, e L_w e L_{HC} as fases aquosas e de hidrocarboneto líquido, respectivamente. A região onde há presença de hidrato se encontra à esquerda das três linhas (I-H-V), (L_w-H-V), (L_w-H-L_{HC}), já à direita, as fases existentes são água líquida ou gelo e o componente hóspede como líquido ou vapor.

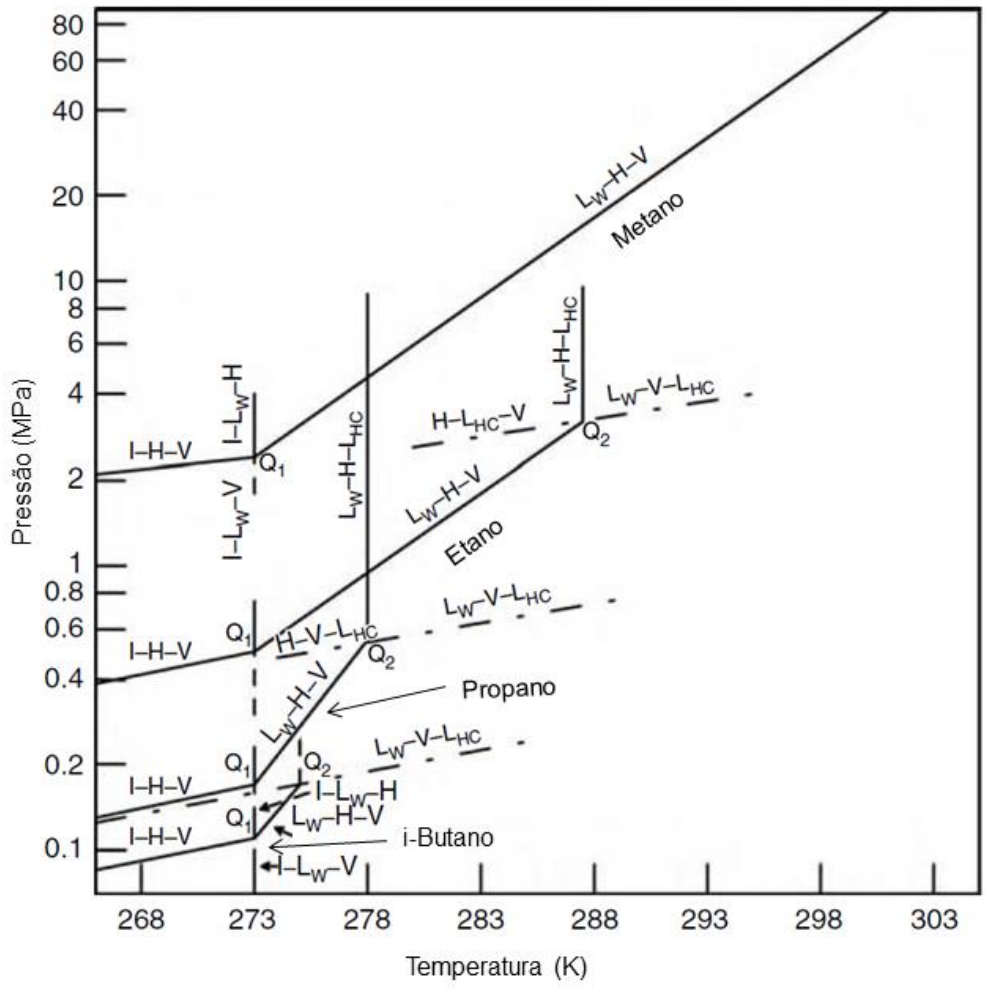


Figura 2.1 Diagrama de fase para alguns hidrocarbonetos simples que podem formar hidratos. Q1: ponto quádruplo inferior; Q2: ponto quádruplo superior.

(Adaptado de Sloan e Koh, 2008)

Segundo Sloan e Koh (2008) a intersecção de quatro linhas trifásicas na Figura 2.1 gera dois pontos onde há quatro fases coexistindo (os pontos quádruplos), ponto Q_1 (I-L_w-H-V) e o Q_2 (L_w-H-V-L_{HC}), que são únicos para cada formador de hidrato. O ponto quádruplo inferior (Q_1) marca a transição de L_w para I, com o decréscimo da temperatura e é definido como o cruzamento da curva I-H-V com a temperatura de fusão da água, já o ponto Q_2 é definido pelo cruzamento da linha L_w-H-V com a pressão de vapor do hidrocarboneto. No sistema água e gás metano não se observa a existência do ponto Q_2 devido à elevada pressão de vapor do gás.

A curva de equilíbrio de interesse na predição de formação de hidratos se encontra entre os pontos Q_1 e Q_2, uma vez que nas atividades de perfuração de poços petrolíferos o estado da água é líquido e das moléculas que estabilizam os hidratos (hidrocarbonetos) está na fase gasosa (gás natural).

Considerando a variedade de composições possíveis de gás natural, a predição da formação de equilíbrio de fases por meios experimentais despenderia muito tempo, tornando pouco viável. Desta forma, o professor D. L. Katz desenvolveu dois métodos: o dos coeficientes de distribuição e o da massa relativa (Sloan e Koh, 2008).

Wilcox et al. (1941) notaram experimentalmente que as composições dos hidratos alteram conforme as diferentes temperaturas e pressões de forma semelhante a uma solução sólida, criando o método dos coeficientes de distribuição (K_{vsi}). Carson e Katz (1942) definiram o coeficiente de distribuição vapor-sólido para o componente *i*, como a razão entre as frações molares do componente *i* na fase vapor (y_i) e na fase hidrato (x_{si}), em base livre de água. Portanto:

$$K_{vsi} \equiv \frac{y_i}{x_{si}} \tag{2.1}$$

De acordo com essa metodologia, a condição inicial de formação dos hidratos a partir da água livre e do gás é calculada de forma análoga à determinação do ponto de orvalho no equilíbrio líquido-vapor:

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{y_i}{K_{vsi}}\right) = 1,0 \tag{2.2}$$

O valor de K_{vsi} é dado pela Equação(2.3):

$$\ln K_{vsi} = A + B.T + C.\Pi + D.T^{-1} + E.T^{-1} + F.\Pi.T + G.T^{2} + H.\Pi^{2} + I.\Pi.T^{-1} + J.\ln\left(\Pi.T^{-1}\right) + K\left(\Pi^{-2}\right) + L.T.\Pi^{-1} + M.T^{2}.\Pi^{-1} + N.\Pi.T^{-2} + O.T.\Pi^{-3} + Q.T^{3} + R.\Pi^{3}.T^{-2} + S.T^{4} \quad (2.3)$$

Onde Π é a pressão (psia), T a temperatura (ºF) e *A, B, C,...,* são coeficientes tabelados para cada componente (Sloan e Koh, 2008).

Os valores de K_{vsi} são encontrados em forma de gráficos ou através de equações e são utilizados para determinar a temperatura ou pressão de formação dos hidratos.

Uma vez conhecida a composição do gás do sistema em análise, é possível determinar as pressões do início da formação de hidratos para uma faixa de temperaturas, utilizando as Equações (2.2) e (2.3). De forma similar é possível determinar a temperatura para uma dada pressão.

O método dos coeficientes de distribuição antecede o conhecimento sobre as estruturas cristalinas dos hidratos, justificando a imprecisão do dos resultados do método. Seria termodinamicamente impossível que um conjunto de gráficos K_{vsi} servisse para ambas as estruturas (sI e sII), por terem diferentes energias de formação. Por exemplo, o K_{vsi} a uma dada temperatura para o metano em uma mistura com formadores de estrutura I não pode ser o mesmo para metano em uma mistura com formadores de estrutura II devido à diferença drástica das estruturas cristalinas. Diferentes estruturas cristalinas resultam em diferentes valores de x_{si}, lembrando que $K_{vsi} = y_i / x_{si}$ (Sloan, 2008). O método K_{vsi} foi o primeiro método preditivo de formação de hidratos. Apesar da sua imprecisão, foi um importante passo para os avanços na área.

Outro método preditivo e mais simples é o desenvolvido por Katz (1945), o "método da massa relativa" (*gas gravity method*), onde são determinadas as condições de temperatura e de pressão nas quais a mistura gasosa forma a região trifásica (L_w-H-V). A massa relativa é definida pela razão entre as massas moleculares do gás e do ar. A Figura 2.2 apresenta um gráfico utilizado no método da massa relativa, onde a massa relativa é calculada e a temperatura ou a pressão é

especificada. Assim, a segunda variável intensiva (pressão ou temperatura) que cada hidrato pode formar é lida diretamente no gráfico.

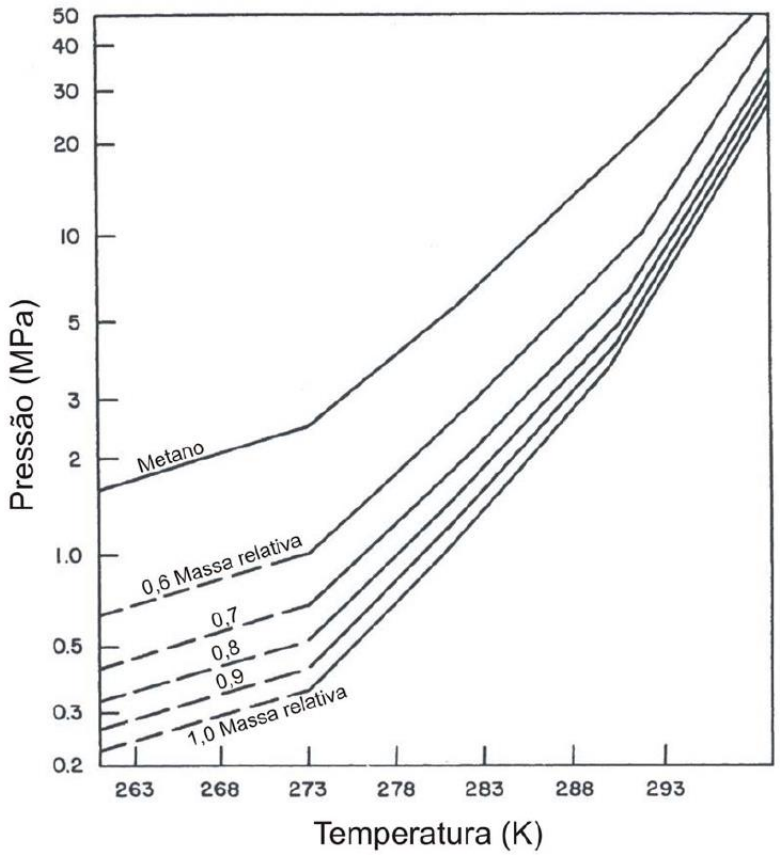


Figura 2.2 Carta de massa relativa
(Adaptado de Sloan e Koh, 2008)

Os gráficos desse método foram gerados a partir de uma quantidade limitada de dados e por cálculo via método K_{vsi}. O método de massa relativa é utilizado como uma primeira estimativa, assim facilitando os cálculos da predição de formação de hidratos.

2.3 Termodinâmica Estatística

A termodinâmica estatística está relacionada com os estados de equilíbrio e associa as grandezas macroscópicas e as grandezas microscópicas (da ordem de grandeza de átomos, moléculas e íons). Com a descoberta das estruturas dos cristais de hidrato e conhecendo a existência de diferentes cavidades foi possível o

desenvolvimento de teorias através da termodinâmica estatística, melhorando, desta forma, a precisão do método matemático de predição de formação de hidratos. Atualmente, o cálculo do equilíbrio termodinâmico para a formação de hidratos é um dos melhores exemplos de aplicação da termodinâmica estatística na indústria.

O modelo clássico para determinar as pressões e temperaturas de equilíbrio dos hidratos foi desenvolvido por van der Waals e Platteeuw (1959), derivado de equações básicas da termodinâmica estatística para hidratos de gás, usando um modelo simples, similar ao modelo de Langmuir para o fenômeno da adsorção de gás. Esse modelo foi aprimorado por Parrish e Prausnitz (1972) para a oclusão de múltiplos componentes, apresentando bons resultados e possui como ponto positivo a capacidade de calcular propriedades de mistura a partir de parâmetros individuais de cada componente. Característica importante, uma vez que o gás natural possui amplas variedades de composições e isso economiza esforços na realização de experimentos.

No modelo de van der Waals e Platteeuw (vdWP – 1959) foram assumidas quatro hipóteses, baseadas na estrutura dos compostos de inclusão. Tais hipóteses são (Baptista, 2007):

1. A contribuição das moléculas responsáveis pela estrutura cristalina para a energia livre é independente da ocupação da cavidade. Essa hipótese também implica que a oclusão da molécula não distorce a cavidade, ou seja, considera que a molécula de gás é suficientemente pequena a ponto de não distorcer a cavidade. Na época, pouco era conhecido sobre o assunto e acreditava-se no retículo cristalino como uma estrutura rígida, mantidas as ligações de hidrogênio, seria coerente a hipótese da pouca influência das moléculas de soluto sobre os modos vibracional e eletrônico das moléculas de solvente.

2. Cada cavidade pode conter no máximo uma molécula ocluída.

3. Não há interações entre as moléculas hóspedes, o que significa que a energia de cada molécula ocluída é independente do número e do tipo das outras moléculas hóspedes.
4. Os efeitos quânticos não são considerados, desta forma a estatística clássica é válida.

A condição de equilíbrio usada no modelo proposto por vdWP (1959) é a da igualdade entre o potencial químico da água na fase hidrato (representado pelo sobrescrito H) e em outra fase(s) de equilíbrio (representado pelo sobrescrito π), que pode ser água líquida, gelo ou ambos.

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\pi = \Delta\mu_w^\pi \tag{2.4}$$

Sendo μ o potencial químico da água, subscrito w e μ_w^β o potencial químico do hidrato vazio que pode ser considerado como metaestável, pois o hidrato precisa ter moléculas ocluídas para alcançar a estabilização da fase. O potencial químico da água na fase hidrato precisa ser desenvolvido para obter-se uma expressão em função de propriedades mensuráveis.

A diferença entre o potencial químico da água na fase hidrato hipotética, segundo o modelo de Parrish e Prausnitz (1972) é dada por:

$$\Delta\mu_w^H(T,P) = -RT\sum_i \upsilon_i \ln(1-\sum_k Y_{ki}) \tag{2.5}$$

onde, R é a constante universal dos gases, T representa a temperatura, υ_i é o número de cavidade do tipo *i* por molécula de água no reticulo cristalino do hidrato, Y_{ki} é a probabilidade de uma molécula k ser ocluída em uma cavidade *i*.

A fração de cavidades ocupadas por uma determinada molécula ocluída é dada pelo modelo similar ao de adsorção de gás de Langmuir (Sloan e Koh, 2008):

$$Y_{ki}(T,P) = \frac{C_{ki} f_k}{1+\sum_j C_{ji} f_j} \tag{2.6}$$

onde $f_k(T,P)$ é a fugacidade da molécula hóspede k e C_{ki} é a constante de Langmuir definida como (John e Holder, 1985):

$$C_{ki} = \frac{4\pi}{kT}\int_0^R \exp\left(-\frac{\varpi(r)}{kT}\right) r^2 dr \qquad (2.7)$$

Onde $\varpi(r)$ é o potencial da célula esfericamente simétrica, k nesta equação representa a constante de Boltzmann e r é a posição radial. A Equação (2.7) apresenta o cálculo da constante de Langmuir em função apenas da temperatura e da posição radial, para um dado componente ocluído em uma cavidade.

Análises de difração de raios-x em hidratos gasosos revelaram a esfericidade das cavidades e suas paredes constituídas por um grande número de átomos. Assim, foi suposto que o campo de forças que atua sobre uma molécula gasosa em sua cavidade seria aproximadamente simétrico. Então, a energia potencial de uma molécula de soluto quando afastada do centro de sua cavidade, a uma distância r, foi descrita pelo potencial esfericamente simétrico $\varpi(r)$ proposto por Lennard-Jones e Devonshire (1937), citado por Ballard (2002). Os resultados obtidos foram satisfatórios para gases monoatômicos e moléculas esféricas.

Estudos de McKoy e Sinanoglu (1963), baseados no modelo de vdWP, concluíram que o potencial de Kihara apresentou resultados melhores se comparado com o potencial de Lennard-Jones e Devonshire (1937).

Parrish e Prausnitz (1972) aperfeiçoaram os modelos de vdWP (1959) e McKoy e Sinanoglu (1963), que desenvolveram metodologia para calcular as propriedades de equilíbrio de hidratos simples, predizendo condições de equilíbrio para misturas gasosas, usando o potencial de Kihara.

A energia potencial (ϕ) existente entre cada par soluto-solvente (potencial de Kihara) é definida como:

$$\phi(\rho) = \infty \qquad \text{para } r \le 2a \qquad (2.8)$$

$$\phi(r) = 4 \in \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a}\right)^{6}\right] \qquad \text{para } r > 2a \qquad (2.9)$$

onde *r* é a distância entre os centros da molécula ocluída e da molécula de água, a é o raio do núcleo esférico, σ é a distância entre núcleos na posição de energia potencial nula e $\in$ é chamada de potencial mínimo de Kihara.

Efetuando o cálculo da média das energias potenciais entre a molécula ocluída e cada molécula de água localizada na superfície da cavidade esférica, chega-se ao potencial da célula $\varpi(r)$:

$$\varpi(r) = 2z\varepsilon_k \left[\frac{\sigma_k^{12}}{R^{11} r} \left(\delta^{10} + \frac{a_k}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma_k^{6}}{R^{5} r} \left(\delta^{4} + \frac{a_k}{R} \delta^{5} \right) \right] \tag{2.10}$$

sendo,

$$\delta^N = \frac{1}{N} \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a_k}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a_k}{R} \right)^{-N} \right] \tag{2.11}$$

onde z é o número de coordenação da cavidade, R o raio da cavidade e r a distância entre a molécula ocluída e o centro da cavidade. Desta forma, é possível efetuar o cálculo da constante de Langmuir, Equação (2.7).

Para melhorar a precisão do equilíbrio de fases dos hidratos, John e Holder (1985) incluiram um fator de correção da assimetria das cavidades compensando irregularidades das interações entre as moléculas ocluídas e as moléculas de água situadas em níveis mais externos. Embora esse fator tenha embasamento teórico, os resultados obtidos pela modelagem tiveram grande divergência em relação aos valores experimentais, gerando dúvida na sua validação.

Nos trabalhos apresentados até agora, no potencial celular para calcular a constante C_{ki} é necessário o ajuste de parâmetros. Então, Munck e Skjold-JØrgensen (1988) adotaram uma expressão simples para calcular as constantes de Langmuir em função apenas da temperatura e de valores ajustados experimentalmente (A_{ki} e B_{ki}), utilizando um grande número de dados. A expressão adotada foi:

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp\left(\frac{B_{ki}}{T} \right) \tag{2.12}$$

O modelo de van der Waals é relativamente bem sucedido. Modelos recentes aprimorados deram maior precisão ao método, no entanto, os resultados não são totalmente satisfatórios. O modelo de vdWP apresenta bons resultados quando utilizado próximo ao ponto de gelo da água, ponto onde os estados de

referência dos potenciais químicos foram estabelecidos, no entanto, desvios significativos podem ocorrer a temperaturas muito superiores às do ponto de gelo.

Estudos demonstraram que a molécula ocluída distorce o retículo cristalino, conclusão contrária à hipótese realizada por vdWP. Berecz e Balla-Achs (1983) demonstraram experimentalmente, e Zele e Holder (1999) e Hwang et al. (1993) por simulação computacional que o retículo cristalino pode aumentar 3% se comparados os componentes ocluídos pequenos com os grandes, formando uma mesma estrutura cristalina. O tamanho da estrutura cristalina vazia determina a força das ligações de hidrogênio entre as moléculas da água (um hidrato mais denso tem ligações de hidrogênio mais fortes que um hidrato menos denso, da mesma estrutura). Portanto, potencial químico de referência e outras propriedades podem variar dependendo da molécula a ser ocluída.

2.4 Estudo de Hidratos de CH_4 e CO_2

A formação de hidratos vem sendo estudada por vários autores desde a sua descoberta em 1778. Experimentalmente, Deaton e Frost (1946, citado por Sloan e Koh, 2008) estudaram a formação de hidratos de componentes puros (metano, etano e propano) e da mistura desses componentes. Kobayashi et al. (1951, citado por Sloan e Koh, 2008) realizaram experimentos com inibidores de hidratos. Bishnoi e Dholabhai (1993) realizaram experimentos para investigar o equilíbrio de fases de hidratos de propano na presença de inibidores. Sloan e Koh (2008) apresentam uma extensa revisão literária sobre a evolução dos estudos em hidratos.

Estudos experimentais envolvendo hidratos de metano e dióxido de carbono foram realizados por pesquisadores como: Ng e Robinson (1985) e Dholabhai et al. (1996) e com a mistura dos componentes por Dholabhai et al. (1997).

Do ponto de vista da modelagem matemática, van der Waals e Platteeuw (vdWP) (1959) sugeriu um modelo de predição de equilíbrio de fases de hidratos baseado na termodinâmica estatística e propriedades termodinâmicas. McKoy e Sinanoglu (1963) melhoraram a teoria de vdWP, modificando o potencial intermolecular (potencial de Kihara). Parrish e Prausnitz (1972) aplicou a teoria de

vdWP para misturas. Ballard (2002) estudou uma extensão do método de van der Waals e Platteeuw (1959) utilizando cálculo flash.

O procedimento experimental realizado para a aquisição dos pontos de equilíbrio de fases de hidratos foi se modificando ao longo dos anos. Ng e Robinson (1985) utilizou o método visual, que consiste na observação da formação e dissociação dos hidratos próximo ao ponto de equilíbrio.

Bishnoi e Dholabhai (1993) utilizaram dois procedimentos experimentais distintos visuais. Um dos procedimentos é realizado isotermicamente onde, uma vez formado o hidrato, o sistema é levado para as condições próxima do equilíbrio de fases e a temperatura e a pressão são monitoradas por aproximadamente três a quatro horas. O ponto de equilíbrio é encontrado quando a temperatura e a pressão permanecerem constantes e uma fina camada de hidrato permanecer inalterada ao longo desse período. O segundo procedimento utilizado é realizado com a variação da temperatura, observando a completa dissociação com o aquecimento do sistema.

Sloan e Koh (2008) apresenta um procedimento que avalia o ponto de equilíbrio utilizando um método gráfico, sem necessidade de visualização do fluido em estudo. Esse método é descrito detalhadamente no Capítulo 3.

Foi apresentada nesse capítulo uma breve revisão bibliográfica, apontando a evolução dos estudos a respeito da formação de hidratos. Com a exploração de poços de óleo e gás em águas cada vez mais profundas, encontra-se um cenário que favorece a formação de hidratos. Sendo um assunto pouco explorado no Brasil, os estudos dos hidratos ganham visibilidade no âmbito nacional devido à exploração de poços mais profundos, como o pré-sal. Por isso a busca do aprimoramento de modelos termodinâmicos capazes de predizerem o equilíbrio de fases dos hidratos é relevante para o bom funcionamento da operação de exploração e produção de óleo e gás.

Com base nos trabalhos anteriores realizados, este projeto tem como objetivo aprimorar o modelo de predição de hidratos, através da implementação do calor específico em função da temperatura (nos modelos anteriores era uma constante), utilização da equação de estado de Soave Redlich-Kwong e da modelo de solubilidade de gás em água. A validação do modelo termodinâmico desenvolvido

nesse trabalho é feita comparando os resultados numéricos com os dados experimentais obtidos no laboratório. Os experimentos realizados nos laboratórios são importantes para conhecer e estudar os fenômenos envolvidos durante a formação e dissociação dos hidratos.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Diversas metodologias para o estudo de equilíbrio de fases do processo de formação dos hidratos foram desenvolvidas. Uma revisão sobre estas técnicas podem ser encontradas em Sloan e Koh (2008) sendo os mais comuns, os estudos realizados utilizando células de equilíbrio de alta pressão, a temperatura constante (método isotérmico) ou volume constante (método isocórico).

O método utilizado nesse trabalho foi o isocórico, cuja metodologia é descrita graficamente na Figura 3.1 (retirado de Sloan e Koh, 2008). Nesta figura é mostrado um diagrama pressão versus temperatura resultante de um experimento de equilíbrio de fases de hidrato de metano, em uma célula de equilíbrio, a volume constante, sistema fechado e com o monitoramento da pressão com a variação da temperatura.

O início do experimento é representado pelo ponto A (temperatura de 303 K e pressão de 5.6 MPa, aproximadamente), a uma temperatura e pressão acima do ponto de equilíbrio. O sistema é então resfriado até aproximadamente 275 K (reta AB) para induzir a nucleação e o crescimento dos cristais de hidratos. Nesse processo, ocorre a contração do gás devido à diminuição da temperatura, justificando assim a queda linear da pressão em função da temperatura. A formação de hidrato não ocorre no ponto D (pressão e temperatura de equilíbrio), pois a nucleação dos hidratos é um processo estocástico (Sloan e Koh, 2008), ou seja, a formação dos hidratos depende de vários fatores como a taxa de resfriamento, o grau de subresfriamento, a história da água (efeito memória), a presença de impurezas, pode não ter repetibilidade (Tohidi et al.,2000) e a metaestabilidade do sistema. O ponto B marca a formação dos hidratos, uma vez que nesse ponto a pressão e a temperatura do sistema se encontram em uma condição mais favorável à formação de hidrato. A queda de pressão que ocorre entre os pontos B e C deve-se a formação e crescimento dos hidratos, pois nessa fase acontece a oclusão das moléculas de gás nas estruturas cristalinas dos hidratos. A partir do ponto C, é iniciado o aumento gradual da temperatura, ou seja, a dissociação. O processo de dissociação é representado entre os pontos C e D. No ponto D (temperatura 292 K e

pressão de 5.4 MPa, aproximadamente), os hidratos do sistema foram completamente dissociados. Esse é o ponto que marca as condições de equilíbrio do hidrato.

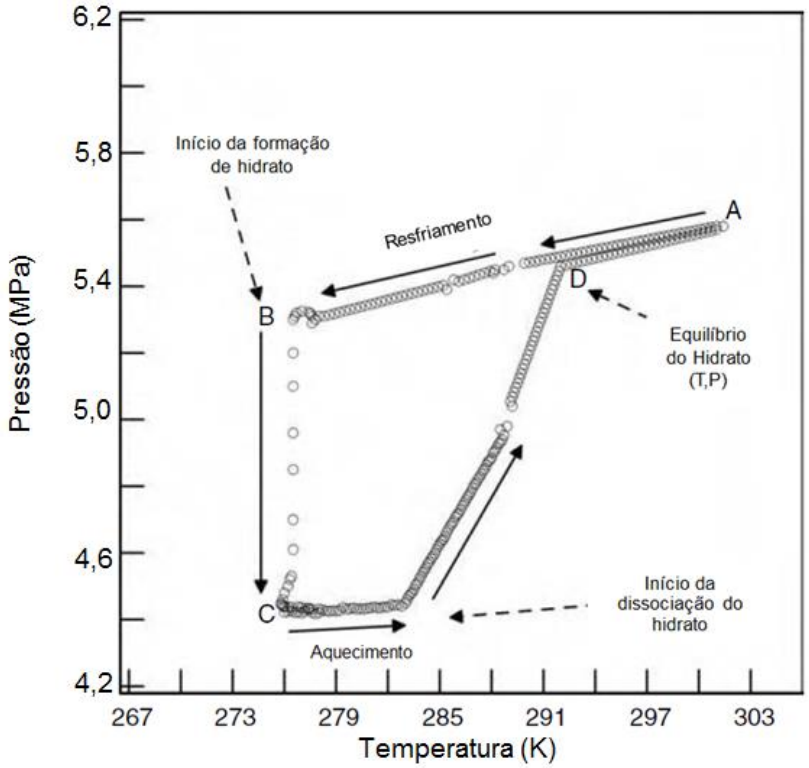


Figura 3.1 Diagrama temperatura e pressão de formação de hidrato de metano (Adaptado de Sloan e Koh, 2008)

A Figura 3.2 apresenta o gráfico de equilíbrio de fases dos hidratos, onde é possível identificar as condições de temperatura e pressão para que ocorra a formação de hidratos (região a esquerda da curva de equilíbrio) e as condições de temperatura e pressão onde não ocorre a formação de hidratos (região a direita da curva de equilíbrio). O experimento descrito a partir da Figura 3.1 é repetido modificando as condições iniciais de temperatura e pressão (ponto A). Para cada condição inicial selecionada, será obtido um ponto de equilíbrio de fases diferente (ponto D), desta forma, é possível coletar um conjunto de pontos de equilíbrio (ponto D) que será plotado em um diagrama pressão x temperatura e assim construir uma curva de equilíbrio de fases semelhante à apresentada na Figura 3.2.

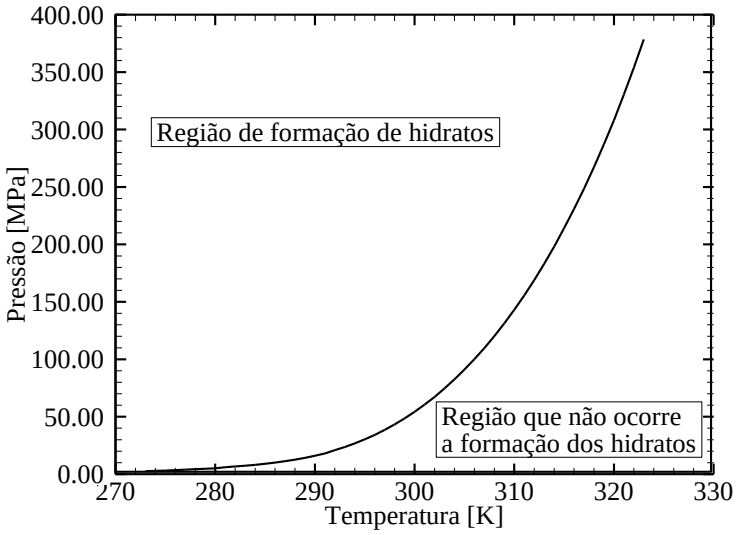


Figura 3.2 Diagrama de fases de hidratos de metano

As medidas experimentais foram realizadas na bancada instalada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e no Colorado School of Mines (CSM). Os testes experimentais envolvendo o gas Metano (CH_4) puro foram realizados na UTFPR e os testes da mistura de 90% de CH_4 e 10% de CO_2 em mol foram realizados no CSM.

Nas próximas seções do presente capítulo são apresentados detalhes da bancada experimental e da metodologia experimental utilizada. Na Seção 3.1 é apresentado o aparato experimental instalado na UTFPR. Na Seção 3.2 é descrita a bancada experimental do Colorado School of Mines (EUA). Para finalmente, na seção 3.3, apresentar a metodologia utilizada para a realização das medidas experimentais do equilíbrio de fases de hidratos de metano e hidratos da mistura de 90% metano e 10% dióxido de carbono em mols.

3.1 Descrição da Bancada Experimental da UTFPR

A bancada utilizada para a realização dos experimentos com metano puro está instalada no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Curitiba. Esta bancada é composta por um banho termostático, uma bomba seringa, transdutor de pressão, termoresistor, célula de equilíbrio de alta pressão e um sistema de aquisição de

dados. Essa bancada suporta elevadas pressões, de até 30 MPa, e temperaturas de aproximadamente 393 K.

Para a realização das medidas experimentais, os materiais utilizados foram água destilada e gás metano 4.5 (pureza de 99,99995%) fornecido pela empresa White Martins. A Figura 3.3 e a Figura 3.4 ilustram um esquema e uma fotografia da bancada onde foram realizados os testes experimentais, respectivamente.

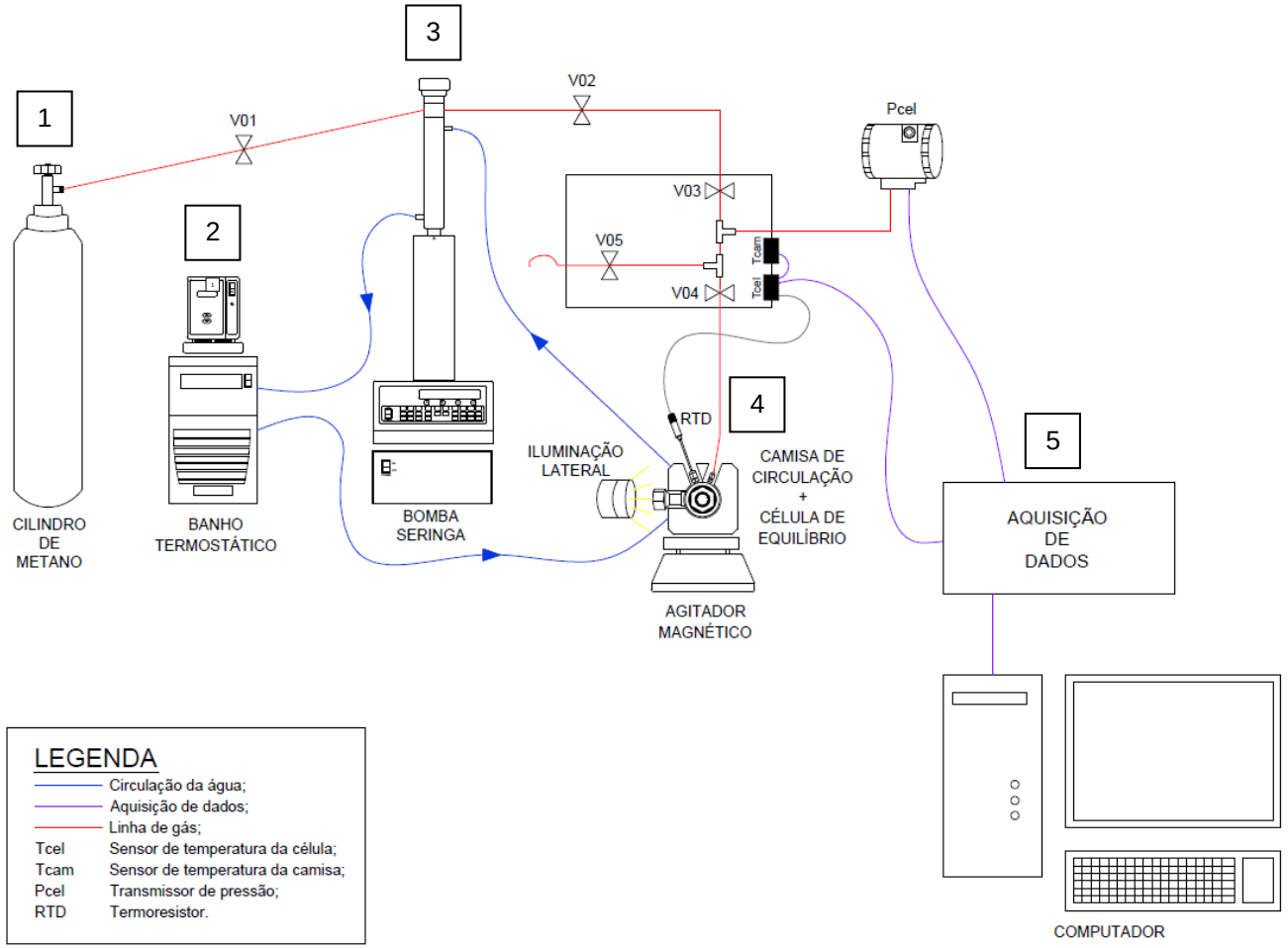


Figura 3.3 Esquema da bancada experimental de formação de hidratos do LACIT/UTFPR

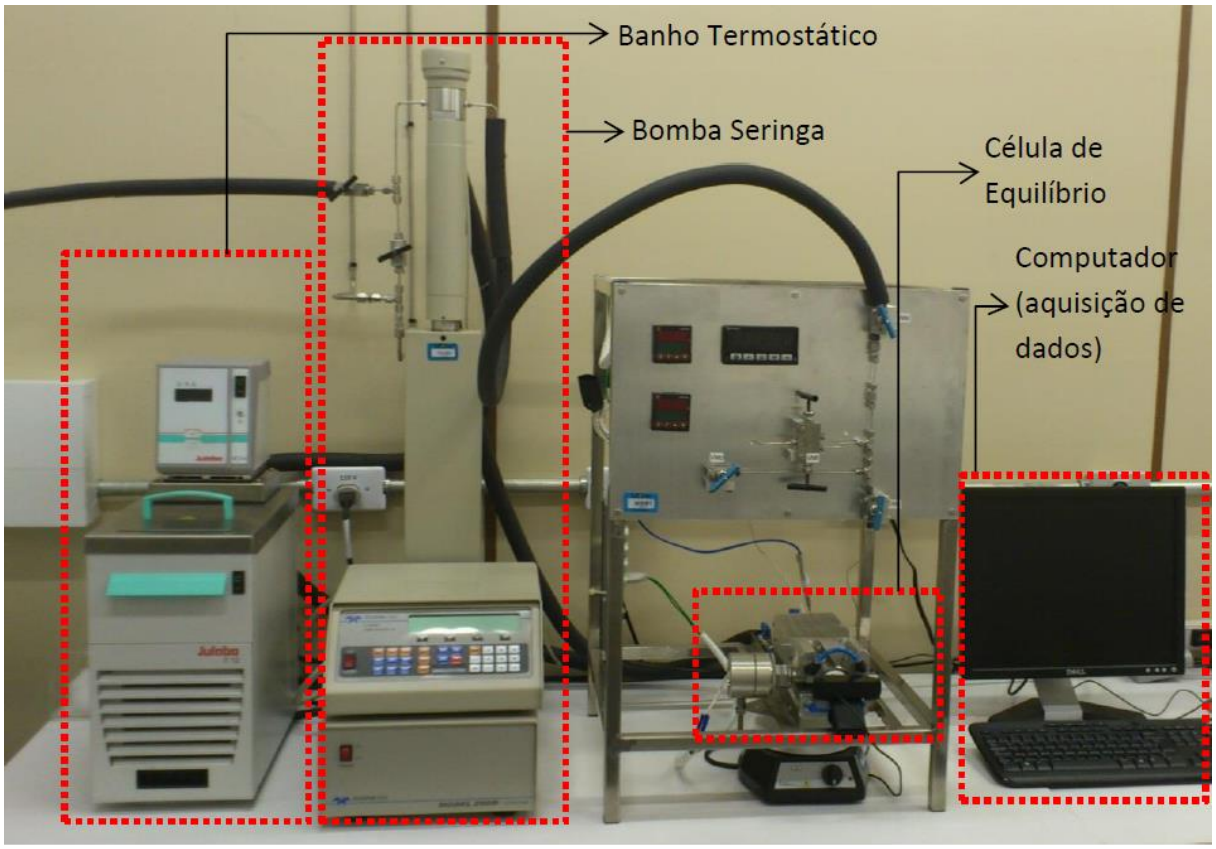


Figura 3.4 Imagem da bancada experimental de formação de hidratos (LACIT/UTFPR)

A bancada experimental esquematizada na Figura 3.3 é composta por:

- Um sistema de transporte de gás. O gás utilizado nos experimentos encontra-se inicialmente em um cilindro, pressurizado. Uma vez aberta a válvula V01, o gás armazenado no cilindro (1) alimenta a bomba seringa (3), sendo esta a responsável pelo transporte do gás até a célula de equilíbrio. O conjunto de válvulas V02, V03 e V04 regulam a passagem do fluido até a célula de equilíbrio.
- Uma linha de circulação de água responsável principalmente pela variação de temperatura da célula de equilíbrio. O banho termostático (2) é o equipamento responsável pela variação da temperatura e pela circulação da água. Partindo do banho termostático a água é bombeada em direção à camisa de circulação, que segue para a bomba seringa e retorna para o banho termostático.

- Uma célula de equilíbrio de alta pressão (4), que é o principal elemento do sistema. Os componentes do fluido a ser estudado (água e metano, nesse trabalho) são inseridos na célula. O gás é bombeado através do sistema de transporte e a água é injetada utilizando uma seringa. A homogeneização do fluido de teste localizado no interior da célula é feita por uma barra magnética que é movimentada por um agitador magnético externo, localizado na parte inferior da célula, como é mostrada na Figura 3.3.
- Um sistema de aquisição de dados (5) composto pelos sensores de pressão e temperatura, placa de aquisição de dados e o computador.

3.1.1 Sistema de transporte de gás

A bomba seringa (Teledyne ISCO 260D) utilizada no sistema é responsável por pressurizar a célula de equilíbrio através da injeção do fluido de teste, que no presente trabalho foi o gás metano. O limite da pressão de trabalho do equipamento é de 500 bar (50 MPa). As válvulas utilizadas na bancada são do tipo agulha e estão conectadas entre si por conexões em aço inoxidável com diâmetro de 1/8 de polegada. A válvula **V-01** (Autoclave Engineers, 15P4081) permite o escoamento de CH_4 do cilindro para a Bomba. **V-02** (Autoclave Engineers MVE1001) é a válvula de entrada para o módulo, a qual permite a entrada do gás da bomba para o módulo. **V-04** (Autoclave Engineers MVE1001) é a válvula que isola a célula, que permite a alimentação do gás para a célula. **V-05** é a válvula de purga (HIP, 15-AF1), usada para descarga do sistema e despressurização da célula.

3.1.2 Linha de circulação de água

O resfriamento e o aquecimento do fluido de teste presente na célula de equilíbrio são realizados através de uma camisa de circulação de água que envolve a célula de equilíbrio. A água presente no banho termostático de recirculação (Fabricado pela JULABO) é bombeado até a camisa por onde circula a água, com o objetivo de controlar a temperatura da célula de equilíbrio de fases. Após percorrer a camisa, a água segue para a bomba e em seguida retorna ao banho termostático.

3.1.3 Célula de equilíbrio

A célula de equilíbrio de fases de alta pressão é o principal elemento da bancada experimental, uma vez que ela viabiliza a realização de medidas de equilíbrio de fases dos hidratos. É um cilindro horizontal, cujo material é aço inox 316, com volume aproximado de 30 ml, possui duas janelas de safira, sendo que uma delas permite a iluminação no interior da célula e a outra permite a visualização dos fenômenos que ocorrem no seu interior. Essa visualização é feita com auxílio de uma câmera (Logitech HD Pro Webcam C920) que também permite realizar registros através de fotos e vídeos ao longo do experimento.

A homogeneização do fluido de teste localizado no interior da célula é feita por uma barra magnética que é movimentada por um agitador magnético externo (Fisotom, modelo 752).

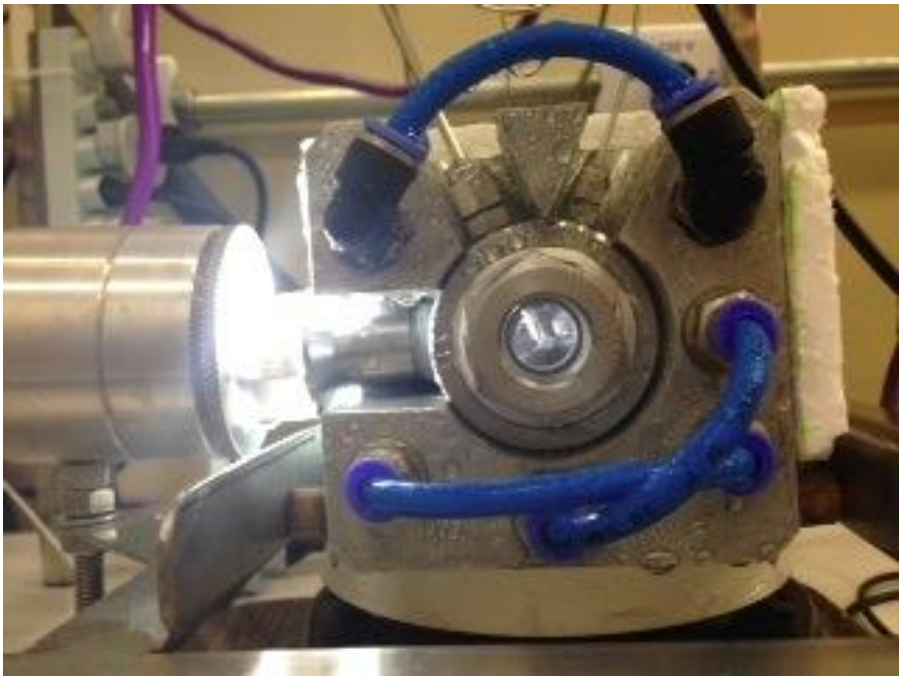
A Figura 3.5(a) apresenta detalhes da parte frontal da célula de equilíbrio. É possível observar a iluminação na parte lateral, que atravessa a janela de safira, permitindo iluminar o interior da célula. A janela frontal permite a visualização da formação e dissociação de hidratos, que são registradas utilizando uma câmera, como pode ser observada na Figura 3.5b.

3.1.4 Sensores e Sistema de aquisição de dados

Para as medidas de temperatura, foi utilizado um termopar do tipo J e um termoresistor (Salvia, PT-100) que foi calibrado para a temperatura variando de 223 K a 623 K. Para as medidas de pressão foi utilizado o transdutor de pressão SMAR LD 301, calibrado para monitorar a pressão no interior da célula de até 30 MPa.

A aquisição dos dados de pressão é feita com a recepção do sinal pela placa da National Instruments (NI USB-6009) que repassa os dados para o computador. Já a aquisição dos dados de temperatura é feita com o FieldBus (Rosemount 644). A frequência da aquisição dos dados foi de um dado a cada dois segundos. Os dados recebidos pelo computador são monitorados utilizando o programa Labview.

(a)



(b)

Figura 3.5 Detalhe da iluminação da célula de equilíbrio de fases. Em (a) janela de safira lateral e em (b) detalhe da captura de imagens do sistema via webcam.

3.2 Descrição da Bancada Experimental do Colorado School of Mines (CSM)

Os experimentos com a mistura 90% de metano e 10% de dióxido de carbono (mistura encomendada diretamente com o fornecedor), em mol, foram realizados no Centro de Pesquisa de Hidratos do Colorado School of Mines (Golden, EUA), notadamente um centro de referência na área de estudos envolvendo hidratos. A Figura 3.6 ilustra um esquema da bancada instalada no CSM.

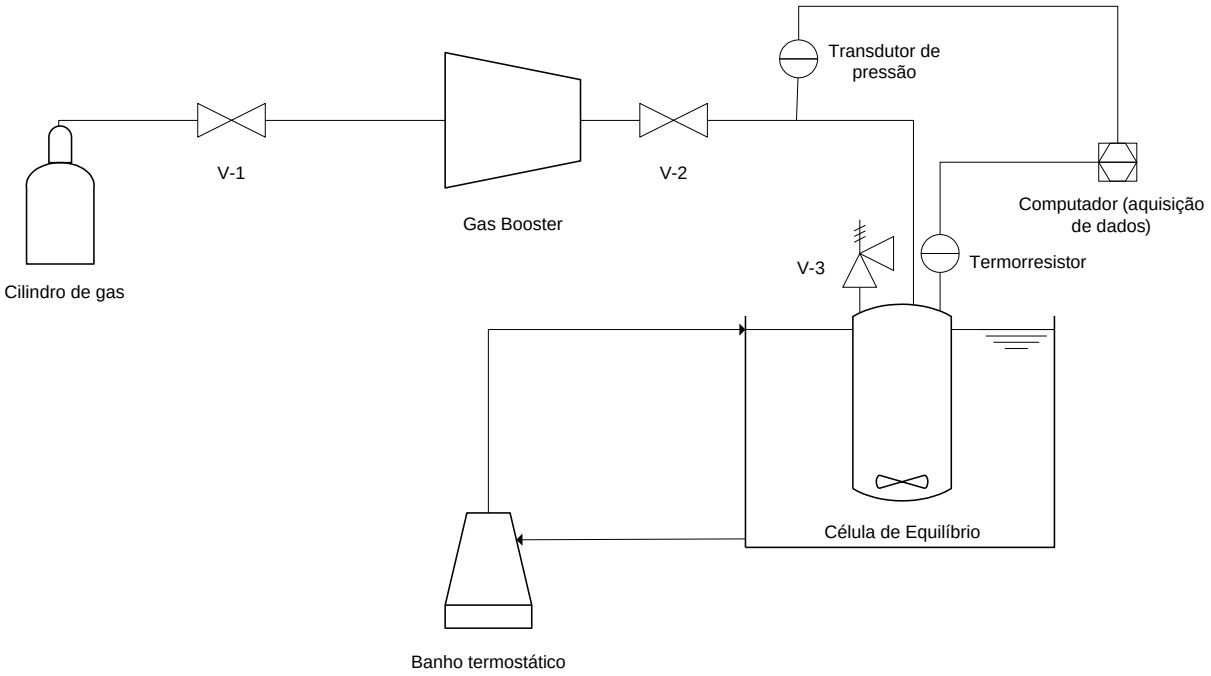


Figura 3.6 Esquema da bancada experimental de formação de hidratos do CSM (Colorado)

A bancada experimental mostrada na Figura 3.6 tem basicamente o mesmo funcionamento da bancada da Figura 3.3. O gás armazenado no cilindro é transportado para o gás booster (equipamento responsável por aumentar a pressão do gás proveniente do cilindro de alimentação, através de um sistema de pistões e ar comprimido) com a abertura da válvula V-1. O gas booster é o responsável pela pressurização do gás e encaminhá-lo até a célula de equilíbrio, sendo a válvula V-2 que regula o fluxo de gás que é injetado na célula de equilíbrio.

A célula de equilíbrio permanece imersa em um banho onde circula uma mistura de água e monoetilenoglicol, proveniente do banho termostático, permitindo a variação da temperatura da célula. A célula de equilíbrio de alta pressão é o

principal elemento desse sistema é um cilindro vertical, com volume de aproximadamente 500 ml, de aço inox, sem janela de safira e utiliza uma barra magnética para realizar a agitação do sistema, com o auxílio de um agitador magnético externo a célula. A válvula V-3 é uma válvula de segurança. Um sistema de aquisição de dados composto pelos sensores de pressão e temperatura, placa de aquisição de dados e o computador.

3.3 Metodologia Experimental

A metodologia empregada nas duas bancadas experimentais utilizadas neste trabalho (descritas nas seções 3.1 e 3.2) é o mesmo, ou seja, o procedimento realizado na aquisição do ponto de equilíbrio de fases utiliza o método isocórico, em sistema fechado, monitorando a resposta da pressão conforme a variação da temperatura. As metodologias utilizadas são semelhantes em ambas as bancadas, o que difere entre elas é basicamente a quantidade de água utilizada e a geometria da célula de equilíbrio que influencia na eficiência da agitação do sistema. A seguir, é descrita a metodologia usada nos experimentos deste trabalho.

A montagem da célula de equilíbrio é a etapa inicial do experimento. Para isso, deve-se certificar que a célula está devidamente limpa, para que o mínimo de impurezas entre no sistema e influencie nas medições. Em seguida, a célula de equilíbrio é pressurizada com o gás que será utilizado para a formação dos hidratos e é realizada a purga três vezes com a finalidade de retirar o máximo de ar possível da célula. Em seguida, a célula é pressurizada novamente até a pressão desejada.

Após montado a célula de equilíbrio, e antes da realização das medidas experimentais, é realizado o teste de vazamento com a finalidade de certificar a vedação do sistema (célula e conexões). O teste consiste em monitorar a pressão da célula de equilíbrio já pressurizada, por aproximadamente três horas sem fazer qualquer alteração no sistema. Na Figura 3.7 pode-se observar um resultado do teste de vazamento realizado com sucesso, onde se observa que a pressão se mantem constante durante todo o período, sinal de não existência de vazamento. A Figura 3.8 mostra a presença de vazamento no sistema, evidenciado pela queda de pressão ao longo do tempo, sugerindo a perda de gás para o ambiente. Uma vez detectado o local de vazamento e feito os devidos ajustes. O procedimento é

reiniciado e realizado até que seja verificado a estanqueidade na bancada, ou seja a pressão na célula é mantida constante por um período de três horas.

Concluída esta etapa, o sistema está pronto para o início das medidas experimentais. A seguir, é descrito o procedimento para a formação e dissociação de hidratos, que definirá o ponto de equilíbrio para a formação de hidratos.

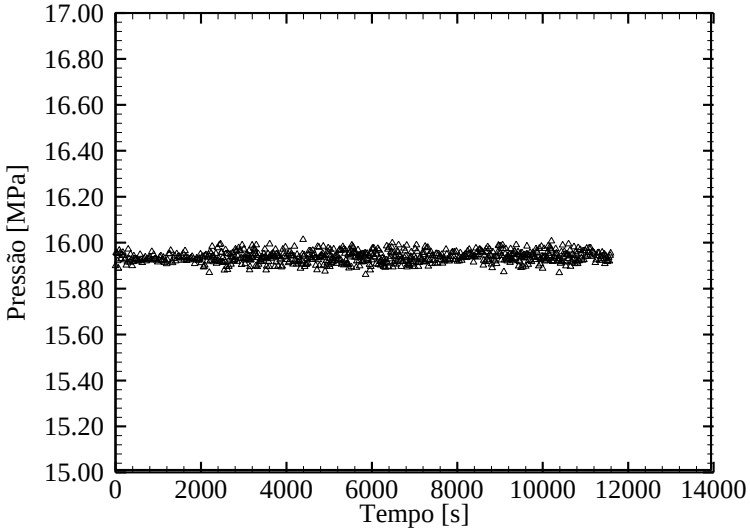


Figura 3.7 Resultado do teste de vazamento realizado com sucesso

Depois de finalizada a etapa do teste de vazamento, a metodologia dos testes experimentais realizadas no presente trabalho, segue o procedimento do experimento mostrado na Figura 3.1. Uma vez selecionada a pressão inicial do sistema, o teste é iniciado a uma temperatura e pressão acima do ponto de equilíbrio teórico, estimado através do modelo numérico de predição de equilíbrio de fases apresentado no presente trabalho. Para induzir a formação de hidratos, o sistema é resfriado até 2,5ºC, aproximadamente (temperatura na qual se garante a formação de hidratos nas condições estabelecidas dos testes). Desta forma, o sistema é mantido a essa temperatura por horas, até que seja observada uma queda de pressão significativa, como ilustrado entre os pontos B e C da Figura 3.1.

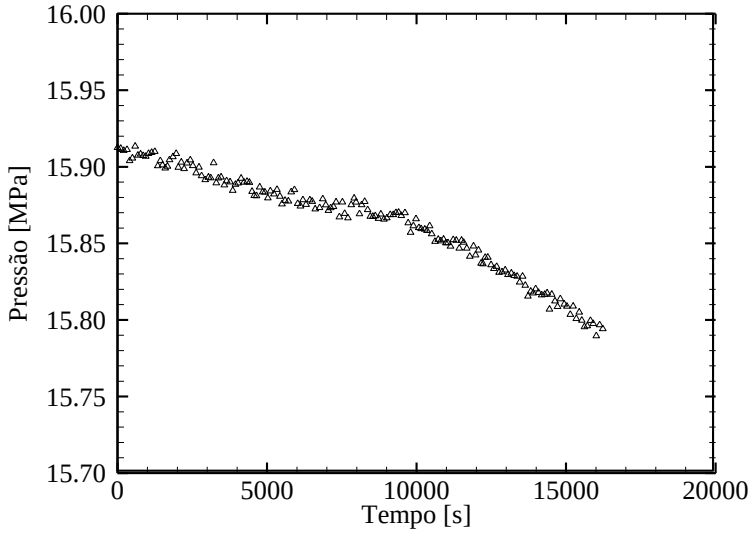


Figura 3.8 Resultado do teste com detecção de vazamento

O ponto C, mostrada na Figura 3.1, é o marco do início do processo de dissociação do hidrato, realizada pelo aumento da temperatura do sistema e é feita em duas etapas. A primeira etapa é o aumento brusco da temperatura do sistema. Esta etapa não influencia no resultado final e otimiza o tempo do experimento. Na segunda etapa, a dissociação é feita de forma lenta, com aumento gradual da temperatura a uma taxa de 0,1ºC.h^{-1}. Essa etapa resulta em uma reta que se encontra com a reta do resfriamento. O cruzamento dessas retas resulta no objetivo do experimento que é o ponto de equilíbrio de hidrato (ponto D da Figura 3.1).

Uma vez encontrado o ponto D na Figura 3.1, o teste é finalizado elevando a temperatura até a condição inicial do experimento, completando assim o ciclo. O procedimento utilizado para definir as coordenadas do ponto D, será descrito no Capítulo 5. Para o teste seguinte, a célula é pressurizada ou despressurizada (dependendo da pressão inicial requerida) e então o procedimento é reiniciado, com exceção da etapa da limpeza da célula.

Os cálculos das incertezas das medidas experimentais realizadas na bancada do LACIT/UTFPR foi baseada em Fox et al. (2006) e no guia para a expressão de incertezas de medição, ISO (2008) e estão detalhados no Anexo A.

4 MODELAGEM MATEMÁTICA E NUMÉRICA

No presente capítulo, são descritas as equações utilizadas na modelagem matemática de equilíbrio de fases da formação de hidratos para diversos sistemas contendo água e moléculas estabilizadoras de hidratos, na presença ou não de inibidores (álcoois e sais).

O modelo apresentado é baseado na metodologia de van der Waals e Platteeuw (1959), Holder et al. (1980) e Rossi (1990). A validação da modelagem será feita comparando os resultados obtidos através do modelo matemático com dados experimentais retirados da literatura e os adquiridos em laboratório (provenientes da célula de equilíbrio do LACIT-UTFPR).

Este capítulo está dividido em seções onde será detalhada a modelagem matemática utilizada neste estudo. Na seção 4.1 são descritas as fases que compõe o sistema em estudo, a seção 4.2 apresenta com detalhes o conjunto de equações cuja solução faz parte de um dos objetivos do trabalho e na seção 4.3 é descrita a modelagem numérica.

4.1 Descrição do Sistema

O sistema de estudo deste trabalho é constituído por três fases: uma fase α, composta principalmente por água. Na presença de inibidor, ele é constituinte desta fase também. Uma fase H, composta por água e moléculas de metano e uma fase G, composta pelo gás fonte dos componentes estabilizadores dos hidratos. A modelagem matemática será baseada no equilíbrio de fases desse sistema.

A água é responsável pela formação do retículo cristalino (estrutura) e representa a maior parcela dos constituintes dos hidratos, cerca de 85% em mol (Sloan e Koh, 2008). Assim, uma condição necessária para que ocorra a formação dos hidratos é a presença de água livre no sistema. Para a modelagem matemática, a fase contendo água (sólida, líquida ou vapor) e demais elementos dissolvidos (por exemplo, inibidores) será denominada fase α.

O retículo cristalino composto por moléculas de água se torna estável quando são ocluídas moléculas com determinadas características de tamanho, forma e propriedades químicas, formando os hidratos. Esta será denominada fase H, a fase hidrato.

As moléculas responsáveis pela estabilização do retículo cristalino podem ser encontradas no estado líquido ou gasoso. Neste trabalho, componente do gás natural, CH_4 e CO_2 serão fonte de componenentes estabilizadores (fase gasosa) e esta fase será denominada de fase G.

O critério para o equilíbrio termodinâmico das fases desta modelagem é a igualdade dos potenciais químicos da água na fase α e na fase H:

$$\mu_w^{\alpha} = \mu_w^{H} \tag{4.1}$$

O potencial químico está relacionado com a mudança de fase de uma substância. Desta forma, enquanto o potencial químico da água da fase α for superior em relação ao da fase H, haverá transferência de água no sentido da formação de hidratos. O potencial químico da fase hidrato (μ_w^H) foi desenvolvido baseado no modelo de van der Waals e Platteeuw (1959) e o potencial químico da fase α (μ_w^{α}) foi desenvolvido baseado no modelo de Holder et al. (1980), que incorpora a solubilidade do componente na fase da água líquida (Mooijer e Heuvel, 2004). Os detalhes do modelo deste trabalho são apresentados nas próximas seções.

4.2 Equacionamento do Problema

Esta seção apresenta como os potenciais químicos da água da Equação (4.1) podem ser escritos em termos de temperatura, pressão e composição da fase líquida e da fase gasosa, que são as variáveis de interesse do problema. Para estabelecer estas relações é conveniente introduzir algumas funções auxiliares como a fugacidade e a atividade.

De acordo com Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o potencial químico da água na fase α (μ_w^{α}) pode ser definido conforme a Equação (4.2).

$$\mu_w^{\alpha} = \mu_w^{o} + RT \ln\left(\frac{f_w^{\alpha}}{f_w^{o}}\right) \tag{4.2}$$

onde μ_w^0 representa o potencial químico da água, como gelo ou líquido à determinada T e P, f_w^{α} representa a fugacidade da água na fase α e f_w^0 representa a fugacidade da água pura ($x_W = 1$) a determinada pressão e temperatura, ou seja:

$$\mu_w^0 = \mu_w^0(T, P, x_w = 1) \tag{4.3}$$

e,

$$f_w^0 = f_w^0(T, P, x_w = 1) \tag{4.4}$$

Van der Waals e Platteeuw (1959) através da termodinâmica estatística definiram o potencial químico da água na fase hidrato de acordo com a Equação (4.5). O modelo tem como base hipóteses sobre as possíveis relações intermoleculares dentro das cavidades dos hidratos.

$$\mu_w^H = \mu_w^{\beta} + RT\sum_i \upsilon_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \tag{4.5}$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, υ_i é o número de cavidade do tipo i por molécula de água, Y_{ki} é a probabilidade de uma molécula k ser aprisionada em uma cavidade i.

Retomando a Equação (4.1) e substituindo os termos pelas Equações (4.2) e (4.5) chega-se à:

$$\mu_w^0 + RT \ln\left(\frac{f_w^{\alpha}}{f_w^0}\right) = \mu_w^{\beta} + RT\sum_i \upsilon_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \tag{4.6}$$

e rearranjando a Equação (4.6), chega-se à seguinte expressão:

$$\mu_w^{\beta} - \mu_w^0 = RT \ln\left(\frac{f_w^{\alpha}}{f_w^0}\right) - RT\sum_i \upsilon_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \tag{4.7}$$

Uma vez que não é possível quantificar diretamente o potencial químico, ele deve ser relacionado com variáveis fisicamente mensuráveis como temperatura,

pressão e composição. De acordo com a equação de Gibbs-Duhem, para uma substância pura i, o potencial químico de um componente puro i é relacionado com as variáveis temperatura e pressão, pela expressão diferencial:

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP \tag{4.8}$$

onde S_i e V_i são entropia e volume do componente i.

Integrando a Equação (4.8) para a fase β:

$$\int_{\mu^\beta(T_0,P_0)}^{\mu^\beta(T,P)} d\mu_i^\beta = -\int_{T_0}^{T} S_i^\beta dT + \int_{P_0}^{P} V_i^\beta dP \tag{4.9}$$

e também para a água pura:

$$\int_{\mu^0(T_0,P_0)}^{\mu^0(T,P)} d\mu_i^0 = -\int_{T_0}^{T} S_i^0 dT + \int_{P_0}^{P} V_i^0 dP \tag{4.10}$$

Dividindo as Equações (4.10) e (4.9) por RT e fazendo a subtração de uma pela outra:

$$\int_{\frac{\left(\mu^\beta-\mu^0\right)}{RT}(T_0,P_0)}^{\frac{\left(\mu^\beta-\mu^0\right)}{RT}(T,P)} d\frac{\left(\mu_i{}^\beta - \mu_i{}^0\right)}{RT} = -\int_{T_0}^{T} \frac{\left(S_i{}^\beta - S_i{}^0\right)}{RT} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\left(V_i^\beta - V_i^0\right)}{RT} dP \tag{4.11}$$

Rearranjando a Equação (4.11):

$$\frac{\left(\mu_i{}^\beta - \mu_i{}^0\right)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\left(S_i{}^\beta - S_i{}^0\right)}{RT} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\left(V_i^\beta - V_i^0\right)}{RT} dP \tag{4.12}$$

Reescrevendo a Equação (4.12) para a água:

$$\frac{\left(\mu_w{}^\beta - \mu_w{}^0\right)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\left(S_w{}^\beta - S_w{}^0\right)}{RT} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\left(V_w{}^\beta - V_w{}^0\right)}{RT} dP \tag{4.13}$$

Considerando que:

$$\Delta\mu_0 = \mu_w^\beta(T_0, P) - \mu_w^0(T_0, P) \tag{4.14}$$

Sendo que $\Delta\mu_0$ representa a diferença entre os potenciais químicos da água no retículo cristalino hipoteticamente “vazio”, e da água pura como gelo ou líquido à temperatura $T_0 = 273{,}15K$.

Dividindo a Equação (4.7) por RT e substituindo na Equação (4.13) chega-se à:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\left(S_w{}^{\beta} - S_w{}^{0}\right)}{RT} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\left(V_w{}^{\beta} - V_w{}^{0}\right)}{RT} dP = \ln\left(\frac{f_w^{\alpha}}{f_w^{0}}\right) - \sum_i \upsilon_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \qquad (4.15)$$

Os termos de entropia e volume da Equação (4.15) ainda precisam ser modelados de modo a permitir a determinação das temperaturas e pressões de equilíbrio. O desenvolvimento destes termos encontra-se no Apêndice B (Rossi, 1990).

A Equação (4.15) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\left(\Delta H_0 + \int_{T_0}^{T} Cp dT\right)}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_0}{\bar{R}T}\left(P - P_0\right) = \ln\left(a_w^{\alpha}\right) - \sum_i \upsilon_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \qquad (4.16)$$

A Equação (4.16) é a equação principal do equilíbrio termodinâmico para predizer a temperatura e pressão de formação de hidratos. ΔV_0 (diferença entre o volume molar entre a água no retículo cristalino "vazio" e em um estado de agregação puro, como gelo ou líquido na temperatura de 273,15 K) e ΔH_0 (diferença de entalpia molar entre a água no retículo cristalino "vazio" e em um estado de agregação puro, como gelo ou líquido na temperatura de 273,15 K) são considerados independentes da pressão devido ao efeito da pressão sobre as fases condensadas ser pequeno.

Tabela 4.1 Propriedades cristalográficas dos hidratos (Sloan e Koh, 1998)

$\Delta\mu_0 (J.mol^{-1})$	1263
$\Delta H_0 (J.mol^{-1})$	-4622,6
$\Delta V_0 (cm^3.mol^{-1})$	4,598

Os valores de $\Delta\mu_0$, ΔH_o e ΔV_o são grandezas conhecidas através de análise cristalográfica e são apresentadas na Tabela 4.1. Quanto aos demais

termos, serão detalhados nas seções a seguir. Nessa equação (4.16) não é possível explicitar a pressão em função da temperatura, desta forma, o método utilizado para resolvê-la deve ser iterativo e será detalhado na seção 4.3.

4.2.1 Cálculo do Calor Específico (C_p)

Segundo o modelo proposto por Munck e Skjold-JØrgensen (1988), para a resolução da Equação (4.16), pode ser adotada a seguinte simplificação:

$$\int_{T_0}^{T} C_p dT \approx \Delta C_p \left(T - T_0\right) \tag{4.17}$$

Para hidratos de metano, será aplicada a seguinte equação para a variação do calor específico da água devido à mudança de fase:

$$\Delta Cp(T) = \Delta Cp(T_0) + \left(\Delta Cp^{\beta}(T) - \Delta Cp^{Lpuro}(T)\right) \tag{4.18}$$

Seguindo os estudos de Handa e Tse (1986) que demonstraram quem em temperaturas próximas à 273K (temperatura do estado de referência), o calor específico da água na fase β assume valores próximos ao calor específico do gelo, o primeiro termo do lado direito da Equação (4.18) pode ser aproximado pela diferença dos calores específicos do gelo e da água líquida pura, cujo valor é 38,12 J.mol^{-1}.K^{-1}.

O termo referente à diferença entre os calores específicos da água na fase β e na fase de líquido puro, segundo Parrish e Prausnitz (1972) e Sloan e Koh (1998), pode ser aproximado por uma relação linear da seguinte forma:

$$\Delta Cp^{\beta}(T) - \Delta Cp^{Lpuro}(T) = b(T - T_0) \tag{4.19}$$

considerando que b é uma constante e seu valor de 0,141 J.mol^{-1}.K^{-1} é obtido por regressão.

Portanto a Equação (4.18) pode ser reescrita, resultando em:

$$\Delta Cp(T) = -38{,}12 + 0{,}141(T - T_0) \tag{4.20}$$

Para os demais componentes capazes de formar hidratos, foi utilizado o modelo de Munck et al. (1988) – Equação (4.17) – que propõe que a variação do calor específico da água entre a fase β e a fase de líquido puro, apresenta um valor constante, obtido por regressão estatística. Portanto:

$$\Delta Cp(T) = 39{,}16\ [J/mol.K] \tag{4.21}$$

4.2.2 Cálculo da Atividade da Água (a)

A atividade de uma substância indica o quão ativa uma substância está em relação ao estado padrão, uma vez que expressa a medida da diferença entre os potenciais químicos da substância no estado de interesse e de seu estado padrão.

A Equação (4.22) expressa a atividade de um componente i em função dos potenciais químicos:

$$a_i = \exp\left(\mu_i - \mu_i^0\right) \tag{4.22}$$

Sendo μ_i^o e μ_i os potenciais químicos de uma substância i em um estado de agregação puro e em um estado de interesse, respectivamente. Pode-se admitir que a atividade de uma subtância pura é igual à unidade, ou seja:

$$a_w = \left(T, P, x_w = 1\right) = 1 \tag{4.23}$$

Uma das técnicas de inibir a formação de hidratos é alterando a atividade da água do sistema. Para isso, compostos solúveis em água são adicionados no sistema em questão. Esses compostos são denominados inibidores termodinâmicos (álcoois e/ou sais).

Os inibidores termodinâmicos, quando incorporados ao sistema, tem o objetivo de reduzir o potencial químico da água, reduzindo sua tendência à mudança de fase. Eles reduzem a atividade da água (quantidade de água livre na mistura) e assim, altera-se a curva de equilíbrio de fases, de forma a desfavorecer a formação de hidratos.

O cálculo da atividade de um componente i é feita em função da fração molar (x_i) e de seu coeficiente de atividade (γ_i). Para a modelagem deste trabalho,

será feito o cálculo da atividade da água. A relação da atividade com a fração molar e o coeficiente de atividade é feita da seguinte forma:

$$a_w = \gamma_w x_w \tag{4.24}$$

Neste trabalho serão abordados dois tipos de inibidores termodinâmicos: álcoois e sais. Sal dissolvido em água forma uma solução eletrolítica, diferente da solução formada por álcool e água. Como esse fato influência no cálculo do coeficiente de atividade da água, a seguir serão abordadas duas rotinas diferentes de cálculo para cada inibidor.

Na presença de álcoois, o cálculo do coeficiente de atividade da água será efetuado com o modelo UNIQUAC (*universal quase-chemical theory)*, originalmente desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975). O cálculo do coeficiente de atividade é dividido em duas partes: os termos combinatorial (expresso pelo sobrescrito C) e residual (expresso pelo sobrescrito R). A parcela combinatorial leva em consideração o tamanho e as diferenças de forma das moléculas e é determinada apenas pela composição, pelo tamanho e forma das moléculas e requer apenas dados dos componentes puros. A parte residual refere-se às forças intermoleculares que são responsáveis pela entalpia da mistura. Ela é dependente das forças intermoleculares e do ajuste de parâmetros binários.

O cálculo do coeficiente de atividade é realizado através da expressão:

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^R + \ln \gamma_w^C \tag{4.25}$$

Sendo a parte combinatorial representada pela Equação (4.26):

$$\ln \gamma_w^C = \ln\left(\frac{\phi_w}{x_w}\right) + 1 - \frac{\phi_w}{x_w} - \frac{1}{2} Z q_w \left[\ln\left(\frac{\phi_w}{\theta_w}\right) + 1 - \frac{\phi_w}{\theta_w}\right] \tag{4.26}$$

onde, Z é o número de coordenação [de acordo com Prausnitz et al. (1999), Z = 10] e a fração de área (θ_w) e a fração volumétrica (ϕ_w) são representadas pelas Equações (4.27) e (4.28), respectivamente.

$$\theta_w = \frac{x_w q_w}{\sum_i^n x_i q_i} \tag{4.27}$$

e,

$$\phi_w = \frac{x_w r_w}{\sum_i^n x_i r_i} \tag{4.28}$$

Os parâmetros r e q são constantes para componentes puros e são dependentes do tamanho molecular e das áreas externas das moléculas.

A parcela residual é calculada pela Equação (4.29).

$$\ln \gamma_w^R = q_w \left[1 - \ln\left(\sum_k \theta_k \psi_{kw} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \psi_{wl}}{\sum_k \theta_k \psi_{kl}} \right] \tag{4.29}$$

Na Equação (4.29), os índices k e l representam qualquer substância que compõe a solução. O valor do parâmetro de interação no método UNIQUAC (ψ_{ij}) é obtido para duas subtâncias i e j quaisquer pela Equação (4.30).

$$\psi_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T} \right) \tag{4.30}$$

onde a_{ij} é o fator de interação binário entre os componentes i e j. A Tabela 4.2 apresenta os valores de r_i, q_i e a_{ij}.

Tabela 4.2 Parâmetros para o método UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975)

Composto i	r_i	q_i	$a_{H_2O-i}(K)$	$a_{i-H_2O}(K)$
H_2O	0,92	1,40	-	-
CH_3OH	1,4311	1,4322	431,0	-313,02
$C_2H_6O_2$	2,41	2,25	-129,7	-124,3

O cálculo do coeficiente de atividade da água na presença de uma solução eletrolítica é realizado através do modelo de Debye-Hückel (Sander el al, 1986). Este

modelo considera as interações de longa distância entre os íons devido às forças eletrostáticas.

O modelo de Debye-Hückel é representado pela Equação (4.31):

$$\ln \gamma_w^{DH} = M_w \frac{2A}{b^3}\left(1 + b\sqrt{I} - 2\ln\left(1 + b\sqrt{I}\right)\right) \tag{4.31}$$

onde M_w é a massa molar da água, I é a força iônica, b é um parâmetro ajustável [assume o valor de 1,5 $kg^{0,5}$ $.mol^{-0,5}$, quando a água é o solvente de acordo com Sanders et al (1986)], A é um parâmetro dependente da temperatura, da massa específica e da constante dielétrica do solvente, conforme a Equação (4.33).

Segundo Sanders et al (1986), a força iônica (I) é dada por:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 \tag{4.32}$$

onde m é a molalidade (moles do soluto por kg de solvente) e z é a carga elétrica do íon.

O parâmetro A é calculado pela Equação (4.33):

$$A = \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}\right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi}\left(2d_s\right)^{1/2} \tag{4.33}$$

onde e é a carga de 1 elétron ($e = 1,60218.10^{-19} C$), ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_r é a constante dielétrica (nesse caso, da água), R é a constante universal dos gases, N_A é a constante de Avogadro e d_s é a massa específica do solvente.

A Equação (4.24) demonstra que a atividade da água é dependente do coeficiente de atividade e da fração molar da água livre. As Equações (4.25) e (4.31) são utilizadas para calcular os coeficientes de atividade na presença de inibidores. No entanto, é necessário avaliar o efeito que a solubilidade dos gases tem sobre a atividade da água. Com o aumento da solubilidade dos gases na água líquida, a fração molar de água livre diminui, reduzindo assim a atividade da água. O modelo de solubilidade utilizado por Sloan e Koh (1998) propõe o cálculo da fração molar da água livre conforme a expressão de Krichevsky e Kasarnovski (1935), representada pela Equação (4.34):

$$x_w = 1 - x_g = 1 - \frac{f_g}{H.\exp\left(\frac{p\bar{V}}{RT}\right)} \tag{4.34}$$

onde $\bar{V}$ é o volume molar parcial em diluição infinita do gás, H é a constante de Henry, determinada pela Equação (4.35):

$$H = \frac{1}{e^{\left(\frac{H_0}{R} + \frac{H_1}{RT} + \frac{H_2}{R}\ln T + \frac{H_3}{RT}\right)}} \tag{4.35}$$

onde $H_{0,1,2,3...}$ são constantes particulares de cada gás. A Tabela 4.3 contém os valores das constantes de Henry utilizadas e na Tabela 4.4 estão os valores de volume parcial molar em diluição infinita (Moore et al, 1982), constantes utilizadas no cálculo da solubilidade dos gases na água.

Tabela 4.3 Constantes de Henry (Sloan e Koh, 1998)

Componente	H_0	H_1	H_2	H_3
Metano	-365,183	18106,7	49,7554	-0,000285
Etano	-533,392	26565	74,624	-0,0045730
Propano	-628,866	31638,4	88,0808	0
n-Butano	-639,209	32785,7	89,1483	0
H_2S	-297,158	16347,7	40,2024	0,002571
N_2	-327,85	16757,6	42,84	0,016765
CO_2	-317,658	17371,2	43,0607	-0,002191

Tabela 4.4 Volume parcial molar em diluição infinita (Moore et al, 1982)

Componente	$\overline{V}(cm^3.mol^{-1})$
Metano	34,5
Etano	52,9
Propano	70,7
n-Butano	76,6
H_2S	33,9
N_2	35,7
CO_2	33,9

Para a resolução da Equação (4.16) é necessário calcular a probabilidade de uma molécula k ser aprisionada em uma cavidade i (Y_{ki}). Para isso, é feita uma analogia entre o fenômeno de formação de hidratos com a teoria de adsorção de Langmuir.

4.2.3 Probabilidade de Oclusão

A probabilidade de oclusão (Y_{ki}) de um componente k de uma mistura em uma cavidade i, baseada na teoria de adsorção de Langmuir, é representada pela Equação (4.36):

$$Y_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{\left(1 + \sum_j C_{ji} f_j\right)} . \qquad (4.36)$$

Sendo C_{ki} a constante adsortiva de Langmuir para um componente k em uma cavidade do tipo i de uma das estruturas possíves de serem formadas do hidrato e f_k é a fugacidade do componente k da mistura gasosa.

A teoria adsortiva de Langmuir admite que locais de adsorção sob determinadas condições podem ocluir substâncias permitindo assim que o processo se torne termodinamicamente estável. Desta forma, fazendo uma analogia com os

hidratos, as cavidades formadas pelas moléculas de água podem ser comparadas aos sítios de adsorção e Y_{ki} representa a fração de cavidades do tipo i que podem ser ocupadas por moléculas do componente k.

A expressão proposta por Munck et al. (1988) para o cálculo das constantes de Langmuir é dada pela Equação (2.12) (apresentada no Capítulo 2). No entanto, essa expressão é válida para intervalos de temperatura na faixa de 250 K a 300 K e pressão de 0 MPa a 50 MPa. Para temperaturas superiores a 300 K, que envolve a teoria da energia potencial associada à molécula de gás ocluída em uma cavidade, será utilizada a seguinte relação:

$$C_{ki} = \frac{4\pi}{kT}\int_0^R \exp\left(-\frac{\varpi(r)}{kT}\right) r^2 dr \tag{4.37}$$

Considerando que o termo $\bar{\omega}(r)$ é obtido pelas expressões (2.10) e (2.11).

Para encontrar uma equação que possibilite o cálculo das fugacidades dos compostos estabilizadores do retículo cristalino dos hidratos de metano utiliza-se uma equação de estado (relação P-V-T). A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong é utilizada para efetuar os cálculos.

A forma geral de uma relação P-V-T é:

$$P = P_A + P_R \tag{4.38}$$

onde P_A é o termo referente a atração intermolecular e P_R o termo referente à repulsão intermolecular. Soave (1972) introduziu uma modificação no termo da pressão de repulsão na equação de Redlich-Kwong (1949, citado por Soave, 1972). Finalmente, o termo de atração da equação de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) é dado por:

$$P_A = \frac{RT}{v-b} \tag{4.39}$$

onde v é o volume molar, b é um parâmetro que depende da temperatura crítica, da pressão crítica e da fração molar do gás na mistura.

Já o termo referente à repulsão intermolecular na equação de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) é dado por:

$$P_R = \frac{a(T_r, \omega)}{v(v+b)} \tag{4.40}$$

onde $a(T_r, \omega)$ é uma função da temperatura e do fator acêntrico da molécula.

Os termos da equação de Soave-Redlich-Kwong são dados pelas seguintes relações:

$$a_i(T) = ac_i(T_{ci})\alpha(T_{ri}, \omega_i) \tag{4.41}$$

$$ac_i(T) = 0,42748\frac{\left(RT_{ci}\right)^2}{P_{ci}} \tag{4.42}$$

$$a_i = \left[1 + M_i\left(\omega_i\right)\left(1 - T_{ri}^{\,0,5}\right)\right]^2 \tag{4.43}$$

$$M_i = 0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \tag{4.44}$$

$$b_i = 0,08664\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \tag{4.45}$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j \left(a_i a_j\right)^{0,5}\left(1 - k_{ij}\right) \tag{4.46}$$

$$b = \sum_i^N x_i b_i \tag{4.47}$$

onde T_{ci}, T_{ri}, ω_i são respectivamente, a temperatura crítica, a temperatura reduzida e o fator acêntrico do componente i. Parâmetros presentes no Apêndice C.

Substituindo na Equação (4.38) os termos de atração e repulsão expressos pelas Equações (4.39) e (4.40) resulta:

$$P = \frac{RT}{\left(v - b\right)} + \frac{a(T_r, \omega)}{v(v+b)} \tag{4.48}$$

Considerando que o fator de compressibilidade Z é definido como:

$$Z = \frac{p\,\bar{v}}{\bar{R}\,T} \tag{4.49}$$

A equação de Soave Redlich-Kwong (Soav, 1972) pode ser escrita na forma cúbica em Z por:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \tag{4.50}$$

onde:

$$A = \frac{aP}{\left(RT\right)^2} \tag{4.51}$$

e,

$$B = \frac{bP}{RT} \tag{4.52}$$

Sendo o coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) de um componente i definido por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \tag{4.53}$$

E aplicando a equação de Soave Redlich-Kwong na Equação (4.53) resulta:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i^{'} - \frac{A}{B}(A_i^{'} - B_i^{'}) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \tag{4.54}$$

sendo:

$$A_i^{'} = \frac{1}{a}\left[2a_i^{0,5} \sum_j^N x_i a_j^{0,5} (1 - k_{ij}) \right] \tag{4.55}$$

e:

$$B_i^{'} = \frac{b_i}{b} \tag{4.56}$$

sendo k_{ij} a constante de interação binária entre uma molécula i e uma molécula j, constantes no Apêndice C.

A relação entre o coeficiente de fugacidade e a fugacidade é dada pela Equação (4.57), Prausnitz (1999).

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \tag{4.57}$$

Chegando à Equação (4.58), que representa a fugacidade de cada componente na fase gasosa:

$$\hat{f}_i = y_i P \exp\left(-\ln(Z-B) + (Z-1)B_i^{'} - \frac{A}{B}\left(A_i^{'} - B_i^{'}\right)\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)\right) \tag{4.58}$$

A Tabela 4.5 sintetiza as principais equações que serão utilizadas para a resolução da Equação (4.16).

Tabela 4.5 Síntese das equações

Calor específico	$\Delta Cp(T) = -38{,}12 + 0{,}141(T - T_0)$ (metano) $\Delta Cp(T) = 39{,}16\ [J/mol.K]$ (demais componentes)
Coeficiente de atividade da água	$\ln\gamma_w = \ln\gamma_w^R + \ln\gamma_w^C$ (UNIQUAC, para inibidores álcool.) $\ln\gamma_w^{DH} = M_w \frac{2A}{b^3}\left(1 + b\sqrt{I} - 2\ln\left(1+b\sqrt{I}\right)\right)$ (Debye-Hückel, para inibidor salino)
Solubilidade dos gases	$x_w = 1 - x_g = 1 - \frac{f_g}{H.\exp\left(\frac{p\bar{V}}{RT}\right)}$
Probabilidade de oclusão	$Y_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{\left(1 + \sum_j C_{ji} f_j\right)}$
Fugacidade	$\hat{f}_i = y_i P \exp\left(-\ln(Z-B) + (Z-1)B_i^{'} - \frac{A}{B}\left(A_i^{'} - B_i^{'}\right)\ln\left(1+\frac{B}{Z}\right)\right)$

Neste capítulo foi apresentado o modelo matemático formulado para predizer as condições de equilíbrio de fases que levam à formação de hidratos, utilizando a termodinâmica estatística e a termodinâmica clássica. No entanto, para

altas pressões (P > 20MPa) e para hidratos de gás natural, o modelo proposto por van der Waals e Platteeuw (1959) diverge do dados experimentais (Ballard, 2002). Os resultados e discussões a respeito dessa modelagem serão descritos no Capítulo 5.

A seção 4.3 apresenta o método numérico escolhido para solucionar o modelo matemático formulado, uma vez que a equação principal do modelo deve ser resolvida iterativamente.

4.3 Modelagem numérica

Entre as equações apresentadas no Capítulo 4, a equação resultante da igualdade dos potenciais químicos das fases α e H – Equação (4.16) – é a equação principal, que deve ser solucionada para obter os valores de pressão e de temperatura que predizem a região de formação de hidratos. No entanto, como não pode ser resolvida explicitamente para a pressão ou para a temperatura, é necessário recorrer a um método iterativo de solução. Neste estudo foi escolhido o método da secante. A descrição da modelagem numérica implementada foi baseada em Baptista, 2007.

Considerando que a variável do problema seja a pressão (P), o procedimento de solução desse modelo exige uma estimativa inicial da pressão e a partir desse dado, parâmetros de mistura são obtidos permitindo o cálculo da equação cúbica em z e consequentemente o cálculo das fugacidades e das probabilidades dos compostos estabilizadores serem ocluídos nas cavidades dos hidratos, ou seja, a estimativa inicial da pressão acarretará no cálculo de variáveis da Equação (4.16).

O modelo de predição de formação de hidrato foi implementado computacionalmente na linguagem Fortran. Para aplicar o algoritmo de solução utilizando o método numérico da secante, é necessário fazer duas estimativas iniciais de pressão para uma determinada temperatura e composição da fase gás. Para viabilizar a resolução do problema, a Equação (4.16) foi rearranjada conforme a Equação (4.59), onde a função $F(P)$ é a função resíduo, a qual tende a zero a medida que se aproxima do equilíbrio entre as fases.

$$F(P)=\frac{\Delta\mu_0}{RT_0}-\int_{T_0}^{T}\frac{\left(\Delta H_0+\int_{T_0}^{T}CpdT\right)}{RT^2}dT+\frac{\Delta V_0}{RT}\left(P-P_0\right)-\ln\left(a_w^{\alpha}\right)+\sum_i \upsilon_i \ln\left(1-\sum_k Y_{ki}\right) \quad (4.59)$$

Para iniciar o procedimento, devem ser fornecidos alguns dados de entrada como a faixa de temperatura na qual será calculada a pressão de equilíbrio dos hidratos, a composição do gás, a estrutura formada (I ou II), parâmetros reticulares, parâmetros críticos dos gases e o estado de agregação da água (sólido ou líquido). Com base no estado de agregação da água, definem-se os valores de $\Delta\mu_0$, ΔH_0, ΔV_0. (Tabela 4.1). Em seguida, é possível realizar o cálculo do ΔCp.

Para uma determinada temperatura estabelecida nos dados de alimentação do programa, calculam-se os três primeiros termos da Equação (4.59). Para o cálculo do coeficiente de atividade da água, deve-se considerar a presença ou não de inibidores. Na sua ausência, o coeficiente de atividade tem valor unitário, na presença de inibidor alcoólico, o coeficiente de atividade é calculado pelo modelo UNIQUAC ou na presença de inibidor salino, o coeficiente de atividade é calculado pelo modelo de Debyy-Hücke. Para completar o cálculo da atividade da água, calcula-se a solubilidade do gás.

A seguir são calculadas as constantes de Langmuir e a atribuição dos valores iniciais de pressão (P_1 e P_2), possibilita realizar as duas primeiras iterações da resolução numérica. É feito o cálculo das fugacidades de cada componente da mistura gasosa, o somatório das probabilidades de oclusão dos componentes gasosos e assim determinam-se os valores de $F(P_1)$ e $F(P_2)$.

Sendo $F(P_1)$ ou $F(P_2)$ menor que uma tolerância estipulada (neste trabalho foi estipulado um valor de 10^{-6}), o valor da pressão correspondente é assumido como a solução da equação (5.1). Em seguida, incrementa-se em 1K a temperatura e repetem-se todos os passos acima citados. O procedimento será finalizado assim que todas as temperaturas estipuladas no início do programa forem calculadas.

Caso a tolerância não seja atingida, atribui-se um novo valor para a pressão através do método da secante – Equação (4.60). Com essa nova pressão, o

programa é recalculado até a tolerância ser atingida, para o valor de $F(P)$ ou para a diferença ($P_n - P_{n-1}$).

$$P_n = P_{n-1} - F(P_{n-1}) \frac{P_{n-1} - P_{n-2}}{F(P_{n-1}) - F(P_{n-2})} \tag{4.60}$$

A Figura 4.1 ilustra o fluxograma da sequência seguida na solução do modelo matemático.

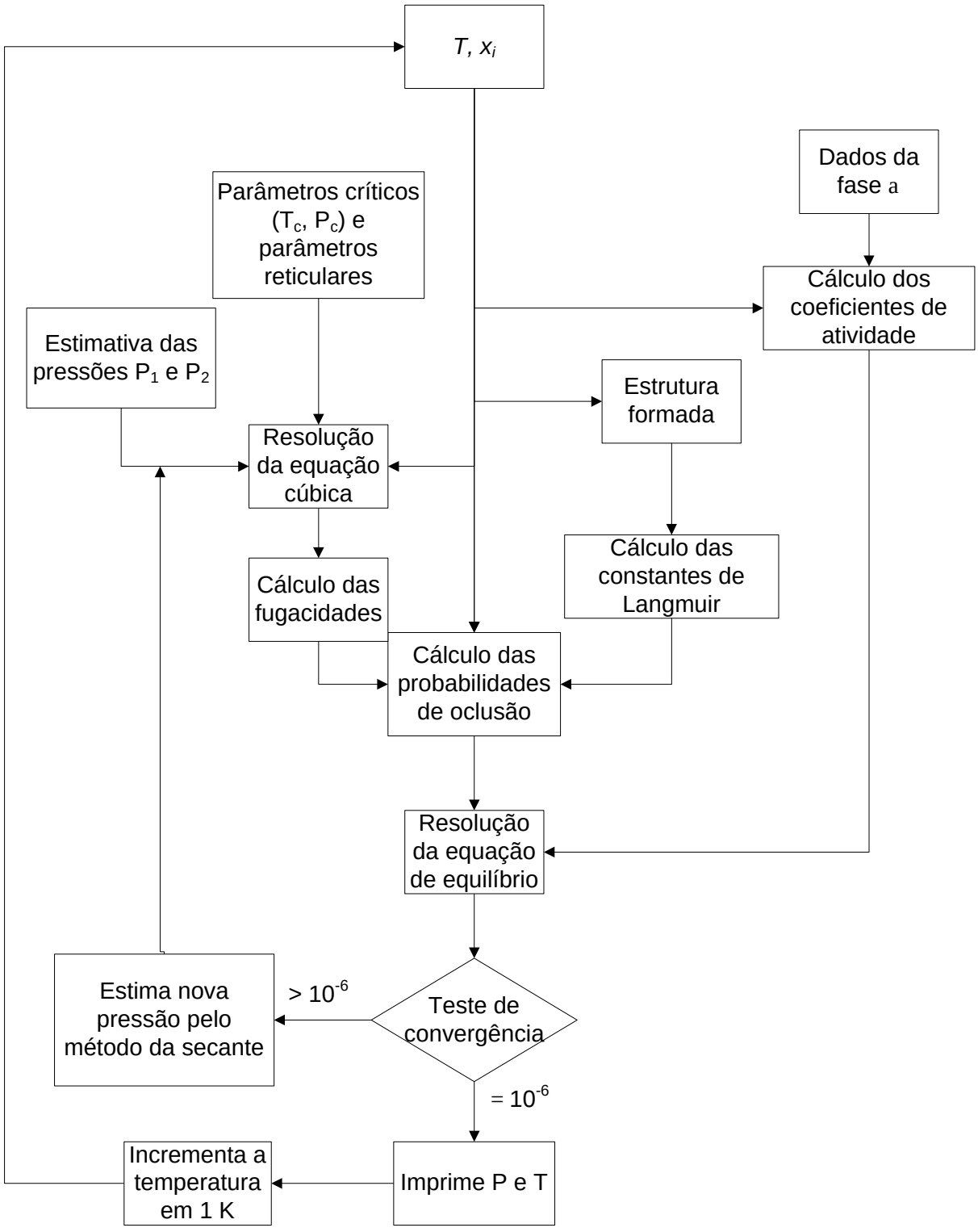


Figura 4.1 Fluxograma de solução do modelo matemático de predição da formação de hidratos (Baptista, 2007)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão analisados os resultados obtidos numericamente e experimentalmente, conforme a modelagem descrita no Capítulo 4 e a metodologia apresentada no Capítulo 3, respectivamente. As simulações numéricas envolveram componentes puros (gás metano) e misturas (gás metano e dióxido de carbono), sistemas sem e com a presença de inibidores termodinâmicos, os alcóolicos, como metanol (CH_3OH), e os salinos, como cloreto de sódio (NaCl). Já os testes experimentais realizados envolveram apenas sistemas com água, metano e a mistura CH_4 e CO_2, sem a presença de inibidores.

Na Seção 5.1 são apresentadas as condições que foram selecionadas para a realização das simulações experimentais (grade de testes), a escolha dos componentes do sistema, assim como a seleção das condições de pressão e de temperatura. Na Seção 5.2 e na Seção 5.3 são discutidos, respectivamente, os resultados obtidos experimentalmente e numericamente.

5.1 Condições de Operação das Simulações Experimentais e Numéricas

Para os testes experimentais foi selecionada como componente do sistema a água, uma vez que é fundamental para a formação de hidratos. Ela é responsável pela formação da estrutura cristalina dos hidratos e com a sua ausência, não é possível a formação. O principal componente estabilizador dos hidratos selecionado foi o gás metano devido a alta concentração na composição do gás natural (cerca de 80% em volume, sendo a parcela restante composta por etano, propano, dióxido de carbono, entre outros componentes). A mistura CH_4 e CO_2 foi escolhida devido a evidências da presença de CO_2 em maiores concentrações no gás natural proveniente dos poços do pré-sal.

A faixa de operação escolhida para os testes experimentais é condizente com a encontrada em operações de produção de petróleo e gás. Por isso, foram selecionadas pressões de 4 a 16 MPa e temperaturas de 275 a 300 K. Na Tabela 5.1 são apresentadas as faixas dos testes experimentais em cada uma das

bancadas, assim como os componentes utilizados, o volume da célula de equilíbrio de cada sistema e os limites de pressão temperatura.

Tabela 5.1 Condições de operação das simulações experimentais das bancadas localizadas no LACIT e na CSM

	LACIT	CSM
	CH_4 puro	Mistura 90% CH_4 e 10% CO_2 (em mols)
$V_{célula}$ (ml)	30	500
P (MPa)	5 – 16	4 – 10
T (K)	280 – 290	275 – 290

Foram selecionadas sete (07) condições, de pressão e temperatura, para realizar as medidas experimentais para o metano puro, na bancada experimental do LACIT/UTFPR, das quais quatro foram escolhidas para realizar a duplicata dos testes, com a finalidade de verificar a repetibilidade dos experimentos. Para os testes realizados na bancada da CSM, com a mistura 90% CH_4 e 10% CO_2 em mols, foram selecionadas seis condições. Os resultados são apresentados e discutidos na Seção 5.2.

Para as simulações numéricas, foram selecionados os componentes utilizados nas simulações experimentais, para validação dos resultados, e também com o propano para validar os resultados com a estrutura sII. Também, foram realizadas simulações numéricas para determinar o ponto de equilíbrio com a presença de aditivos termodinâmicos, e os resultados obtidos foram comparadas com dados experimentais retirados da literatura. As condições de pressão e de temperatura para as simulações numéricas abrangem as fases L_W-H-V, que englobam também as condições das medidas experimentais. Os resultados das simulações numéricas são apresentados e discutidos na Seção 5.3.

5.2 Resultados das Medidas Experimentais

As primeiras medidas experimentais realizadas na bancada do LACIT tiveram a finalidade de verificar a confiabilidade dos sensores, e foram realizadas para um sistema composto por água e metano. Cada medida experimental realizada consiste em completar o seguinte ciclo: resfriamento do sistema, para induzir a nucleação e o crescimento do hidrato e aquecimento do sistema para induzir a dissociação. A Figura 5.1 representa a aquisição de dados obtidos na bancada instalada no LACIT, sendo possível observar a semelhança com a Figura 3.1.

Conforme a Figura 5.1, realizada para o metano, o ponto 1 representa o início do experimento, a uma pressão e temperatura pré estabelecida. A reta entre os pontos 1 e 2 representa o processo de resfriamento do sistema, até uma temperatura onde é possível ocorrer a formação de hidratos. Em seguida, ocorre o fenômeno da nucleação e crescimento (reta 2-3), onde a evidente queda de pressão ocorre em decorrência à oclusão das moléculas de gás nas estruturas cristalinas formadas pelas moléculas de água. E para finalizar, realiza-se a dissociação gradual (processo representado entre os pontos 3, 4 e 5) dos hidratos até que o ponto de equilíbrio (ponto 5) seja encontrado e os hidratos estejam completamente dissociados.

A Figura 5.1 mostra o resultado de uma das simulações experimentais realizadas com gás metano. As demais medidas experimentais realizadas no presente trabalho com esse gás apresentaram o comportamento similar ao mostrado na Figura 5.1.

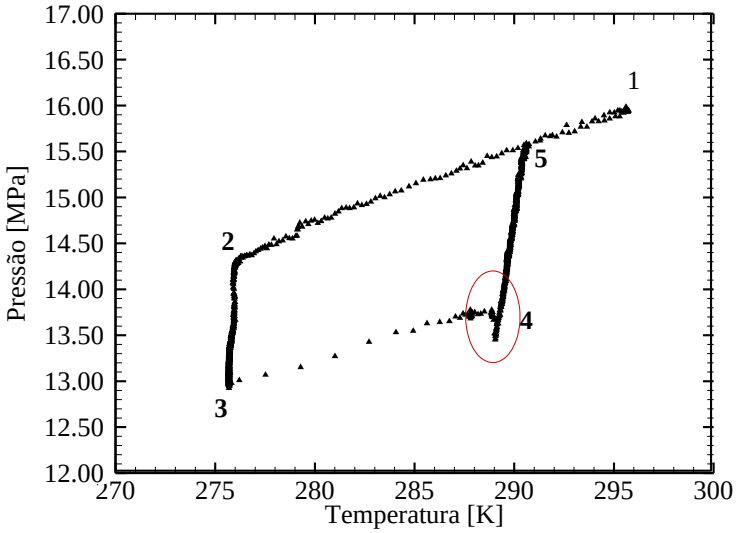


Figura 5.1 Dados obtidos experimentalmente na bancada localizada no LACIT com hidratos de metano

Através da janela de safira frontal da célula de equilíbro é possível, com auxílio de uma câmera digital, acompanhar os fenômenos que ocorrem ao longo do experimento e gravá-los por meio de fotografias e vídeos. A Figura 5.2 ilustra as principais fases do experimento realizado na bancada do LACIT. A Figura 5.2a representa o início do experimento, onde estão presentes apenas a fase água e a fase gás (ponto 1 da Figura 5.1). A Figura 5.2b é o início da formação do hidrato (ponto 2 da Figura 5.1). Nesta fase já houve a nucleação e o hidrato está na fase do crescimento. É possível notar a formação de hidratos na interface água/gás devido a maior concentração desses elementos neste local. A solubilidade do metano em água é muito baixa, assim como a concentração de água na fase gás, tornando maior a probabilidade da formação dos hidratos na interface água/gás.

A Figura 5.2c ilustra o crescimento do hidrato após aproximadamente 25 minutos em relação em relação à fotografia mostrada na Figura 5.2.b. A Figura 5.2d mostra a situação do sistema no início da dissociação (ponto 3 da Figura 5.1). A Figura 5.2e e a Figura 5.2f representam o sistema durante a fase de dissociação e a Figura 5.2g ilustra o final do experimento onde todo o hidrato foi dissociado e no sistema há apenas água e gás, como no início do experimento.

Analisando os dados adquiridos no laboratório, observa-se uma ligeira queda de pressão (região em destaque no ponto 4 na Figura 5.1) durante o

processo de dissociação. Este fenômeno não é usualmente observado nos experimentos de equilíbrio de fases de hidratos, no entanto, deve-se ressaltar que este comportamento foi observado em todos os testes experimentais realizados na bancada localizada no LACIT. Atribui-se o motivo dessa ocorrência à deficiência na agitação do sistema, desta forma, não ocorre uma adequada homogeneização do sistema ao longo do experimento, e consequentemente, a transferência de calor é irregular ao longo da dissociação.

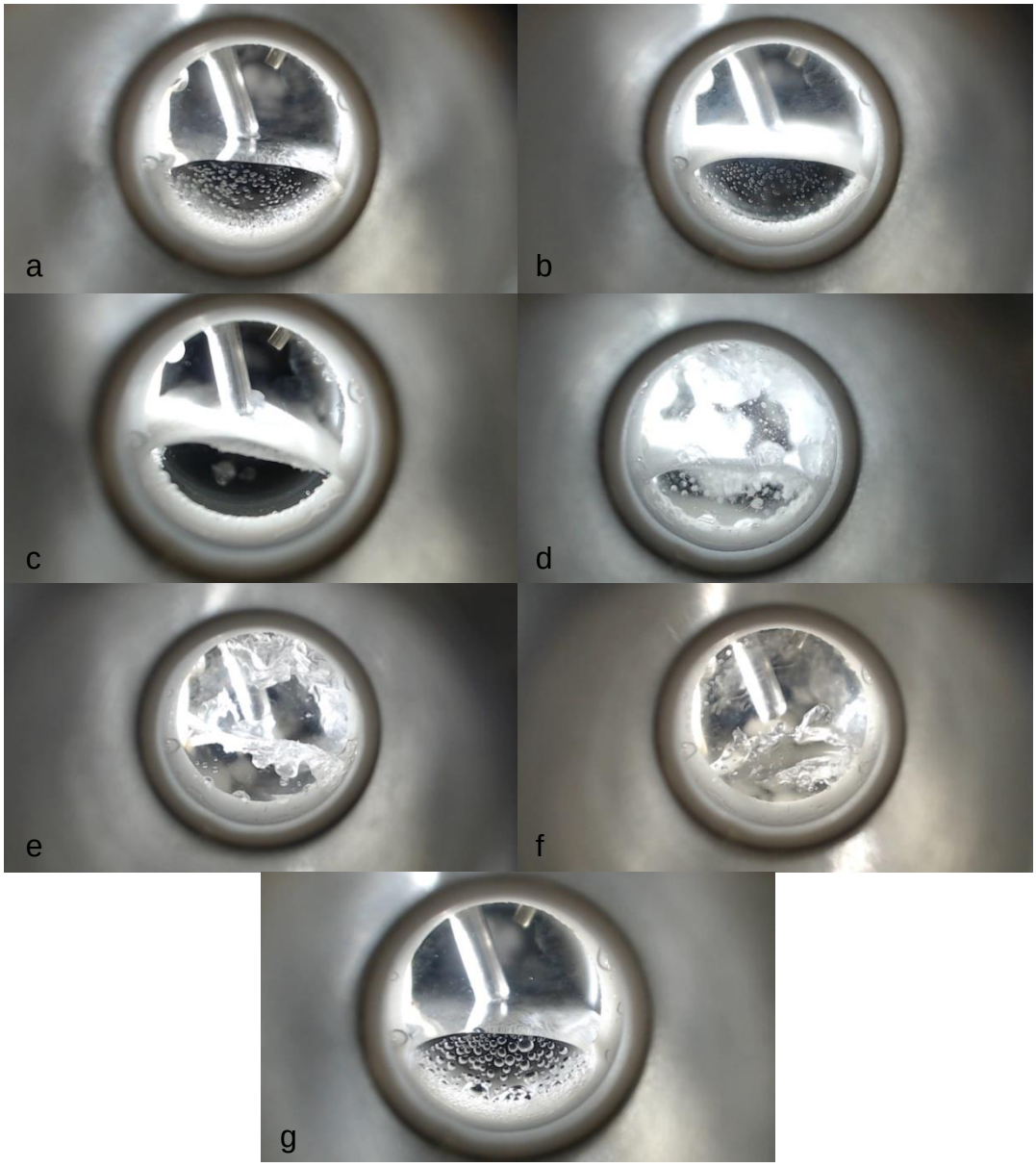


Figura 5.2 Sequência de imagens do ciclo completo do experimento de equilíbrio de fases dos hidratos

Outro fator que aponta para a ineficiência da agitação no sistema é o crescimento do hidrato ao longo da fase vapor, que ao contrário disso, deveria ocorrer ao longo da fase líquida (água). Em um sistema com agitação eficiente, os hidratos que se formam na interface líquido/gás se quebram em hidratos menores, dispersando na fase líquida e assim o gás permanece em contato com a água e os hidratos se aglomeram na fase líquida. Em um sistema com agitação ineficiente, com a formação da camada de hidrato na interface líquido/gás, a fase gasosa permanece isolada da fase líquida, e por capilaridade os hidratos tendem a crescer pela fase gás. A Figura 5.3 comprova o fenômeno descrito.

Observou-se também, que a queda de pressão durante a dissociação acontece em decorrência do crescimento do hidrato, comprovado pela Figura 5.4, que mostra a evolução do sistema no início da dissociação, que é realizada pelo aumento da temperatura. Com o crescimento do hidrato, ocorre a oclusão do gás nas estruturas cristalinas dos hidratos, provocando desta forma a queda de pressão.

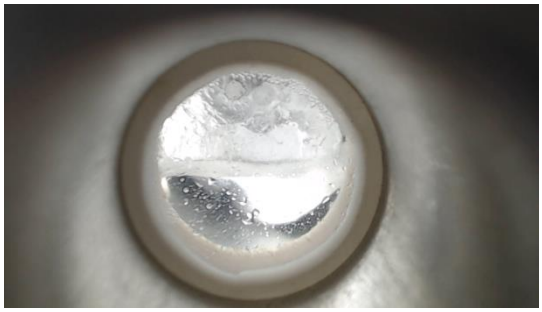


Figura 5.3 Crescimento do hidrato ao longo da fase vapor, a 0,6MPa)

Nas imagens mostradas na Figura 5.4 foi destacado com um círculo o local onde é visualmente possível notar o crescimento do hidrato durante o processo de dissociação. A Figura 5.4a mostra o ponto inicial da dissociação. A Figura 5.4b foi registrada durante a dissociação à taxa lenta (aumento da temperatura à taxa de $0{,}1^{o}C.h^{-1}$). Foi possível observar a formação de hidrato e a queda de pressão nesse período. Na Figura 5.4c pode-se observar a efetiva dissociação do hidrato e onde também se observou o início do aumento da pressão do sistema e a partir desse ponto não é mais observado o crescimento do hidrato, apenas o processo de

dissociação e consequentemente o aumento da pressão do sistema, como é observado no processo do ponto 4 para 5 mostrado na Figura 5.1.

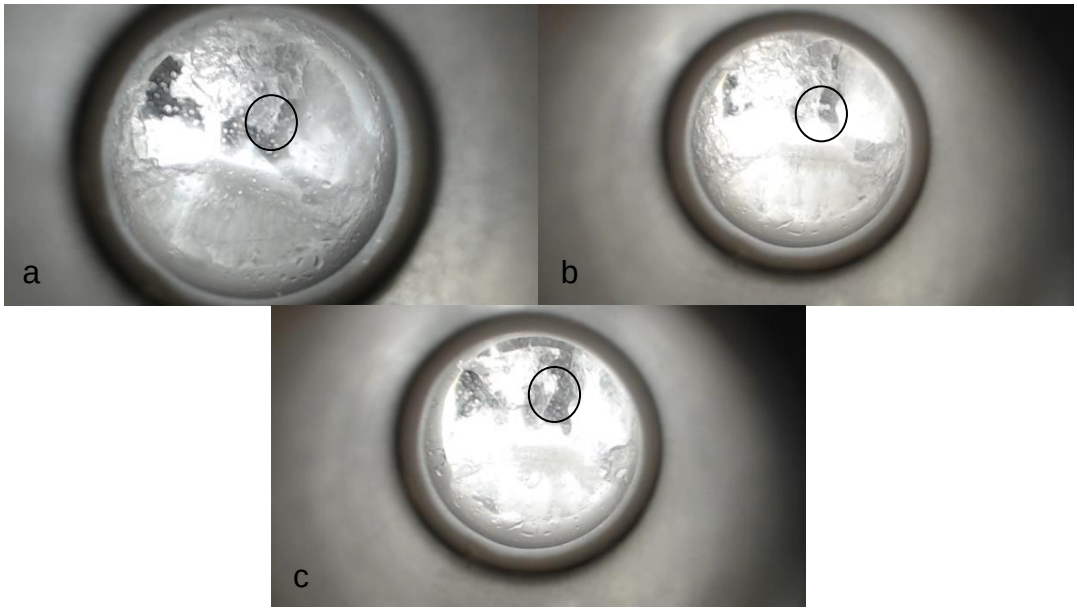


Figura 5.4 Dissociação do hidrato de metano. a) Início da dissociação às 07:49hs; b) 11:00 hs e c) 12:00 hs.

Hammerschmidt (1934), Villard (1986), Tohidi et al. (2000) e Sloan e Koh (2008) apontaram em suas pesquisas a importância da agitação no sistema. A agitação promove a renovação e o contato água/gás, diminui a metaestabilidade do sistema e diminui o tempo necessário para formação e crescimento dos hidratos (Sloan e Koh, 2008). Fandiño e Ruffine (2014) notou em seus experimentos um comportamento semelhante ao ocorrido no presente trabalho. Destacando que no trabalho de Fandiño e Ruffine (2014) os experimentos foram realizados em repouso, na ausência de agitação.

5.2.1 Ponto de Equilíbrio

Uma vez realizados os experimentos para as condições definidas na Tabela 5.1 e obtidos os gráficos, semelhantes à Figura 5.1, são necessários obter graficamente o ponto de equilíbrio de fases dos hidratos. A metodogia utilizada para extrair o ponto desejado, consiste em realizar duas regressões lineares, uma na reta do resfriamento e outra na reta da dissociação. A intersecção das retas fornece as

coordenadas do ponto de equilíbrio deste experimento. Na Figura 5.5 apresenta-se a regressão linear realizada para adquirir o ponto de equilíbrio em um dos testes realizados.

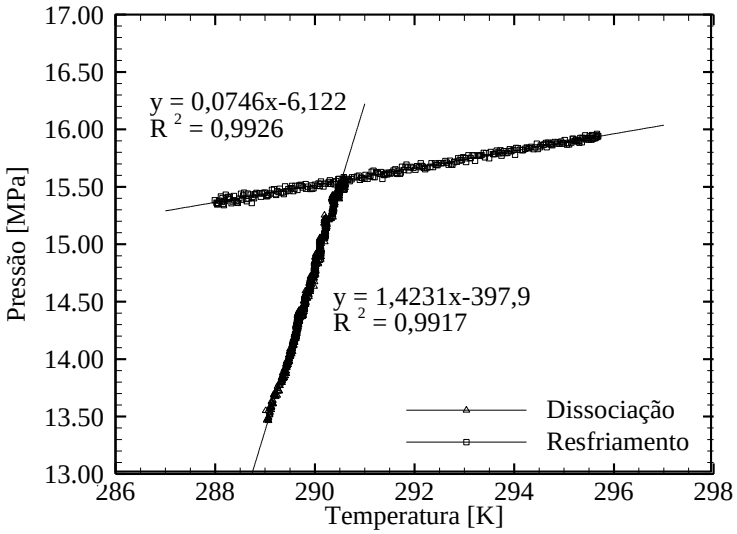


Figura 5.5 Ponto de equilíbrio do hidrato de metano

Igualando as equações das retas obtidas da regressão linear é possível, obter algebricamente o ponto da interseção entre elas. No caso apresentado na Figura 5.5, as condições de equilíbrio encontradas foram de pressão igual a 15,55 MPa e temperatura de 290,53 K.

A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos dos hidratos de metano para as sete (07) condições, de pressão e temperatura, medidas na bancada experimental do LACIT-UTFPR.

Tabela 5.2 Resultados obtidos dos hidratos de metano

T (K)	P (MPa)
282,45	5,92
282,56	6,02
285,04	7,92
284,94	7,85
286,69	9,70
287,56	10,88
288,27	11,80
289,36	13,60
290,53	15,55

A Figura 5.6 representa a comparação entre os resultados obtidos e apresentados na Tabela 5.2 e dados experimentais adquiridos por Deaton e Frost (1946), McLeod e Campell (1961) e Nakamura et al (2003). É possível observar uma boa concordância entre os dados adquiridos no presente trabalho e os encontrados na literatura. Isto indica que a metodologia utilizada é consistente.

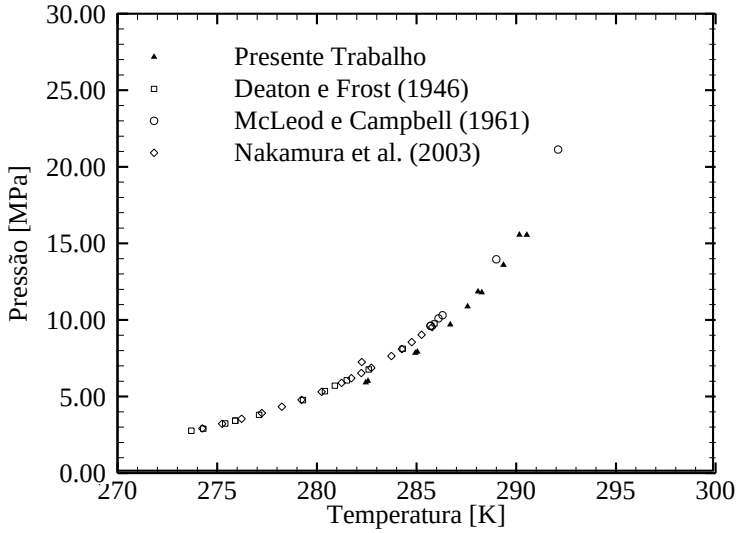


Figura 5.6 Comparação entre os resultados experimentais obtidos na bancada LACIT e adquiridos da literatura

A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos para hidratos da mistura 90% CH_4 e 10% CO_2 em mol na bancada instalada na CSM. O método utilizado na execução desses testes foi o isocórico (volume constante), em uma célula com volume aproximado de 500 ml, monitorando a resposta da pressão em função da temperatura do sistema. O tempo para a realização de cada teste foi de aproximadamente 48 horas.

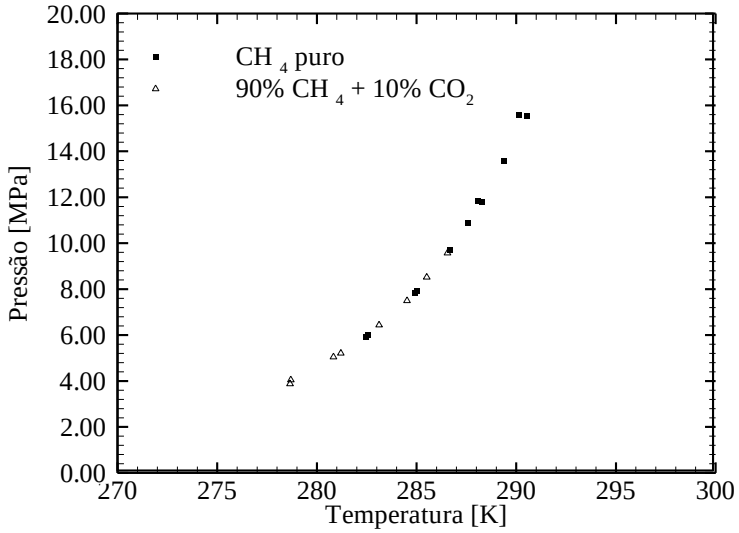


Figura 5.7 Comparação entre os resultados experimentais obtidos com CH_4 puro e a mistura 90 % CH_4 +10 % CO_2 em mol

A Figura 5.7 apresenta graficamente a curva de equilibrio de hidratos para CH_4 (dados apresentados na Tabela 5.2) e mistura de 90% CH_4 e 10% CO_2 em mol (dados mostrados na Tabela 5.3). Observa-se que a tendência dos resultados obtidos são próximos, o que indica a pouca influência do dióxido de carbono na curva de equilíbrio. Isto pode ser devido à baixa concentração de CO_2 na mistura, assim prevalecendo o comportamento referente ao gás CH_4 puro.

Tabela 5.3 Resultados obtidos dos hidratos da mistura 90 % CH_4 e 10 % CO_2 em mols

T (K)	P (MPa)
278,69	4,05
278,65	3,88
281,2	5,21
280,83	5,05
283,12	6,44
284,52	7,50
285,51	8,52
286,55	9,57

Os resultados obtidos experimentalmente, mostrados nesta seção, serão comparados com os resultados obtidos numericamente, na Seção 5.3, com a finalidade de verificar o desempenho da modelagem termodinâmica desenvolvida.

5.3 Resultados da Modelagem Numérica

A Figura 5.8 mostra os resultados obtidos a partir da modelagem termodinâmica desenvolvida e os resultados experimentais medidos. Observa-se que os resultados obtidos numericamente são concordantes quando comparados com os dados experimentais. Os erros absolutos foram aumentando gradativamente de acordo com o aumento da pressão, sendo que o erro absoluto máximo encontrado foi de 0,57%.

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos numericamente e experimentalmente para hidratos da mistura CH_4 e CO_2. Também, é observado uma boa concordância entre os resultados, sendo que o erro absoluto máximo neste caso foi de 0,005%.

Analisando os resultados apresentados, nota-se que para a faixa de pressão e temperatura propostas neste trabalho, a modelagem numérica gerou resultados de equilíbrio de fases de hidratos confiáveis, desta forma, valida o modelo termodinâmico de predição de formação de hidratos apresentado para as condições de pressão e temperatura testadas.

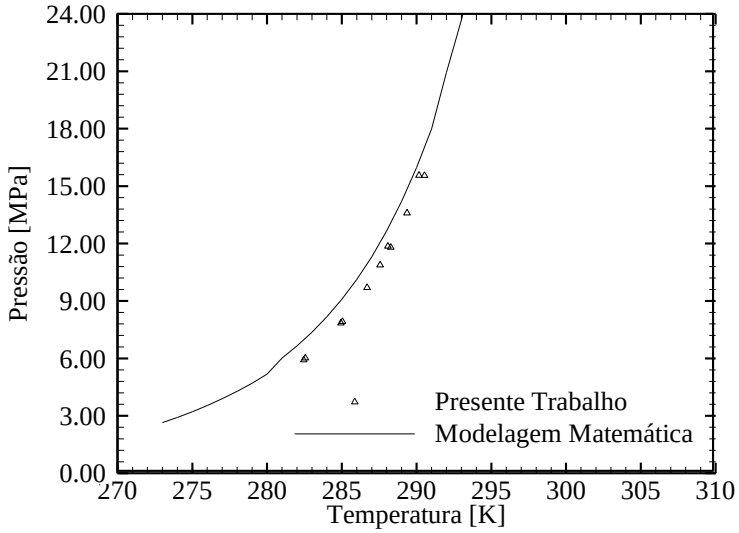


Figura 5.8 Comparação entre resultados obtidos provenientes da simulações numérica e experimental de hidratos de metano

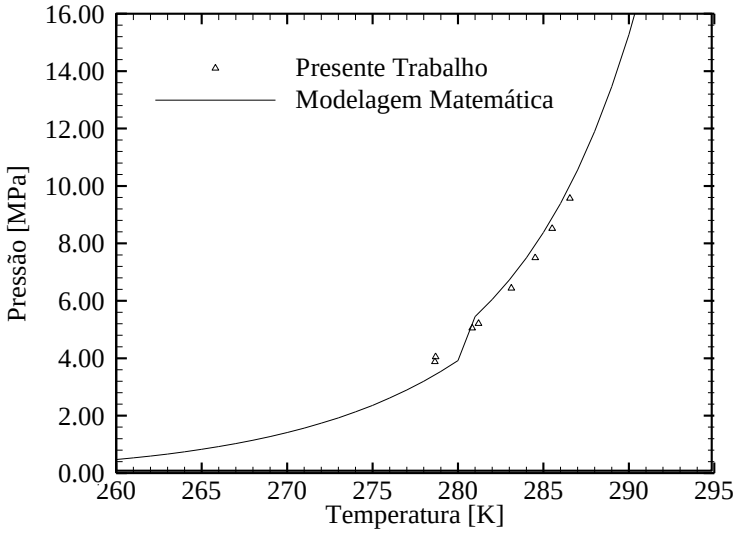


Figura 5.9 Comparação entre resultados obtidos provenientes da simulações numérica e experimental de hidratos da mistura CH_4 e CO_2

5.4 Validação da Modelagem Numérica para Outros Componentes

5.4.1 Componentes puros

Uma vez verificado que o modelo matemático proposto é satisfatório para a predição de formação de hidratos, é possível utilizar este modelo para simular variadas condições, como diferentes composições da fase vapor e líquida, ou seja, hidratos de estrutura I ou de estrutura II, com ou sem a presença de inibidores termodinâmicos. Obter curvas de equilíbrio de fases experimentalmente demanda tempo, desta forma, a modelagem matemática tem a função de auxiliar e facilitar a previssão das condições para a formação de hidratos.

Os resultados obtidos através das simulações numéricas do modelo termodinâmico deste trabalho foram comparados com dados experimentais obtidos da literatura, a fim de verificar o desempenho a modelagem desenvolvida. São apresentados nesta seção os resultados obtidos para gás metano (estrutura I) e gás propano (estrutura II) sem adição de inibidor termodinâmico e com gás metano na presença de inibidores alcóolicos e salinos.

A Figura 5.10 mostra o resultado obtido da simulação numérica, com metano puro e sem a presença de inibidores, e os dados obtidos por Deaton e Frost (1946), McLeod e Campbell (1961), Marshall et al. (1964) e Nakamura et al. (2003).

Observa-se-se, de maneira geral, uma boa concordância entre os resultados obtidos da modelagem numérica apresentada neste trabalho com os dados experimentais adquiridos da literatura. Porém, pode ser observada uma pequena discrepância entre os resultados numéricos e experimentais para as condições de alta pressão.

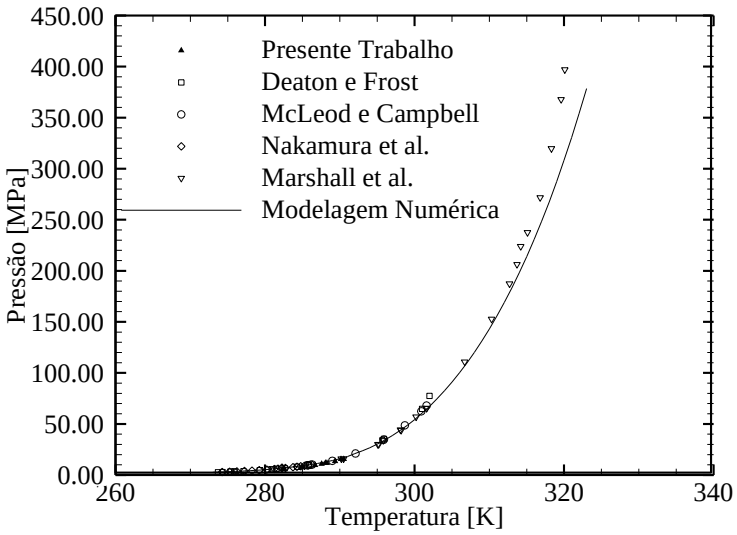


Figura 5.10 Curva de equilíbrio de fases de hidratos de metano: resultado da modelagem numérica e dados experimentais de Deaton e Frot (1946), McLeod e Campbell (1961), Marshall et al. (1964) e Nakamura e al. (2003)

Para verificar o desempenho do modelo termodinâmico, em prever a formação de hidratos de estrutura II, foi modelado o equilíbrio de fases para hidratos de gás propano. A Figura 5.11 ilustra os resultados provenientes da modelagem e os dados experimentais obtidos por Miler e Strong (1946), Deaton e Frost (1946) e Mooijer-van den Heuvel et al (2002). Observa-se uma boa concordância entre os resultados numéricos obtidos e os dados da literatura, sendo que a discrepância máxima encontrada foi de 4,75%.

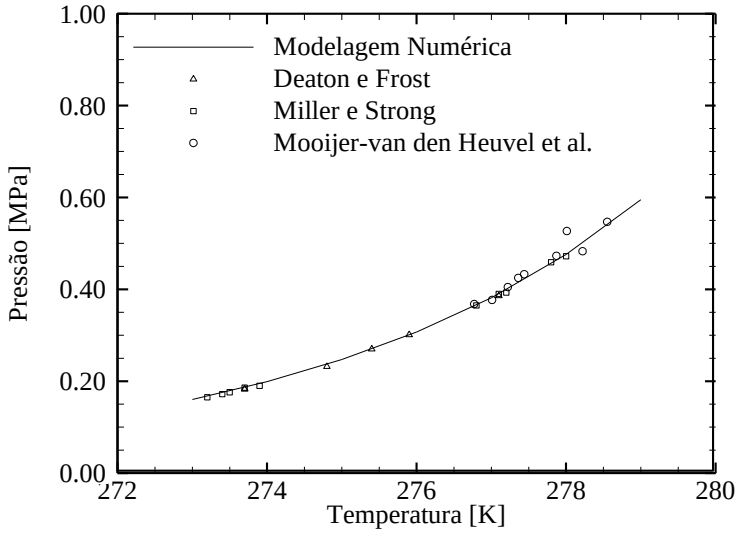


Figura 5.11 Curva de equilíbrio de fases de hidratos de propano: resultado da modelagem numérica e dados experimentais de Miller e Strong (1946), Deaton e Frost (1946) e Mooijer-van den Heuvel et al. (2002)

5.4.2 Na presença de inibidores

O efeito que os inibidores termodinâmicos provocam não deslocamento da curva de equilíbrio de forma a evitar a formação de hidratos, ou seja, à medida que se aumenta a concentração do inibidor em um sistema, é necessário alcançar condições mais críticas para que possibilite a formação de hidratos (temperatura mais baixa e/ou pressão mais elevada).

O inibidor alcóolico utilizado na simulação é o metanol por ser um dos inibidores utilizados nos campos de exploração de petróleo mundiais. Na Figura 5.12 estão expostos os resultados das simulações numéricas realizadas e comparadas contra dados experimentais obtidos por Ng e Robinson (1985) e Robinson e Ng (1986). Os resultados são para hidratos de metano e adição de metanol (CH_3OH) em 4 concentrações distintas. Observa-se uma boa concordância, entre os resultados obtidos e os dados experimentais obtidos da literatura. Nota-se que a medida que a concentração do inibidor aumenta, ocorre o deslocamento da curva de forma a inibir a formação de hidratos.

.

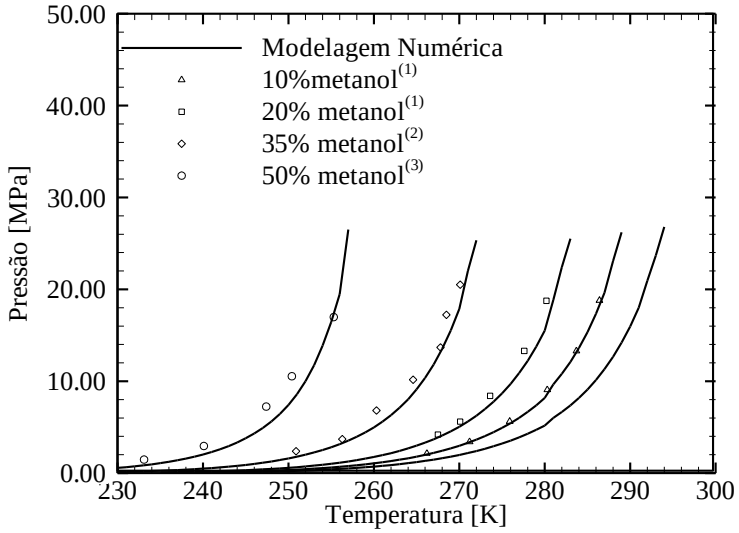


Figura 5.12 Resultados das simulações numéricas de hidratos de metano com a adição de metanol em concentrações de (1) Ng e Robinson (1985)10%, e 20%, (2) Robinson e Ng (1986) 35% e (3) Ng et al. (1987) 50% em massa.

Para avaliar os resultados numéricos, com a presença de inibidor salino, foram simuladas a curva de equilíbrio de hidratos de metano com a adição de cloreto de sódio (NaCl) em concentrações de 10% e 20% em massa. A Figura 5.13 ilustra os resultados obtidos destas simulações, sendo comparados com os dados obtidos por Kobayashi et al. (1951). Novamente, observa-se que o modelo desenvolvido, tem boa capacidade de prever a curva de equilíbrio da formação de hidratos na presença de aditivos salinos.

O modelo proposto neste trabalho, de maneira geral, apresentou bons resultados para prever as curvas de equilíbrio da formação de hidratos de metano, mistura de metano e dióxido de carbono, propano e para os casos na presença de aditivos alcoólicos e salinos.

No entanto, foi observada uma pequena discrepância entre os resultados da modelagem numérica com os dados obtidos da literatura para as condições de altas pressões. Uma das justificativas é que no modelo de sólido ideal (modelo estudado nesse trabalho), representada pela Equação (4.5), assume-se que as propriedades do hidrato no estado padrão (retículo cristalino vazio) são conhecidas a determinada T e v.

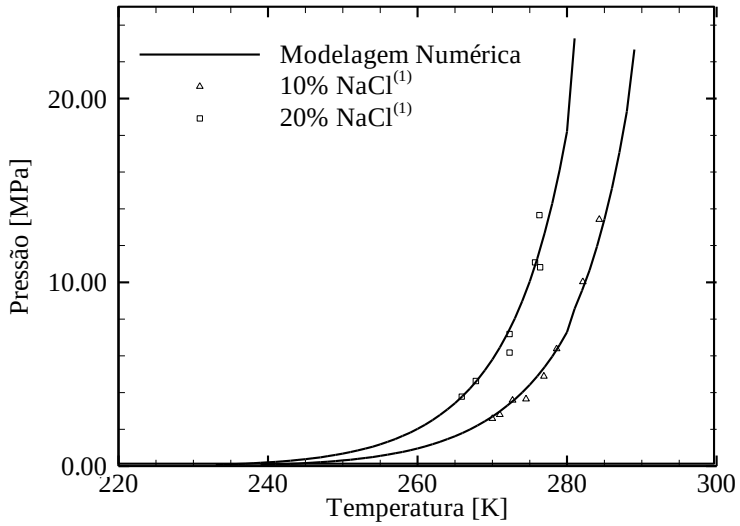


Figura 5.13 Resultados das simulações numéricas de hidratos de metano com a adição de NaCl em concentrações de 10% e 20% (1) Kobayashi et al. (1951)

Uma vez que o modelo é desenvolvido a volume constante, essa hipótese assume que o volume do retículo cristalino vazio, v^{β}, - como representado à esquerda na Figura 5.14 – é igual ao volume do hidrato em equilíbrio, v^{H}, - como representado à direita da Figura 5.14 – assim a variação de energia deve-se a ocupação das cavidades do hidrato.

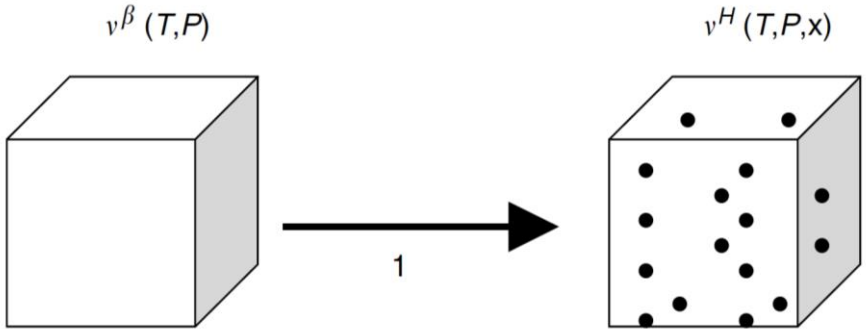


Figura 5.14 Cavidades sem distorção. O modelo de van der Waals e Plateeuw sem considerar a distorção das cavidades devido às moléculas hóspedes (Sloan e Koh, 2008)

No entanto, com medidas realizadas por meio da difração de raios-X observou-se que o volume do hidrato em equilíbrio é dependende do gás hóspede que está ocluído no hidrato (Ballard, 2002). Em outras palavras, diferentes tamanhos e composições das moléculas hóspedes correspondem a diferentes volumes de

hidratos. A Figura 5.15 ilustra no processo 1 o volume constante conforme o modelo estatístico de van der Waals. No processo 2, ocorre a variação do volume do hidrato do estado padrão a composição constante, essa variação do volume do estado padrão é dada à composição constante e pode ser representada pela adição de um coeficiente de atividade da água na fase hidrato na Equação (4.5).

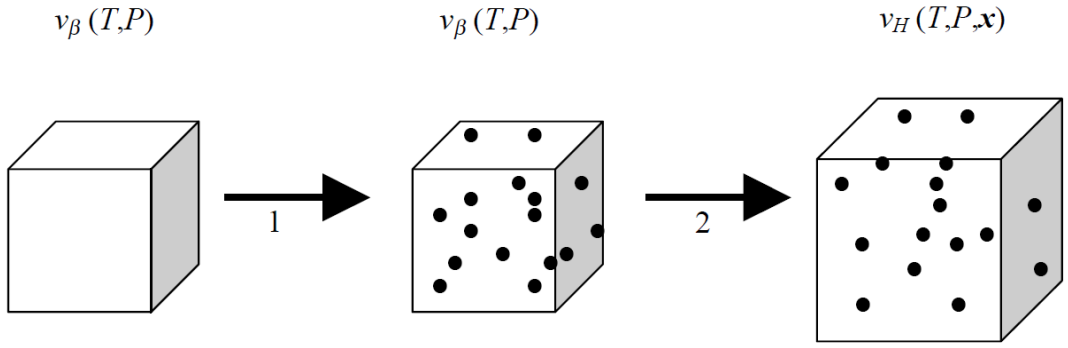


Figura 5.15 Modelo proposto com a correção das cavidades devido às moléculas hóspedes. No processo 1, o volume é constante e o modelo estatístico de van der Waals pode ser usado. No processo 2, o volume muda em relação ao volume do estado padrão. (Sloan e Koh, 2008)

Em síntese, seguindo a Figura 5.15, o modelo de van der Waals e Platteeuw (1959) considera apenas o processo 1, ou seja, não ocorre variação do volume com a oclusão das moléculas estabilizadores dos hidratos. O processo 2 seria um ajuste que poderia ser implementado no simulador na tentativa de corrigir o modelo para pressões elevadas. Através dos resultados apresentados nesse capítulo é possível verificar que foram satisfatórios para o objetivo proposto nesse trabalho, nas condições de temperatura e pressão e com os componentes avaliados.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo numérico e experimental do equilíbrio de fases de hidratos de estruturas I e II, com a presença de inibidores termodinâmicos. Este estudo permite identificar condições de pressão e de temperatura de formação dos hidratos. Foram conduzidas simulações envolvendo gás metano, gás propano e inibidores termodinâmicos de base álcool (metanol) e base sal (cloreto de sódio).

As bancadas experimentais instaladas no LACIT/UTFPR e no CSM proporcionaram o estudo de equilíbrio de fases dos hidratos em condições similares às encontradas no simulador de formação de hidratos desenvolvido neste trabalho, proporcionando desta forma a possibilidade de validar a metodologia numérica empregada, através da comparação dos resultados de equilíbrio de fases obtidos para as duas metodologias.

Com os resultados obtidos experimentalmente, é possível verificar a boa concordância com os dados experimentais obtidos da literatura. Mesmo identificando a deficiência da agitação do sistema, essa limitação teve uma influência mínima no resultado final da simulação experimental.

O modelo matemático utilizado neste trabalho utilizou como base o modelo de van der Waals e Platteeuw (1959), e a equação de estado de Soave Redlich-Kwong. Para a solução do sistema de equações resultantes do modelo matemático foi utilizado o método da secante. O algoritmo de solução foi implementado computacionalmente na linguagem Fortran.

Os resultados obtidos numericamente tem uma boa concordância com os resultados adquiridos experimentalmente, obtidos na bancada experimental instalada no LACIT/UTFPR e na CSM e os extraídos da literatura, validando desta forma o modelo termodinâmico desenvolvido.

Com relação a parte experimental de equilíbrio de fases de hidratos, por ser um trabalho pioneiro desenvolvido no laboratório do LACIT/UTFPR, este estudo

possui grande contribuição para futuros trabalhos mais complexos, principalmente com misturas de gases ricos em CO_2 e com fluidos de perfuração.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Realizar simulações do modelo matemático utilizando outras equações de estado, com o intuito de identificar uma equação que possa se comportar melhor a altas pressões.
- Estudo de uma nova modelagem baseada na igualdade de fugacidades. Essa modelagem tem como principal modificação a variação do volume do hidrato conforme a oclusão das moléculas responsáveis pela estabilização da estrutura cristalina do hidrato. Em altas pressões, essa modelagem possui bom comportamento, o que seria de grande valia para simulações com as condições encontradas nas regiões do pré-sal.
- Estudos experimentais utilizando mistura de componentes, simulando o gás natural.
- Estudos experimentais com adição de inibidores alcóolicos e salinos.
- Estudos experimentais utilizando fluidos de perfuração, para verificar a influência que os elementos que compõe esse fluido podem causar nos resultados e modificações no projeto de futuras bancadas.
- Otimizar a metodologia experimental proposta, avaliar o comportamento do experimento a diferentes taxas de dissociação, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems.** AIChE Journal, v. 21, pp. 116-128, 1975.

BALLARD, A. L. **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program.** Tese de doutorado. Colorado School of Mines, Golden, Colorado, Estado Unidos da América, 2002.

BAPTISTA, J. M. M. **Análise da Formaçao de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos.** Trabalho de conclusão de curso. Departamento Acadêmico de Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

BISHNOI, P. R., DHOLABHAI, P. D. **Experimental Study on Propane Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions.** Fluid Phase Equilibria, v. 83, pp. 455-462, 1993.

BERECZ, E.; BALLA-ACHS, M. **Gas Hydrates, Studies in Inorganic Chemistry.** Elsevier, Nova York, 1983.

CARSON, D. B.; KATZ, D. L., Trans. AIME, v. 146, pp. 150, 1942.

CHR. **Center for Hydrate Research.** Disponível em: <http://hydrates.mines.edu/CHR/FlowAssurance.html> Acesso em: 2 de janeiro de 2014.

DAVY, H., **The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies.** Philosophical Transactions of the Royal Society, v. 101, 1811.

DEATON, W. M., FROST, E. M., Jr. **Gas Hydrate and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Lines.** United States Bureau of Mines. Monograph.1946.

DE FORCRAND, R. Compt. Rend., 135, 959, 1902.

DHOLABHAI, P. D.; PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R. **Carbon Dioxide Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Solutions Containing Electrolytes and Methanol Using a New Apparatus.** Industrial & Engineering Chemistry Researsh, v. 35, pp. 819-823, 1996.

DHOLABHAI, P. D.; PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R. **Equilibrium Conditions for Hydrate Formation from Binary Mixtures of Methane and Carbon Dioxide in the Presence of Electrolytes, Methanol and Ethylene Glycol.** Fluid Phase Equilibria, v. 141, pp. 235-246, 1997.

FANDIÑO, O.; RUFFINE, L. **Methane Hydrate Nucleation and Growth from the Bulk Phase: Further Insights into their Mechanisms.** v. 117, pp. 442-449, 2014.

FARADAY, M. **On Fluid Chlorine.** Philosophical Transactions of the Society. v.160, pp.189, 1823.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos,** 6ª Edição, LTC, 2006.

GIBBS, J. **The Scientific Papers of J. Williard Gibbs.** Dover Publications, v. 1, pp. 55, 1961.

HAMMERSCHMIDT, E. G. **Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines.** Industrial & Engeneering Chemistry Research, v. 26, pp. 851, 1934.

HAMMERSCHMIDT, E. G., Gas, v. 15, pp 30, 1939.

HANDA, Y.; TSE, J. S. **Thermodynamic Properties of Empty Lattices of Structure I and Structure II Clathrate Hydrates.** The Journal of Physical Chemistry, v. 90, pp. 5917-5921, 1986.

HATZIKIRIAKOS, S. G.; ENGLEZOS, P. **Permafrost Melting and Stability of Offshore Methane Hydrates Subject to Global Warming.** International Journal of Offshore and Polar Engineering, v. 4, pp 162, 1994.

HATZIKIRIAKOS, S. G.; ENGLEZOS, P. **The Relationship Between Global Warming and Methane Gas Hydrates in the Earth.** Chemical Engineering Science, v. 48, pp. 3963, 1993.

HOLDER, G. D.; CORBIN, G.; PAPADOPOULOS, K. D. **Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon and Krypton.** Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, v. 19, pp. 282-286, 1980

HWANG, M. J.; HOLDER, G. D.; ZELE, S. R. **Lattice Distortion by Guest Molecules in Gas Hydrates.** Fluid Phase Equilibria. v. 83, pp. 437, 1993.

JOHN, V. J.; HOLDER, G. D., **Langmuir Constants for Spherical and Linear Molecules in Clathrate Hydrates. Validity of the Cell Theory. The** Journal of Physical Chemistry, v. 89, pp. 3279-3285, 1985.

KATZ, D. L., **Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases.**Trans. A.I.M.E., v. 160, pp. 140, 1945.

KLAUDA, J. B.; SANDLER, S. I. **A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 37, pp. 3377-3386, 2000.

KNOX, W. G.; HESS, M.; JONES, G. E., Jr.; SMITH, H. B., Jr. **The Hydrate Process.** Chemistry Engineering Progress, v. 57, pp. 66-71, 1961.

KOBAYASHI, R.; WITHROW, H. J.; WILLIAMS, G. B.; KATZ, D. L.. **Gas Natural Formation with Brine and Ethanol Solutions,** Proceeding of the 30th Annual Convention, Natural Gasoline Association of America, EUA, 1951.

KRICHEVSKEY, I. R., KASARANOVSKY, J. S., **Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen is Water at High Pressures.** Journal of the American Chemical Society, v. 57, pp. 2168-2171, 1935.

LENNARD-JONES, J. E., DEVONSHIRE, A. F. **Critical Phenomena in gases – I.** Proceedings of the Royal Society, v. 163, pp. 53-70, 1937.

MARSHALL, D. R.; SAITO, S.; KOBAYASHI, R., **Hydrates at High Pressures: Part I. Methane-Water, Argon-Water, and Nitrogen-Water Systems.** AICHE Jounal, v. 10, pp. 202, 1964.

MCLEOD, H. O.; CAMPBELL, J. M. **Natural Gas Hydrates at Pressures to 10,000 psia.** Journal of Petroleum Technology ans Alternative Fuels, v. 222, pp. 590-594, 1961.

MCKOY, V.; SINANOGLU, O. **Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates.** The Journal of Chemical Physics, v. 38, pp. 2946, 1963.

MILLER, B.; STRONG, E. R.; Jr. **Hydrate Storage of Natural Gas.** American Gas Association, v. 28, pp. 63-67, 1946.

MOOIJER VAN DEN HEUVEL, M. M. **Phase Behaviour and Structural Aspects of Ternary Clathrate Hydrate Systems.** Dissertação, Technische Universiteit Delft, 2004.

MUNCK, J.; SKJOLD-JØRGENSEN, S. **Computations of the Formations of Gas Hydrates.** Chemical Engineering Science, v. 43, pp. 2661-2672, 1988.

NAKAMURA, T.; MAKINO, T.; SUGAHARA, T.; OHGAKI, K. **Stability Boundaries of Gas Hydrates Helped by Methane - Structure H Hydrates of Methylcyclohexane and *cis*-1,2-Dimethylcyclohexane.** Chemical Engineering Science, v. 58, pp. 269-273, 2003.

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, pp. 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, pp. 26-35, 1972.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** 3ª Edição, Nova Jersey, Prentice-Hall, 1999.

PRIESTLEY, J. **Experiments and Observations on Different Kinds of Air and Other Branches of Natural Philosophy Connected with the Subject (em três volumes), Impresso por** Thomas Pearson, Birmingham, 1790.

RIPMEESTER, J. A.; TSE, J. S.; RATCLIFFE, C. I.; POWELL, B. M. **A New Clathrate Hydrate Structure.** Nature, v. 325, pp. 135, 1987.

ROSSI, L. F. S. **Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural.** Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia do Petróleo, Campinas, SP, Brasil, 1990.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. **Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended Uniquac Equation.** Chemical Engineering Scienc, v. 41, pp. 1171-1183, 1986.

SANTOS, O. L. A., **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas.** Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, Domingos Martins – ES, 2006.

SLOAN, E. D. **A Changing Hydrate Paradigm – From Apprehension to Avoidance to Risk Management.** Fluid Phase Equilibria, v. 228-229, pp. 67-74, 2005.

SLOAN, E. D.; .KOH, C.A. **Clathrate Hydrate of Natural Gases.** 2ªEdição, Flórida, E.U.A. Editora CRC Press, 1998.

SLOAN, E. D.; .KOH, C.A. **Clathrate Hydrate of Natural Gases.** 3ªEdição, Flórida, E.U.A. Editora CRC Press, 2008.

SLOAN, E. D., KOH, C. A., SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance.** 1ª Edição, E.U.A., Editora Gulf Professional Publishing, 2010.

SUM, A.K.; KOH, C.A.; SLOAN, E.D. **Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, pp. 7457-7465, 2009.

TOHIDI, B.; BURGASS, R.W.; DANESH, A.; ØSTERGAARD, K.K.; TODD, A.C.; **Improving the Accuracy of Gas Hydrate Dissociation Point Measurements.** Annals New York Academy of Sciences, v. 914, pp. 924-931, 2000.

VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. **Clathrate Solutions.** Advances in Chemical Pysics, v.2, pp. 1, 1959.

VILLARD, M., Compt. Rend., 106, 1602, 1888.

WILCOX, W. I.; CARSON, D. B.; KATZ, D. L. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 33, pp. 662, 1941.

ZELE, S. R.; LEE, S. Y., HOLDER, G. D. A. **Theory of Lattice Distortion in Gas Hydrates.** The Journal of Physical Chemistry, v 103, pp. 10250,1999.

APÊNDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZA DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS

No presente apêndice é apresentada a análise de incerteza das medidas experimentais para os instrumentos de medição de temperatura e pressão utilizados para realizar a aquisição dos pontos de equilíbrio de fases dos hidratos no LACIT/UTFPR, baseada na metodologia descrita por Fox et al. (2006) e no guia para a expressão de incerteza de medição, ISO (2008). Primeiramente, serão apresentados alguns conceitos básicos sobre a teoria da análise de incerteza.

De acordo com a ISO (2008), a incerteza de medição é um parâmetro que acompanha o resultado de uma medição, e é caracterizada por uma dispersão de valores que podem ser atribuídos ao mensurando. A incerteza de medição é dividida em dois grupos, Tipo A e Tipo B.

O método de avaliação de incerteza do Tipo A é obtido estatisticamente, a partir de um conjunto de medidas, realizadas repetidas vezes, onde se considera que as incertezas assumem a distribuição de probabilidade normal.

Como a obtenção estatistica da incerteza nem sempre é viável, realiza-se a análise de incerteza do Tipo B que é efetuada por meios não estatísticos, onde é baseada em informações teóricas, como por exemplo, informações fornecidas pelo fabricante e certificados de calibração. A distribuição de probabilidade retangular é assumida para as incertezas desse tipo. Neste trabalho, será utilizado o método de avaliação de incerteza do Tipo B.

A incerteza padrão (u) é a incerteza do resultado expressa como desvio-padrão. Nesse trabalho, assume-se que a incerteza padrão é expressa pela incerteza fornecida pelo fabricante dividida por uma constante, que no caso da incerteza do Tipo B é adotada como $\sqrt{3}$.

Na grande parte dos instrumentos de medição, há mais de uma fonte de incerteza. Portanto, assumindo que uma determinada variável z não é medida

diretamente, mas é determinada por variáveis independentes $x, y...$ através da função:

$$z = f(x, y, ...) \tag{A.1}$$

A incerteza padrão de z , $u_c(z)$, é dada pela seguinte expressão:

$$u_c(z) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 u^2(x) + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 u^2(y) + ...} \tag{A.2}$$

onde $u(x)$ e $u(y)$ são as incertezas padrões de cada fonte.

A incerteza expandida (U) é definida como uma quantidade que define um intervalo em torno do resultado de uma medição com o qual se espera abranger uma grande fração da distribuição dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando. Neste trabalho será atribuído um nível de confiabilidade de 95%. Portanto, a incerteza expandida é calculada multiplicando o nível de confiabilidade escolhida com a incerteza padrão, Equação(A.3):

$$U_{95\%} = 1{,}95 * u_c \tag{A.3}$$

Portanto, a Equação (A.4) expressa o cálculo da incerteza padrão do medidor de temperatura.

$$u_c(T) = \sqrt{\left(\frac{\partial T}{\partial T_{Pt100}}\right)^2 u^2_{Pt100}(T_{Pt100}) + \left(\frac{\partial T}{\partial T_{Fbus}}\right)^2 u^2_{Fbus}(T_{Fbus})} \tag{A.4}$$

onde $\frac{\partial T}{\partial T_{Pt100}} = \frac{\partial T}{\partial T_{FBus}} = 1$

Desta forma, a Equação (A.4) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$u_c(T) = \sqrt{u^2_{Pt100}(T_{Pt100}) + u^2_{Fbus}(T_{Fbus})} \tag{A.5}$$

Na Tabela A 1 encontra-se as incertezas fornecidas pelos fabricante de cada equipamento.

Tabela A 1 Incertezas fornecidas pelos respectivos fabricantes

Pt 100	0,001
Sistema de Aquisição de Dados (FBus)	0,15
Transdutor de Pressão	0,03

Na Tabela A 2 e na Tabela A 3 estão um resumo das incertezas de medições do termorresistor e do transdutor de pressão.

Tabela A 2 Resumo da incerteza de medição do termorresistor

Fonte da incerteza	Tipo de distribuição	Incertezas dos fabricantes	Divisor	Incerteza padrão (u)	Incerteza padrão combinada (u_c)	Incerteza expandida (U)
RTD Pt100	Retangular	0,001	$\sqrt{3}$	0,00058	0,08660	0,16888
Aquisição de dados (Fbus)	Retangular	0,15	$\sqrt{3}$	0,08660		

Tabela A 3 Resumo da incerteza de medição do transdutor de pressão

Fonte da incerteza	Tipo de distribuição	Incertezas dos fabricantes	Divisor	Incerteza padrão (u)	Incerteza padrão combinada (u_c)	Incerteza expandida (U)
Transdutor de pressão	Retangular	0,03	$\sqrt{3}$	0,01732	0,01732	0,03378

APÊNDICE B – DESENVOLVIMENTO DOS TERMOS DE ENTROPIA E VOLUME DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Para modelar os termos de entropia e volume da Equação (4.15), considera-se a primeira lei da termodinâmica, para um processo reversível, com massa constante:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - P\frac{dV}{dt} \tag{B.1}$$

e:

$$\dot{Q} = \frac{dH}{dt} \tag{B.2}$$

E considerando a segunda lei da termodinâmica, desprezando os termos de geração de entropia:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} \tag{B.3}$$

Aplicando a Equação (B.2) na Equação (B.3):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}\frac{dH}{dt} \tag{B.4}$$

Simplificando a Equação (B.4):

$$dS = \frac{dH}{T} \tag{B.5}$$

Para um processo finito, pode-se escrever a Equação (B.5) da seguinte forma:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \tag{B.6}$$

Portanto, o segundo termo do lado esquerdo da Equação (4.15) pode ser reescrito como (Rossi, 1990):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\left(S_w^{\beta} - S_w^{0}\right)}{RT} dT = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \tag{B.7}$$

ou,

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\left(S_w^{\beta} - S_w^{0}\right)}{RT} dT = \int_{T_0}^{T} \frac{\left(\Delta H_0 + \int_{T_0}^{T} Cp dT\right)}{RT^2} dT \tag{B.8}$$

Considerando que ΔH_0 é a diferença de entalpias entre a água no retículo cristalino hipoteticamente “vazio” e a água pura, como gelo ou líquido à temperatura de 273,15 K.

Com relação ao terceiro termo do lado esquerdo da Equação(4.15), o termo $V_w^{\beta} - V_w^{0}$ será substituído por ΔV_0, representando a diferença entre os volumes molares da água no retículo cristalino hipoteticamente “vazio” e em um estado de agregação puro, como gelo ou líquido à temperatura de 273,15 K. Uma vez que a água encontra-se condensada, a variação do volume molar entre a água pura e a água na fase metaestável β, em função da pressão é desprezível. E para considerar o efeito da variação de temperatura, foi utilizada a temperatura média.

Portanto:

$$\int_{P_0}^{P} \frac{\left(V_w^{\beta} - V_w^{0}\right)}{RT} dP = \frac{\Delta V_0}{R\bar{T}} \left(P - P_0\right) \tag{B.9}$$

Sendo a temperatura média:

$$\bar{T} = \frac{T + 273{,}15K}{2} \tag{B.10}$$

E considerando que:

$$\frac{f_w^{\alpha}}{f_w^{0}} = a_w^{\alpha} \tag{B.11}$$

APÊNDICE C – PARÂMETROS DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Parâmetros críticos e parâmetros reticulares para cada elemento:

	Tc (K)	Pc (atm)	w	v(cm^3/mol)
METANO	190.6	45.39	0.008	98.6
ETENO	282.4	49.74	0.085	131
ETANO	305.4	48.16	0.098	145.5
PROPENO	365	45.59	0.148	188.4
PROPANO	369.8	41.84	0.152	200
N-BUTANO	425.2	37.5	0.193	255
ISO-BUTANO	408.1	36.02	0.176	262.7
N-PENTANO	469.6	33.26	0.251	313
ISO-PENTANO	460.4	33.36	0.227	0
N-HEXANO	507.4	29.31	0.296	371
N-HEPTANO	540.2	27.04	0.351	428
N-OCTANO	568.8	24.47	0.394	486
N-NONANO	594.6	22.6	0.445	544
N-DECANO	617.7	20.92	0.489	600
OXIGÊNIO	154	50.5	0.021	73.4
NITROGENIO	126.2	33.26	0.04	89.2
CO2	304.2	72.83	0.225	94
H2S	373.2	88.23	0.1	98.5
ARGONIO	150.8	48.06	-0.004	74.6
KRIPTONIO	209.4	54.28	-0.002	91.2

Constantes de interação binária ($k_{i,j}$) para a equação de Soave Redlich Kwong (Baptista, 2007)

	METANO	ETENO	ETANO	PROPENO	PROPANO	N-BUT.	ISO-BUT	N-PENT	ISO-PENT
METANO	0	0.0189	-0.0078	0.0289	0.01	0.0056	0.0241	0.019	-0.0078
ETENO	0.0189	0	0.0089	0	0	0.1	0.1	0.02	0.02
ETANO	-0.0078	0.0089	0	0.0026	-0.0022	0.0067	-0.01	0.0056	0.02
PROPENO	0.0289	0	0.0026	0	0.0023	0	-0.0144	0.01	0
PROPANO	0.01	0	-0.0022	0.0023	0	0	-0.01	0.0233	0.0267
N-BUTANO	0.0056	0.1	0.0067	0	0	0	-0.0011	0.0204	0
ISO-BUTANO	0.0241	0.1	-0.001	-0.0144	-0.01	-0.0011	0	0	0
N-PENTANO	0.019	0.02	0.0056	0.01	0.0233	0.0204	0	0	-0.03
ISO-PENTANO	-0.0078	0.02	0.02	0	0.0267	0	0	-0.03	0
N-HEXANO	0.0374	0.03	-0.0156	0.01	-0.0022	-0.0111	0	0	0
N-HEPTANO	0.0307	0.0144	0.0041	0.02	0.0044	-0.0004	0	0.0019	0
N-OCTANO	0.0448	0.05	0.017	0.03	0.03	0.01	0.01	-0.0022	0
N-NONANO	0.0448	0	0	0	0	0	0	0	0
N-DECANO	0.0411	0.0248	0.0152	0	0	0.0067	0	0	0
NITROGÊNIO	0.0278	0.0798	0.0407	0.09	0.0763	0.07	0.0944	0.0879	0.0867
CO_2	0.0933	0.0533	0.1363	0.0944	0.1289	0.143	0.1285	0.1311	0.1307
H_2S	0.05	0.05	0.0852	0.07	0.0885	0.09	0.0511	0.0689	0.11
ARGÔNIO	0.0252	0.03	0.03	0	0	0	0	0	0
KRIPTÔNIO	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0

	N-HEX	N-HEPT	N-OCT	N-NON	N-DEC	NITRO	CO_2	H_2S	ARGÔNIO	KRIPTÔNIO
METANO	0.0374	0.0307	0.0448	0.0448	0.0411	0.0278	0.0933	0.05	0.0252	0.01
ETENO	0.03	0.0144	0.05	0	0.0248	0.0798	0.0533	0.05	0.03	0
ETANO	-0.0156	0.0041	0.017	0	0.0152	0.0407	0.1363	0.0852	0.03	0
PROPENO	0.01	0.02	0.03	0	0	0.09	0.0944	0.07	0	0
PROPANO	-0.0022	0.0044	0.03	0	0	0.0763	0.1289	0.0885	0	0
N-BUTANO	-0.0111	-0.0004	0.01	0	0.0067	0.07	0.143	0.09	0	0
ISO-BUTANO	0	0	0.01	0	0	0.0944	0.1285	0.0511	0	0
N-PENTANO	0	0.0019	-0.0022	0	0	0.0878	0.1311	0.0689	0	0
ISO-PENTANO	0	0	0	0	0	0.0867	0.1367	0.11	0	0
N-HEXANO	0	-0.0011	0	0	0	0.1496	0.1178	0	0	0
N-HEPTANO	-0.0011	0	0	0	0	0.1422	0.11	0	0	0
N-OCTANO	0	0	0	0	0	-0.4	0	0	0	0
N-NONANO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-DECANO	0	0	0	0	0	0.1033	0.1304	0.0152	0	0
NITROGÊNIO	0.1496	0.1422	-0.4	0	0.1033	0	-0.0315	0.1696	0	0
CO_2	0.1178	0.11	0	0	0.1304	-0.0315	0	0.0989	0	0
H_2S	0	0	0	0	0.0452	0.1696	0.0989	0	0	0
ARGÔNIO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KRIPTÔNIO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0