

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

HENRIQUE DE LOS SANTOS BRAND
MATHEUS FERNANDO MAFRA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES DE
HIDRATOS DE GÁS A ALTAS PRESSÕES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2017

HENRIQUE DE LOS SANTOS BRAND
MATHEUS FERNANDO MAFRA

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE GÁS A ALTAS PRESSÕES

Monografia de Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Moisés Alves Marcelino Neto, Dr.

CURITIBA
2017

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho, por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa “MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE GÁS A ALTAS PRESSÕES”, realizada pelos alunos Henrique de Los Santos Brand e Matheus Fernando Mafra, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso –TCC2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto
UTFPR - Damec

Curitiba, 21 de junho de 2017.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia de Projeto de Pesquisa “MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE GÁS A ALTAS PRESSÕES”, realizada pelos alunos Henrique de Los Santos Brand e Matheus Fernando Mafra, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso TCC2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto
Damec, UTFPR
Orientador

Prof. Dr. Luciano Fernando dos Santos Rossi
Damec, UTFPR
Avaliador

Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales
Damec, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 21 de junho de 2017.

RESUMO

DE LOS SANTOS BRAND, Henrique; FERNANDO MAFRA, Matheus. MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES DE HIDRATOS DE GÁS A ALTAS PRESSÕES. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba 2017.

A modelagem termodinâmica de hidratos a altas pressões (neste trabalho, consideram-se altas pressões aquelas capazes de liquefazer o gás formador de hidrato) auxilia a indústria de petróleo e gás a compreender os eventos envolvidos na produção em campos petrolíferos, sobretudo os que apresentam altas pressões e/ou baixas temperaturas, tal como o Pré-sal brasileiro. Essas condições são favoráveis à formação de hidratos, que são compostos formados pela oclusão de gás ou líquido de baixa massa molecular dentro de uma estrutura cristalina de moléculas de água. A formação de hidratos pode ocasionar uma obstrução nas linhas de transporte de óleo e gás, tornando o processo menos eficiente e comprometendo a segurança operacional. Este trabalho apresenta uma modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases de hidratos de gás carbônico e etano, para prever, sobretudo, a região em que se observa a coexistência de três fases em equilíbrio, água líquida, hidrato e um condensado do gás formador de hidratos (L_W-H-L_G), sob uma pressão acima do ponto quádruplo superior (Q_2), condições essas que podem ser observadas durante a produção de petróleo, tais como nas reservas do Pré-sal brasileiro. Para prever os fenômenos de equilíbrio de fases foi utilizada a equação de estado CPA (Cubic Plus Association) para modelar as fases fluidas (L_W-L_G) e o modelo de van der Waals e Platteeuw para modelar a fase hidrato (H).

Palavras-chave: Hidratos, Equilíbrio de fases, Equação de estado, van der Waals e Platteeuw.

ABSTRACT

DE LOS SANTOS BRAND, Henrique; FERNANDO MAFRA, Matheus. THERMODYNAMIC MODELING OF PHASE EQUILIBRIUM OF GAS HYDRATES AT HIGH PRESSURES. 62 p. Course Completion Work – Academic Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2017.

Thermodynamic modeling of hydrates at high pressures (in this work are considered high pressures those ones that can liquefy the hydrate former gas) helps the oil and gas industry to understand the events in oilfield production, especially those with high pressures and/or low temperatures, such as the Brazilian Pre-salt. Those conditions are favorable to the formation of hydrates, which are compounds formed by the occlusion of gas or liquid of low molecular mass within a crystalline structure of water molecules. The formation and crowding of hydrates may cause an obstruction in oil and gas transport lines, making the process less efficient and compromising the operational safety. This work presents a thermodynamic modeling of phase equilibrium of carbon's dioxide and ethane hydrates, to predict, above all, the region in which is seen the coexistence of three phases in equilibrium, liquid water, hydrate and a hydrate's former condensed (L_W-H-L_G), under a pressure above the upper quadruple point(Q_2), conditions that can be observed during the production of petroleum, such as in Brazilian Pre-salt reserves. To predict the phenomena of phase equilibria, the CPA (Cubic Plus Association) equation of state was used to model the fluid phases (L_W-L_G) and the van der Waals and Platteeuw model was used to model the hydrate phase(H).

Keywords: Hydrates, Phase Equilibrium, Equation of State, van der Waals and Platteeuw.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Reservatório de petróleo contendo gás, óleo e água.....	10
Figura 1.2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação.....	11
Figura 1.3 – Diagrama de fases para alguns gases formadores de hidratos	12
Figura 2.1– Esquemas de associação para água e álcool	21
Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento de cálculo.....	35
Figura 4.1 - Destaque da região acima do ponto quádruplo superior para mistura de gás carbônico e água.....	42
Figura 4.2 - Destaque da região acima do ponto quádruplo superior para mistura de etano e água.	43
Figura 4.3 - Diagrama de fases para dióxido de carbono e água com diferentes porcentagens de metanol.....	45
Figura 4.4 - Diagrama de fases para etano e água com diferentes porcentagens de metanol em comparação com o software CSMGem.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros de Kihara	17
Tabela 2.2 - Tabela de parâmetros da equação SRK	18
Tabela 2.3 - Parâmetros de interação binárias.....	19
Tabela 2.4 - Parâmetros de energia CPA	22
Tabela 2.5 - Parâmetros β da CPA	22
Tabela 2.6 - Parâmetros binários para dióxido de carbono + água	22
Tabela 2.7 - Parâmetros binários para dióxido de carbono + metanol	22
Tabela 2.8 - Parâmetros "a" da CPA.....	23
Tabela 2.9 - Parâmetros "b" da CPA.....	23
Tabela A.1 - Condições de equilíbrio (L_w - LCO_2 -H) dadas por Robinson (1985) e pelo presente modelo.	51
Tabela A.2 - Condições de equilíbrio (L_w - LCO_2 -H) dadas por Mohammadi (2009) e pelo presente modelo.	51
Tabela A.3 - Condições de equilíbrio (L_w - LCO_2 -H) dadas por Takenouchi (1965), software CSMGem e pelo presente modelo.....	52
Tabela A.4 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LC_2H_6 -H) de etano e água dado por Nakano (1998) e pelo presente modelo.	52
Tabela A.5 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LC_2H_6 -H) de etano e água dado por Robinson (1985) e pelo presente modelo.	53
Tabela A.6 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LC_2H_6 -H) dado por Mohammadi (2009) e pelo presente modelo.	53
Tabela A.7 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LC_2H_6 -H) dado pelo software CSMGem e pelo presente modelo.	54
Tabela A.8 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LCO_2 -H) com 5% de metanol	55
Tabela A.9 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LCO_2 -H) com 10% de metanol ...	56
Tabela A.10 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LCO_2 -H) com 15% de metanol .	57
Tabela A.11 - Condições de equilíbrio de fases (L_w - LC_2H_6 -H) com metanol em comparação ao software CSMGem.	58

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

CPA	Cubic-Plus-Association
SRK	Soave-Riedlich-Kwong
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S. A.

LISTA DE SÍMBOLOS

	Descrição	Unidade
a	Atividade	[-]
A	Parâmetro para a forma cúbica em Z da SRK	[-]
$a(t)$	Parâmetro de energia atrativa da SRK	[Pa m ⁶ /mol ⁻²]
b	Covolume da SRK	M ³ /mol ⁻¹
B	Parâmetro para a forma cúbica em Z da SRK	[-]
C	Variável intensiva termodinâmica genérica	[-]
C_p	Calor específico molar	J/mol K
C_{ki}	Constante de Langmuir	[Pa ⁻¹]
f	Fugacidade	[Pa]
g	Função de distribuição radial	[-]
G	Energia livre de Gibbs	[J]
k	Constante de equilíbrio entre as fases	[-]
k	Constante de Boltzmann [$\approx 1,38065E - 23$]	J/K
n	Número de moles	mols
P	Pressão	[Pa]
R	Constante universal dos gases	[J/mol K]
r	Raio do núcleo do hidrato	[m]
r	Posição radial	[1x10 ⁻¹⁰ m]
s	Entropia molar	[J/mol K]
T	Temperatura	[K]
v	Volume molar	[m ³ /Kmol]
x	Fração molar na fase líquida	[-]
y	Fração molar na fase vapor	[-]
Y	Probabilidade de oclusão	[-]
Z	Fator de Compressibilidade	[-]

X_j^{L1}	Fração molar do componente j na fase líquida rica em água	[-]
X_j^{L2}	Fração molar do componente j na fase líquida rica em gás carbônico liquefeito	[-]

LETRAS GREGAS

$\Delta^{A_i B_j}$	Força associativa	[Pa m ³ /mol]
$\varepsilon^{A_i B_j}$	Energia de associação	[Pa m ³ /mol]
$\beta^{A_i B_j}$	Volume de associação	[-]
μ	Potencial Químico	[J/mol]
ρ	Densidade molar	Kmol/m ³
ϕ	Coefficiente de fugacidade	[-]
Γ	Função dependente da temperatura na equação 3.8	[J/mol]

SUBSCRITOS E SOBESCRITOS

A	Sítio associativo A
B	Sítio associativo B
i, j, l	Componente
k	Cavidade do tipo k
L	Fase líquida
o	Estado de referência
w	Água
H	Fase hidrato
1,2	Componente
α	Fase α
B	Fase metaestável

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Contexto do Tema	13
1.2	Caracterização do Problema	13
1.3	Objetivos	14
1.4	Justificativa	14
2	Fundamentação Teórica	15
2.1	Modelo de van der Waals e Platteeuw	15
2.2	Cubic plus association	17
2.2.1	Parte associativa	20
2.2.2	Fugacidade	23
2.2.3	Trabalhos já realizados	25
3	METODOLOGIA	28
3.1	Determinação do Estado Termodinâmico de um Sistema	28
3.1.1	Condições de Equilíbrio	29
3.1.1	Coeficientes de Fugacidade e Atividade	30
3.1.2	Variações no Potencial Químico	31
3.2	Construção do Modelo	34
4	RESULTADOS	41
4.1	Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono em água ($Lw-L_{CO_2-H}$)	41
4.2	Equilíbrio de fases de hidratos de etano em água ($Lw-L_{C_2H_6-H}$)	43
4.3	Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono e metanol como inibidor ($Lw-L_{CO_2-H}$).	44
4.4	Equilíbrio de fases de hidratos de etano e metanol como inibidor ($Lw-L_{C_2H_6-H}$).	45
5	CONCLUSÕES	47
6	REFERÊNCIAS	48
	ANEXO A	51

1 INTRODUÇÃO

As reservas brasileiras de petróleo encontram-se em sua maioria em campos marítimos, exigindo que as atividades de produção atinjam profundidades cada vez maiores. Uma importante descoberta para a indústria petrolífera brasileira foi a província do Pré-sal, situada em águas profundas. Sua importância se dá pelo fato de que essa província é composta por óleos leves, de excelente qualidade e com alto valor comercial.

O Pré-sal brasileiro é uma sequência de rochas formadas há mais de 100 milhões de anos em um espaço geográfico oriundo da separação dos atuais continentes Americano e Africano, que juntos formavam o antigo continente Gondwana. Quando a América e a África se separaram, grandes depressões formaram-se no espaço entre os dois continentes, originando grandes lagos. Ali depositaram-se ao longo de milhões de anos as rochas geradoras de petróleo do Pré-sal. Os rios dos continentes que se separaram corriam para as regiões mais baixas, fazendo com que grandes volumes de matéria orgânica se depositassem nesse local. Originou-se então, uma camada de sal de até 2 km de espessura, a qual se depositou sobre a matéria orgânica acumulada, mantendo-a ali por milhões de anos, até a transformação dessa em petróleo e gás por meio de processos termoquímicos (Petrobras,2016a).

Essas reservas estão em águas profundas e durante a produção observam-se escoamentos multifásicos constituídos de misturas de hidrocarbonetos e água (Thomas et al., 2001). Os hidrocarbonetos presentes no reservatório de petróleo podem estar sob a forma líquida, como óleos, ou gasosa, como gás natural. Geralmente, água também está presente nesses reservatórios. A figura 1.1 mostra como é constituído um reservatório petrolífero, que pode estar sujeito a um escoamento multifásico, em que podem coexistir gás, óleo e água.

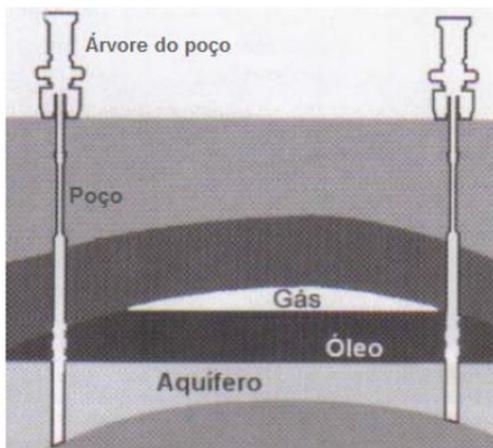


Figura 1.1 - Reservatório de petróleo contendo gás, óleo e água
Fonte: (Thomas et al., 2001)

Existem vários problemas relacionados à presença do escoamento conjunto de óleo, gás e água, o que, de certa forma, é a razão pela qual há muito interesse em realizar pesquisas nesta área. Uma pesquisa realizada com cento e dez companhias de energia apontou que a maior parte dos problemas relacionados à exploração de petróleo estão na Garantia de Escoamento do fluido do reservatório à plataforma (Sloan et al., 2011).

Dentre esses problemas destaca-se a formação de hidratos. Hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos de água e gás, em que as moléculas de gás (hóspedes) são ocluídas em cavidades formadas por moléculas de água (hospedeiras) que se unem através de ligações de hidrogênio (Sloan e Koh, 2007). Hidratos são compostos que se formam quando o gás natural proveniente da formação rochosa entra em contato com a água (do mar, água contida nos fluidos de perfuração ou do próprio reservatório) sob condições de alta pressão e baixa temperatura, condições tipicamente encontradas em águas profundas e ultra profundas (Mussi, 2007).

Do contato entre gás e água, pequenos cristais de água, com moléculas de gás presas em seu interior, podem se formar. Esses cristais se juntam uns aos outros, formando cristais maiores, que podem vir a obstruir a tubulação (Andrade, 2009). Um bloqueio em uma tubulação causado pela formação de hidratos pode ser visto na figura 1.2, em que se formou um plugue de hidrato no interior da tubulação, obstruindo-a e causando transtornos para a produção.



Figura 1.2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação.
Fonte: (Site da Colorado School of Mines)

Esses plugues de hidratos ocorrem durante operações transientes e anormais como partida, reinício do sistema seguido de uma emergência ou resfriamento através de fluxo por uma válvula ou restrição ou por meio de transferência através da tubulação com a vizinhança no fundo dos oceanos (Sloan e Koh, 2007). Além disso, é importante ter conhecimento das condições termodinâmicas em que os hidratos se tornam presentes. Roozeboom (1884,1885 apud Sloan;Koh,2007) gerou o primeiro gráfico pressão-temperatura para o hidrato de dióxido de enxofre, similar ao mostrado na figura 1.3:

de fases observadas nessas condições acima de Q_2 , visto que são pontos de elevada pressão, condições em que as reservas de petróleo do Pré-sal brasileiro se encontram (Melo et al,2011).

1.1 Contexto do Tema

As descobertas no Pré-sal estão entre as mais importantes na indústria petrolífera mundial na última década (Petrobras, 2016a). Sendo composta por óleos de boa qualidade e concentração de CO_2 acima da média entre os reservatórios brasileiros (Melo et al, 2011). Uma realidade que nos coloca em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial (Petrobras, 2016a).

A produção diária de petróleo no Pré-sal passou da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016. Um crescimento de quase 24 vezes. Para descobrir essas reservas e operar com eficiência em águas ultra profundas, empresas brasileiras atuam em parceria com fornecedores, universidades e centros de pesquisa (Petrobras,2016a).

Além disso, empresas brasileiras planejam investir bilhões de dólares entre os anos de 2015 e 2019 em exploração de petróleo e gás, sendo que desse total, aproximadamente 80% serão destinados à exploração dos campos do Pré-sal (Petrobras,2016b).

1.2 Caracterização do Problema

Como os reservatórios do Pré-sal estão em águas profundas e tem uma concentração acima da média de um gás formador de hidratos sob alta pressão, o gás carbônico (Melo et al,2011), tem-se condições propícias para a formação de hidratos e uma posterior obstrução de produção ou comprometimento estrutural, o que é perigoso.

As instalações de petróleo por si só já são investimentos caros, mas os investimentos para montar uma unidade de exploração em águas profundas são mais caros ainda, podendo passar de 1 bilhão de dólares. Inclusive, a segurança é um fator dos mais importantes para a motivação em compreender os fenômenos ocasionados pela formação de hidratos, visto que problemas ocasionados por esses compostos cristalinos são comuns ao longo do meio petrolífero mundial (Sloan, 2011).

1.3 Objetivos

O presente trabalho visa contribuir com uma modelagem já em andamento no NUEM e utiliza algoritmos implementados por essa equipe para prever o equilíbrio de fases de hidratos de gás carbônico e etano sob as condições observadas nas regiões de produção petrolíferas brasileiras, sobretudo em condições de alta pressão, preocupando-se com a determinação do equilíbrio entre as fases condensadas e hidrato, dando espaço para uma atividade mais segura de exploração e produção.

Para determinar esse equilíbrio de fases, este trabalho faz uso de uma equação de estado cúbica, Cubic-Plus-Association (CPA) para modelar as fases fluidas e do modelo de van der Waals e Platteeuw para modelar a fase hidrato.

1.4 Justificativa

Como na produção do Pré-sal, as pressões podem atingir altos patamares, é difícil prever as condições operacionais que evitam a formação de hidratos. Para facilitar essa previsão é de suma importância o conhecimento do diagrama de fases dos gases formadores de hidratos. Por isso é importante desenvolver um modelo termodinâmico para fazer tal previsão.

Parte da justificativa deste trabalho vem também da indicação, segundo pesquisas recentes, da alta concentração de dióxido de carbono em poços do Pré-sal, sendo que o dióxido de carbono é um dos principais formadores de hidratos.

Neste trabalho, o diagrama de fases é estudado na região acima do ponto quádruplo superior (Q_2), ponto onde coexistem quatro fases, ou três fases coexistentes acima desse ponto. E, como existem poucos estudos e artigos de modelagem termodinâmica para essa região, essa também é uma justificativa para realizar esse estudo. A grande maioria dos trabalhos de modelagem termodinâmica de hidratos existentes na literatura aborda a região de equilíbrio entre Q_1 e Q_2 , deixando as aplicações a altas pressões, acima do Q_2 , menos privilegiadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo tem dois objetivos principais. Primeiramente expor uma revisão sobre os conceitos e modelos aplicados em estudos que modelam equilíbrio de fases. Alguns conceitos aplicados para a resolução desses equilíbrios de fases são: a equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA) e o modelo de van der Waals e Platteeuw, usado para modelar a fase hidrato. O outro objetivo é expor uma série de estudos que se embasaram nessas ferramentas para determinar o equilíbrio de fases abordado nesse trabalho.

2.1 Modelo de van der Waals e Platteeuw

van der Waals e Platteeuw (1959) propuseram em seu modelo a seguinte igualdade de potenciais químicos:

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^\Pi = \Delta\mu_W^\Pi \quad (2.1)$$

μ_W^H é o potencial químico da água na fase hidrato, μ_W^β é o potencial químico do hidrato vazio, que pode ser considerado metaestável, pois a estrutura cristalina do hidrato precisa de uma molécula ocluída para ser estável e μ_W^Π é o potencial químico da água, em outro estado de equilíbrio, que pode ser água líquida, gelo ou ambos.

Nesse modelo, o hidrato é estruturado como um conjunto de cavidades formadas por moléculas de água. Considera-se que essas cavidades não se deformam pela oclusão de uma molécula de gás e que a mesma somente interage com as moléculas de água da respectiva cavidade, ou seja, as moléculas ocluídas em cavidades próximas não realizam interação.

Adotando alguns métodos da mecânica estatística (Sloan;Koh,2007) e as devidas idealizações é possível escrever a variação do potencial químico da água de um estado de retículo cristalino vazio β para um estado de hidrato H como sendo:

$$\Delta\mu_W^{H-\beta} = RT \sum_k v_k \ln \left(1 - \sum_i Y_{ik} \right) \quad (2.2)$$

Na equação anterior, v_k é a razão entre o número de cavidades do tipo k para o número de moléculas de água numa célula unitária do cristal, e Y_{ik} é a probabilidade de uma molécula de gás i ser ocluída por uma cavidade do tipo k, e pode ser escrita como:

$$Y_{ki}(T,P) = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \quad (2.3)$$

Em que f_k é a fugacidade do gás e C_{ik} é a constante de Langmuir, dada por:

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_k - a_i} \exp\left(-\frac{w_{ik}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (2.4)$$

Na equação acima, R_k é o raio médio da cavidade k, a_i é o raio da molécula de gás i e $w_{ik}(r)$ é a energia potencial de interação entre a molécula de gás i e a camada formada pelas moléculas de água na cavidade k. Presume-se que a energia de interação depende apenas da distância r do centro da cavidade até o centro da molécula de gás. Devido ao fato dessa simplificação do potencial depender somente de r levar a resultados adequados e simplificar os cálculos, ela é adotada.

Escolhe-se o potencial $w_{ik}(r)$, como o de Kihara (Parrish; Prausnitz, 1972):

$$w_{ik}(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_k^{11} r} \left(\delta^{10} + \frac{a_i}{R_k} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_k^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a_i}{R_k} \delta^5 \right) \right] \quad (2.5)$$

Sendo z o número de moléculas de água por célula unitária e

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} \right] \quad (2.6)$$

Neste trabalho, os parâmetros ε , σ e a_i necessários para calcular as constantes de Langmuir são obtidos da literatura (Chapoy et al., 2012) e seus valores são indicados na tabela abaixo:

Tabela 2.1 - Parâmetros de Kihara obtidos de Chapoy et al (2012).

Gás	a_i [Angstrom]	σ [Angstrom]	ϵ/k
Dióxido de carbono	0,7530	2,904	171,97
Etano	0,5692	3,3297	178,16

O modelo proposto por van der Waals e Platteeuw é utilizado para modelagem da fase hidrato em programas de “flash” por diversos pesquisadores (Bishnoi et al., 1989; Cole e Goodwin, 1990; Edmonds et al., 1994, 1995; Tohidi et al. 1995 a; Ballard e Sloan, 2002). Esses cálculos de “flash” predizem o equilíbrio entre a fase hidrato e as outras fases fluidas (Sloan;Koh,2007).

2.2 Cubic plus association

Espécies que formam ligações de hidrogênio geralmente exibem um comportamento termodinâmico não comum. As fortes interações de atração entre as moléculas da mesma espécie (auto associação) ou entre moléculas diferentes (associação cruzada), podem afetar as propriedades dos fluidos intensamente e devem ser consideradas ao desenvolver-se um modelo termodinâmico confiável. Por isso, ultimamente faz-se o uso de equações que possuem o termo associativo em pesquisas que envolvem hidratos e sistemas de inibidores termodinâmicos. Uma equação de estado que está sendo bastante utilizada na área é a Cubic-Plus-Association, também conhecida como CPA.

A Cubic-Plus-Association é uma equação de estado que combina a equação cúbica da SRK e um termo associativo. Em termos do fator de compressibilidade Z , ela possui a seguinte forma:

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{associação} \quad (2.7)$$

A contribuição do fator de compressibilidade da SRK é dada por:

$$Z^{SRK} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+b)} \quad (2.8)$$

Sendo:

$$b = 0,08664R \frac{T_c}{P_c} \quad (2.9)$$

O parâmetro $a(T)$ é dado por.

$$a(T) = 0,42748 \frac{RT_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (2.10)$$

Sendo

$$\alpha(T) = \left(1 + m_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (2.11)$$

$$m_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.12)$$

Com ω sendo o fator acêntrico que depende somente da substância. Os valores de T_c , P_c e ω do dióxido de carbono, água, etano e metanol utilizados neste trabalho estão listados na tabela abaixo:

Tabela 2.2 - Tabela de parâmetros da equação SRK

Substância	$T_c(k)$	$P_c(\text{bar})$	ω
Água	647	221,1	0,344
Dióxido de carbono	304,25	73,9	0,223
Metanol	514	63	0,635
Etano	305,556	48,299	0,1064

Quando existe mistura entre duas ou mais substâncias é preciso considerar a fração molar de cada componente nos parâmetros $a(T)$ e b . Utilizando o índice i para identificar os parâmetros puros de cada substância i , tem-se:

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (2.13)$$

E:

$$a(T) = \sum_{i,j} \sqrt{a_j a_i} x_i x_j (1 - k_{ij}) \quad (2.14)$$

Os k_{ij} são chamados de parâmetros de interação binária e dependem da temperatura. Os valores utilizados neste trabalho estão listados na tabela 2.3 abaixo e seus valores foram otimizados a partir dos valores das referências (Valtz et al, 2004), (Mohammadi et al, 2004), (McGlashan and Williamson, 1976), (Zeck et al, 1986) e (Hong and Kobayashi, 1988), na ordem em que aparecem na seguinte tabela:

Tabela 2.3 - Parâmetros de interação binárias

Mistura	Faixa de Temperatura(K)	k_{ij}
Água + Dióxido de carbono	278.22 - 318.23	$0.00148276 \cdot T - 0.34008911$
Etano + Água	273.15 - 298.36	$0.00128567 \cdot T - 0.33745866$
Metanol + Água	273.15 - 338.15	$-5.93573319 \cdot 10^{-5} \cdot T - 3.67236006 \cdot 10^{-2}$
Metanol + Etano	240 - 298.36	$0.000122429133315 \cdot T + 0.0143678319817$
Dióxido de carbono + Metanol	230 - 330	$-0.00011456 \cdot T + 0.07878186$

E a contribuição do termo associativo é dado por:

$$Z^{\text{associação}} = \sum_i x_i \sum_i \rho_i \sum_{A_i} \left[\left(\frac{1}{X_{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X_{A_i}}{\partial \rho_i} \right] \quad (2.15)$$

X_{A_i} é a fração molar da molécula i que não está ligada através do sítio A . Outra maneira de enunciar a CPA é:

$$P = \frac{RT}{v-B} + \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (2.16)$$

Sendo,

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.17)$$

E

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad (2.18)$$

Observa-se que os primeiros dois termos são idênticos aos da SRK. Eles são os responsáveis por modelar a parte “física” da CPA, ou seja, descrevem o fluido como uma coleção de partículas livres e com uma fraca atração entre elas (Kontogeorgis e Folas, 2010). O terceiro termo, denominado parte associativa, considera a forte atração que há entre os sítios positivos e negativos entre as moléculas vizinhas.

2.2.1 Parte associativa

O principal termo na parte associativa da CPA são as frações de sítios não associados, X_{A_i} e o cálculo deste termo depende do esquema de associação que será adotado no modelo. A figura 2.1, representa esquematicamente moléculas de água e álcool, bem como a disposição de seus respectivos sítios de ligação e a forma em que as frações de sítio não associados, X_{A_i} , são calculadas, dependendo da associação escolhida. Esse esquema apresenta quais são os sítios positivos e negativos de cada molécula e com quais sítios cada um deles pode associar-se.

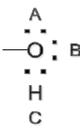
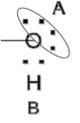
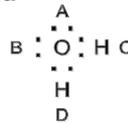
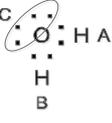
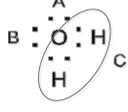
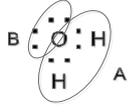
	Esquema	Frações de sítios
Álcool 	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Água 	4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	3B ^a	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$

Figura 2.1– Esquemas de associação para água e álcool

Fonte: (Kontogeorgis; Folas, 2010), com adaptações

De acordo com Tsvintzellis et al. (2011), a CPA oferece uma melhor performance ao utilizar-se o esquema de associação 4C para a água. Ao adotar o modelo 4C, conforme figura 2.1, assume-se que a água possui dois sítios negativos (A e B) que são iguais entre si e mais dois sítios positivos (C e D) que também são iguais entre si. É importante destacar que, para esse modelo de associação 4C, a água é capaz de realizar associação entre sítios de moléculas de água (auto associação) ou entre sítios de moléculas de álcool e gás carbônico, a chamada associação cruzada. Tsvintzellis et al. (2011) também apresenta uma abordagem quanto ao dióxido de carbono, em que a melhor escolha para modelar misturas contendo esse gás utilizando a CPA, seria considerar o CO₂ como um fluido que não realiza auto associação e tendo dois sítios positivos, realizando apenas associação cruzada com sítios negativos de moléculas de água e metanol. Segundo Tsvintzellis o gás etano não realiza associação, por isso todos os sítios não estão associados e a equação CPA se resume à equação SRK.

Para o álcool adotou-se o esquema 2B, isto é, em que a molécula possui um sítio positivo e um negativo.

Com o esquema de associação, os valores de X_{A_i} , podem ser calculados pelo conjunto de equações dadas por:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V} \sum_j x_j \sum_j X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (2.19)$$

Em que, $\Delta^{A_i B_j}$ está relacionado à energia de associação $\varepsilon^{A_i B_j}$ entre os sítios A_j e B_j por:

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (2.20)$$

Os parâmetros binários $\varepsilon^{A_i B_j}$, b_{ij} , $\beta^{A_i B_j}$ são constantes obtidas a partir do seu ajuste com curvas de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binário e são observadas nas tabela 2.4 a 2.9:

Tabela 2.4 - Parâmetros de energia CPA

Componente	ε
Água	166,55E+2
Metanol	245,91E+2

Tabela 2.5 - Parâmetros β da CPA

Componente	β
Água	0,0692
Metanol	0,0161

Tabela 2.6 - Parâmetros binários para dióxido de carbono + água

ε	β
83,28	0,0911

Tabela 2.7 - Parâmetros binários para dióxido de carbono + metanol

ε	β
122,96	0,0108

Tabela 2.8 - Parâmetros "a" da CPA

Componente	Água	Dióxido de carbono	Metanol	Etano
a [$L^2 \cdot \text{bar} / \text{mol}^2$]	1,2277	3,5079	4,0531	5,5093

Tabela 2.9 - Parâmetros "b" da CPA

Componente	Água	Dióxido de carbono	Metanol	Etano
b [m^3 / mol]	0,0145E-3	0,0272E-3	0,0310E-3	0,0429E-3

A função g é a função de distribuição radial entre as partículas e indica numericamente a probabilidade de localizar uma molécula em um raio r , partindo do centro de outra molécula.

$$g = \frac{1}{1 - 1.9 \frac{B}{4v}} \quad (2.21)$$

2.2.2 Fugacidade

Da mesma maneira que se pode calcular o coeficiente de fugacidade através da SRK, é possível calculá-lo através da CPA:

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\partial A^{SRK} / RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial A^{associação} / RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln Z \quad (2.22)$$

Na equação acima e nas demais abaixo, V é o volume total, n_i é o número de mols da substância i e $n = \sum_i n_i$ é o número total de mols. O primeiro termo da equação SRK pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial A^{SRK} / RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = F_n + F_B B_i + F_D D_i \quad (2.23)$$

Com:

$$F_n = -\ln\left(1 - \frac{B}{V}\right) \quad (2.24)$$

$$F_B = -ng_B - \frac{D(T)}{T} f_B \quad (2.25)$$

Sendo:

$$g_B = \frac{1}{V - B} \quad (2.26)$$

$$f_B = -\frac{f + Vf_V}{B} \quad (2.27)$$

$$f_V = -\frac{1}{RV(V + B)} \quad (2.28)$$

$$D(T) = \sum_{i,j} n_i n_j a_{ij} \quad (2.29)$$

$$F_D = -\frac{\ln(1 + B/V)}{RTB} \quad (2.30)$$

Os parâmetros individuais B_i e D_i são dados por:

$$B_i = \frac{2\sum_j n_j b_{ij} - B}{n} \quad (2.31)$$

$$D_i = 2\sum_j n_j a_{ij} \quad (2.32)$$

Os termos da fugacidade da parte associativa são detalhadamente derivados em (Kontogeorgis; Folas,2010). O resultado é:

$$\left(\frac{\partial A^{\text{associação}} / RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i n_i (1 - X_{A_i}) \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (2.33)$$

Em que as derivadas de $\ln(g)$ são:

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial B} B_i \quad (2.34)$$

E,

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial B} = 0,475V \left(\frac{1}{V - 0,475B} \right)^2 \quad (2.35)$$

2.2.3 Trabalhos já realizados

Esta seção tem por objetivo realizar uma breve introdução aos trabalhos que modelaram o equilíbrio de fases envolvendo hidratos, com maior interesse nos que modelam equilíbrio acima no ponto quádruplo superior.

Rossi (1990) desenvolveu um algoritmo computacional para prever condições de formação de hidratos. Esse desenvolvimento baseou-se no modelo de van der Waals e Platteeuw. Esse modelo leva em conta as interações entre as moléculas de água que formam o retículo cristalino e as moléculas de gás. Para descrever essas interações utilizou-se o potencial esfericamente simétrico de Kihara em conjunto com as contribuições propostas por Parrish e Prausnitz, John et al. e Jan Munk et al. As relações da termodinâmica clássica amparadas pela termodinâmica estatística permitiram obter a fração de ocupação do retículo cristalino em função da temperatura e pressão do sistema. A partir dessa relação foram obtidos os diagramas de fases que mostram a região de formação de hidratos para o gás metano e também para uma mistura gasosa com sete componentes. Foi feita uma comparação entre os dados da modelagem realizada e dados experimentais.

Mussi (2007) realizou um estudo de equilíbrio de fases de hidratos usando modelagem matemática e simulação numérica para obter parâmetros de interesse para o controle de formação de hidratos na perfuração de poços de petróleo. Para modelar o equilíbrio foi utilizado o modelo de van der Waals-Platteeuw as equações de Peng e Robinson. A adição de inibidores de hidratos também foi levada em conta. Com base no modelo matemático desenvolvido foi elaborado um programa em linguagem Fortran. Foram feitos também estudos da cinética de formação dos hidratos, descrevendo como os hidratos nucleiam e crescem. Observou-se boa aproximação do modelo implementado com os dados experimentais obtidos na literatura.

Eslamimanesh, Mohammadi e Richon (2011) usaram o modelo de Clapeyron melhorado para determinar o diagrama pressão-temperatura para a região de formação água-hidrato-formador de hidrato líqüefeito, condições essas altamente dependentes da temperatura. O modelo convencional de Clapeyron não leva em conta o efeito da pressão no volume molar do hidrato assim como o calor de dissolução do hidrato. Foi estudado também o efeito da presença de formadores de hidratos no diagrama pressão-temperatura. Observou-se que o método foi preciso para pressões baixas/intermediárias, porém falhou quando a pressão de dissociação do hidrato mudou rápido com baixas alterações de temperatura.

Ma, Chen e Sun (2013) realizaram um trabalho onde foi implementado um algoritmo para modelar o equilíbrio multifásico vapor-líquido-líquido-hidrato para misturas contendo hidrogênio, para isso foi usada a equação de estado Patel-Teja para calcular o flash trifásico e o modelo Chen-Guo de hidratos para calcular o equilíbrio de fases vapor-hidrato. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais a que se tinha acesso.

Ma e Chen (2013) fizeram um trabalho onde se implementou um algoritmo para calcular o equilíbrio de fases vapor-líquido-líquido-hidrato contendo tetrahydrofurano, foram utilizadas as equações de Rachford-Rice, o modelo Chen-Guo para hidratos, que é similar ao modelo de van der Waals Platteuw e por fim a equação de estado CPA para o sistema contendo tetrahydrofurano. Os resultados obtidos foram comparados com dados reais e o modelo convergiu com certa rapidez.

Kakitani (2014) fez medidas experimentais de equilíbrio de fases de hidratos utilizando metano puro e mistura de metano (90% em mol) e dióxido de carbono em bancadas distintas, com ou sem a presença de inibidores, e variando-se as pressões e temperaturas semelhantes ao que é encontrado em poços de petróleo reais. Para a predição das condições de formação de hidratos foi desenvolvido um modelo termodinâmico baseado na teoria de van der Waals e Platteuw. O modelo foi baseado na igualdade dos potenciais químicos de todas as espécies e em todas as fases (água líquida, hidrato e vapor). Para os cálculos de equilíbrio de fase do hidrocarboneto foi utilizada a equação de estado SRK. Para validar o método numérico os valores obtidos nele foram comparados com os dados experimentais, apresentando valores bem próximos.

Ferrari et al. (2015) estudou um equilíbrio de três fases água-hidrato-vapor experimentalmente determinados para hidratos de dióxido de carbono com e sem etanol, que é um inibidor de hidratos, e em várias temperaturas e pressões diferentes. A termodinâmica estatística foi usada para prever as condições de dissociação do hidrato. Usou-se também os modelos van der Waals-Platteeuw, para a fase hidrato sólido, e a equação de estado CPA para as fases líquida e vapor. Os resultados foram oportunamente comparados com a literatura e sugerem que o método experimental utilizado apresentou boa aproximação com dados existentes na literatura.

Sirino et al. (2016) modelou o equilíbrio de três fases água-hidrato-vapor para hidratos de dióxido de carbono com inibidores termodinâmicos, etanol e cloreto de sódio. O autor modelou a fase hidrato baseando-se na teoria de van der Waals-Platteeuw combinada com a equação de estado CPA para modelar as fases fluidas. Observou-se que a utilização de inibidores separadamente causou deslocamentos na curva de equilíbrio de hidratos para menores temperaturas e maiores pressões de formação, já na mistura de inibidores esses deslocamentos foram maiores para pressão e menores para temperatura.

Percebe-se, por meio dessa seção, a carência de trabalhos que apresentem equilíbrio de fases de hidratos para pressões acima do ponto quádruplo superior. Aí está a contribuição do presente trabalho, auxiliar com um estudo que trate do equilíbrio de fases envolvendo hidratos, nessa área específica da região formadora de hidratos.

3 METODOLOGIA

No presente capítulo, são descritas as relações termodinâmicas necessárias na modelagem matemática de equilíbrio de fases da formação de hidratos para um sistema contendo água e dióxido de carbono ou água e etano.

3.1 Determinação do Estado Termodinâmico de um Sistema

Para sistemas multifásicos é conveniente descrever cada fase α através da sua temperatura, pressão e composição. Qualquer variável termodinâmica intensiva C que constitui esta fase pode ser determinada em função destes parâmetros.

$$C^\alpha = C^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_n^\alpha) \quad (3.1)$$

Um sistema fechado à pressão e temperatura constante tende a minimizar a sua energia livre de Gibbs e, quando este valor é atingido, o sistema entra em equilíbrio (Sandler, 1999). Para um sistema constituído de F fases e n substâncias não-reativas, G^α é o valor da energia livre de Gibbs da fase α e pode-se escrever:

$$G^\alpha = \sum_{i=1}^n n_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (3.2)$$

Onde μ_i^α é a energia livre de Gibbs molar da substância i na fase α (conhecido também como potencial químico) e, analogamente, n_i^α para o número de mols. Em termos diferenciais, tem-se que:

$$dG^\alpha = \sum_{i=1}^n n_i^\alpha d\mu_i^\alpha + \sum_{i=1}^n dn_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (3.3)$$

É possível demonstrar que a seguinte relação abaixo é válida:

$$d\mu_i^\alpha = -S_i^\alpha dT + V_i^\alpha dP \quad (3.4)$$

Onde S_i^α e V_i^α são a entropia e o volume parcial molar da substância i na fase α , respectivamente. Esta relação apresentada acima é conhecida como relação de Gibbs-Duhem. Ela é importante, pois através dela verifica-se que caso a pressão e a

temperatura sejam mantidas constantes, o primeiro somatório da equação (3.3) reduz-se a zero. Sendo a energia livre total

$$G = \sum_{\alpha=1}^F dG^{\alpha} \quad (3.5)$$

Para o caso de equilíbrio, então tem-se que:

$$\sum_{\alpha=1}^F \sum_{j=1}^n dn_j^{\alpha} \mu_j^{\alpha} = 0 \quad (3.6)$$

Para cada componente do sistema, os diferenciais dn_i^{α} são arbitrários, a não ser pela restrição de que sua soma seja zero (conservação do número de mols da substância i). Em um exemplo contendo duas fases onde há uma transição de dn_i mols da fase α para a fase β , a equação (3.6) resultará:

$$\mu_i^{\alpha} (-dn_i) + \mu_i^{\beta} dn_i = 0 \quad (3.7)$$

Portanto, tem-se que $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$. Pode-se repetir esta análise para qualquer outro sistema contendo mais fases e assim concluir que o potencial químico de uma dada substância é igual em todas as fases.

3.1.1 Condições de Equilíbrio

Para que um sistema composto por várias fases esteja em equilíbrio, é necessário que três condições sejam satisfeitas (Sandler, 1999):

- Equilíbrio térmico: $T^{\alpha} = T^{\beta}$ para quaisquer fases α e β
- Equilíbrio mecânico: $P^{\alpha} = P^{\beta}$ para quaisquer fases α e β
- Equilíbrio químico: $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$ para quaisquer fases α e β

Para alguns casos é mais conveniente utilizar o conceito de fugacidade ao invés de potencial químico. Pode-se relacionar estas duas grandezas através da seguinte equação:

$$\mu_i^{\alpha} = \Gamma_i(T^{\alpha}) + RT^{\alpha} \ln(f_i^{\alpha}) \quad (3.8)$$

onde $\Gamma_i(T)$ é uma função dependente apenas da temperatura e varia de acordo com a substância e f_i^α é a fugacidade do composto i na fase α . Para demonstrar que as fugacidades se igualam no equilíbrio, parte-se da igualdade do potencial químico de uma fase α e β , e a equação (3.8) torna-se:

$$\Gamma_i(T^\beta) + RT^\beta \ln(f_i^\beta) = \Gamma_i(T^\alpha) + RT^\alpha \ln(f_i^\alpha) \quad (3.9)$$

Como Γ_i não depende da fase e sim da temperatura e nas condições de equilíbrio essa grandeza é a mesma para ambas as fases:

$$f_i^\beta = f_i^\alpha \quad (3.10)$$

Este critério será utilizado mais adiante nas rotinas de cálculo “flash”.

3.1.1 Coeficientes de Fugacidade e Atividade

O conceito de fugacidade é motivado pela forma como o potencial químico de um gás varia com a pressão. Para um gás ideal:

$$\mu = \Gamma(T) + RT \ln(P) \quad (3.11)$$

Para um gás ideal puro, o valor da fugacidade é igual ao da pressão. Já para uma mistura de diferentes gases ideais, a pressão deve ser substituída pela pressão parcial do gás na mistura (Sandler, 1999)

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(x_i P) \quad (3.12)$$

onde x_j é a fração molar do componente j na mistura. Desta maneira, pode-se definir o coeficiente de fugacidade ϕ_j^α , que mede o quão diferente é a fugacidade de uma substância em uma mistura real se comparada a ela num estado de mistura de gases ideais, na mesma condição de temperatura e pressão:

$$\phi_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{x_i^\alpha P} \quad (3.13)$$

De forma que na idealidade $\phi_j^\alpha = 1$. Como no equilíbrio de fases a fugacidade de cada componente é igual em ambas as fases, tem-se:

$$\phi_i^\alpha x_i^\alpha P = \phi_i^\beta x_i^\beta P \quad (3.14)$$

Ou

$$K_j^{\alpha\beta} = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\phi_i^\beta}{\phi_i^\alpha} \quad (3.15)$$

A equação acima mostra que a razão entre as frações molares nas fases α e β é igual à razão entre os seus respectivos coeficientes de fugacidade. Esta razão é denominada de constante de equilíbrio entre as fases $K_j^{\alpha\beta}$. Como visto, através dos coeficientes de fugacidade de cada fase, calculam-se as composições das mesmas.

Outra grandeza bastante utilizada em sistemas multifásicos é a atividade, a_j^α , de uma substância. Ela é definida como sendo:

$$a_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{f_i} \quad (3.16)$$

Nesta equação, f_i é a fugacidade da substância i em um estado puro, à mesma pressão e temperatura que se encontra na fase α . Substituindo a equação (3.13) para ambas as fugacidades na equação (3.16), tem-se:

$$a_i^\alpha = \frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{\phi_i} \quad (3.17)$$

Substituindo-se a definição da atividade, equação (3.16), na definição da fugacidade, equação (3.8), tem-se:

$$\mu_i^\alpha = \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i a_i^\alpha) \quad (3.18)$$

e

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (3.19)$$

Portanto

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln(a_i^\alpha) \quad (3.20)$$

3.1.2 Variações no Potencial Químico

No modelo implementado neste trabalho, existe o equilíbrio entre três fases: uma fase rica em água líquida, uma rica em gás formador de hidrato e hidrato.

Segundo o critério de equilíbrio, é necessário que o potencial químico da água na fase líquida e na fase hidrato sejam iguais. Para obter esses potenciais químicos, que dependem da temperatura e da pressão, parte-se de um estado comum da água (P_0, T_0). Uma pequena variação da relação de Gibbs-Duhem (Equação (3.4)) é usada para uma substância pura, mostrada conforme a equação a seguir (Sandler, 1999):

$$d\left(\frac{\mu_i(T, P)}{RT}\right) = -\frac{H_i(T, P)}{RT^2} dT + \frac{V_i(T, P)}{RT} dP \quad (3.21)$$

Para calcular o potencial químico da água em ambas as fases, adota-se um estado de referência, fixado em $P_0 = 0$ bar e $T_0 = 275,15$ K. Nessas condições define-se a água como um estado hipotético β , onde existiria o cristal de hidrato completamente vazio. O potencial químico desse estado hipotético difere do potencial químico da água pura, à mesma pressão e temperatura por uma constante $\Delta\mu_0$. Assim:

$$\frac{\mu_W^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \frac{\mu_W^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} \quad (3.22)$$

Deve-se considerar também, a variação do potencial químico à medida que a pressão e a temperatura se alteram, então:

$$\frac{\mu_W^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^L(T_0, P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_W^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^L}{RT} dP \quad (3.23)$$

$$\frac{\mu_W^\beta(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_W^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^\beta}{RT} dP \quad (3.24)$$

Subtraindo as equações anteriores, e utilizando a equação (3.22),

$$\frac{\mu_W^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_W^L - H_W^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^L - V_W^\beta}{RT} dP \quad (3.25)$$

Para representar a diferença de potencial químico entre a água pura e o hidrato na equação (3.25), precisa-se somar a variação que a fase β sofre devido à oclusão das moléculas de gás. Representa-se essa diferença como sendo:

$$\frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} \quad (3.26)$$

H representa a fase hidrato. Substituindo a equação acima na equação (3.25),

$$\frac{\mu_W^L(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} \quad (3.27)$$

Com gás dissolvido, a água passa de uma fase pura L para uma mistura α . Tal diferença de potencial químico é calculada de acordo com o conceito de atividade, equação (3.20)

$$\frac{\Delta\mu_W^{\alpha-L}}{RT} = \frac{\mu_W^\alpha}{RT} - \frac{\mu_W^L}{RT} = \ln(a_W^\alpha) \quad (3.28)$$

Substituindo a equação (3.27) na equação (3.28), a diferença de potencial químico entre a água e o hidrato em uma temperatura T e pressão P é:

$$\frac{\mu_W^\alpha(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (3.29)$$

Essa equação será utilizada como critério de verificação da existência de hidrato para uma dada temperatura e pressão. Se o lado direito da equação vale zero, o potencial químico da água na fase α é igual ao seu potencial químico na fase H. Pelo critério de equilíbrio de fases, nesse ponto o hidrato coexiste com a água líquida. Então:

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (3.30)$$

É possível utilizar a teoria de van der Waals e Platteeuw, equação (2.2), para o lado esquerdo da equação acima. O cálculo dessas integrais é feito com base em algumas simplificações. Primeiramente, o integrando na primeira integral da equação (3.30) é separado:

$$\Delta H_W^{L-\beta}(T,P) = \Delta H(T_0, P_0) + \Delta H(T,P) \quad (3.31)$$

O primeiro termo é constante, é a diferença de entalpia entre as fases líquida pura e β da água no estado de referência (T_0, P_0). O segundo termo pode ser escrito:

$$\Delta H(T, P) = \int_{T_0}^T \Delta C_p(T', P) dT' \quad (3.32)$$

A água tanto na fase líquida quanto na fase β são, para fins práticos, incompressíveis (Sloan; Koh, 2007). A integral sobre a pressão na equação (3.30) pode ser reescrita como

$$\int_{P_0}^P \frac{\Delta V_{W_0}^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP = \frac{\Delta V_{W_0}^{L-\beta}}{RT} (P - P_0) \quad (3.33)$$

$\Delta V_{W_0}^{L-\beta}$ é uma constante que representa a diferença entre os volumes molares da água na fase líquida pura e β , ela é independente da pressão.

3.2 Construção do Modelo

O fluxograma mostrado na figura 3.1 representa esquematicamente a modelagem adotada neste trabalho: durante procedimento de cálculo são informados como entrada, o número de mols absoluto dos componentes “z” (de água, dióxido de carbono ou etano e metanol quando houver inibidor) e a temperatura. Isso é representado pelo bloco (1) do fluxograma. Depois de receber essas informações, é iniciado um cálculo de “flash”. Para realizar esse cálculo de “flash”, é necessária uma estimativa inicial de pressão e após feita essa estimativa, em (3) o número de mols de cada substância em cada fase é calculado.

A pressão calculada através do algoritmo corresponde a pressão na qual a formação de hidrato é iminente, ou seja, para qualquer valor superior ao calculado tem-se uma massa de hidrato finita no sistema em equilíbrio. A equação que permite esse cálculo é a equação de Rachford-Rice (Smith et al.,2004):

$$\sum_i \frac{z_i (k_i - 1)}{1 + \lambda (k_i - 1)} = 0 \quad (3.34)$$

Nesta equação, k_j denota a razão $k_j^{Liq1-Liq2}$, λ é a razão entre o número de mols total na fase rica em dióxido de carbono liquefeito dividido pelo número total de mols de entrada e z_j é numericamente igual a n_j/n .

Fica implícito, desta maneira que o número de mols de hidrato é zero, que é exatamente o que se observa na condição iminente de formação de hidrato. Usando a definição de λ , mostra-se:

$$Z_j = \frac{n_j}{n} = \lambda X_j^{L2} + (1 - \lambda) X_j^{L1} \quad (3.35)$$

Usando-se a relação (3.34) e a definição de k_i , obtém-se:

$$X_j^{L1} = \frac{Z_j}{1 + \lambda (K_j - 1)} \quad (3.36)$$

E também,

$$X_j^{L2} = X_j^{L1} K_j \quad (3.37)$$

No passo (4), após estimar as composições das fases líquidas, encontram-se os valores do fator de compressibilidade, Z. A menor raiz, corresponde à fase líquida e a maior, à fase vapor. Utilizam-se então, para cada componente, os menores valores de Z.

Com os valores de Z estimados, é possível calcular o volume total do líquido através da equação:

$$V' = \frac{Zn'RT}{P} \quad (3.38)$$

Tem-se que n' é o número total de mols na fase líquida (correspondendo a um volume de líquido). Em (6) o sistema de equações é resolvido através do volume calculado no passo anterior. As equações utilizadas para as frações X_{A_i} estão descritas abaixo.

Para os sítios A_1 e B_1 ($X_{A_1} = X_{B_1}$) da água e C_1 e D_1 ($X_{C_1} = X_{D_1}$), de acordo com o esquema 4C (Figura 2.1)

$$X_{A_1} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{C_1} \Delta^{A_1 C_1} + x_3 X_{B_3} \Delta^{A_1 B_3}) \right]^{-1} \quad (3.39)$$

$$X_{C_1} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{A_1} \Delta^{A_1 C_1} + 2x_2 X_{A_2} \Delta^{C_1 A_2} + 2x_3 X_{A_3} \Delta^{C_1 A_3}) \right]^{-1} \quad (3.40)$$

Considerando que o dióxido de carbono só realiza associação com moléculas de álcool e água ($X_{A_2} = X_{B_2}$),

$$X_{A_2} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{C_1} \Delta^{A_2 C_1} + x_3 X_{B_3} \Delta^{A_2 B_3}) \right]^{-1} \quad (3.41)$$

Para os sítios A_3 e B_3 do metanol, de acordo com o esquema 2B (Figura 2.1),

$$X_{A_3} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{C_1} \Delta^{A_3 C_1} + x_3 X_{B_3} \Delta^{A_3 B_3}) \right]^{-1} \quad (3.42)$$

$$X_{B_3} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{A_1} \Delta^{B_3 A_1} + 2x_2 X_{A_2} \Delta^{B_3 A_2} + x_3 X_{A_3} \Delta^{B_3 A_3}) \right] \quad (3.43)$$

Nestas equações, $\rho = n'/V'$ e n' e V' se referindo ao número de mols e ao volume das fases líquidas. Também:

$$\Delta^{A_i B_j} = g(V_m)^{ref} \left[\exp\left(\varepsilon_{CPA}^{A_i B_j} (RT)^{-1}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3.44)$$

O sistema de 5 equações (3.39 a 3.43) descritas acima é resolvido através do método de Newton para sistemas não lineares. A convergência é alcançada quando a razão entre o módulo da diferença das duas iterações consecutivas (a nova e a anterior) é menor que 10^{-6} em relação ao valor da solução anterior. Isso é representado pelo laço de solução em (6) e (7).

Uma vez calculados os valores de X_{A_i} , um novo volume é estimado resolvendo a equação da CPA no passo (7):

$$P = \frac{RT}{v-B} + \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3.45)$$

A pressão é conhecida e o método utilizado para a solução desta equação é analítico e possui quatro raízes distintas, é escolhida a raiz que mais se aproxima ao volume calculado pela SRK.

No passo (8), com os valores de V e X_{A_i} , são calculados os coeficientes de fugacidade e as fugacidades das fases líquidas. Os valores da fugacidade são calculados através da seguinte relação:

$$f_i = P x_i \phi_i \quad (3.46)$$

No próximo passo, (9), é calculado o valor de r_i , sendo:

$$r_i = \frac{f_i^L}{f_i^V} \quad (3.47)$$

Esta razão de fugacidades entre as fases líquidas deve ser exatamente 1, como foi mostrado através do critério do equilíbrio de fases. Assim, o critério de convergência (Smith et al., 2004) é:

$$s = \sum_i \ln^2(r_i) \quad (3.48)$$

A tolerância adotada para o valor de “s” é de 10^{-6} , garantindo a igualdade entre as fugacidades.

Se o critério de convergência não for satisfeito, são calculados no bloco (9') novos valores de k_i através da equação (3.15), ou seja, da razão entre os coeficientes de fugacidade de um determinado componente nas fases líquidas. Após encontrar os novos valores de k_i , os cálculos são reiniciados a partir do passo (2), a pressão é mantida a mesma. Se o valor de “s” atingir o critério de convergência, a equação do potencial químico da água é calculada:

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (3.49)$$

Geralmente esta equação não é satisfeita nos primeiros laços do cálculo. Para isso, é definida a função $f(P)$:

$$f(P) = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} \quad (3.50)$$

O objetivo é encontrar uma pressão, na qual $f(P) = 0$. Cada vez que uma nova pressão é candidata à solução da equação (3.50) pelo método da secante, calcula-se todo o equilíbrio líquido-líquido novamente. Isso é necessário, pois as fugacidades da fase líquida e a atividade da água a_W^α , utilizadas em (3.36), dependem dos resultados do cálculo líquido-líquido.

Se dois valores consecutivos de $f(P)$, definida na equação (3.50), satisfazem:

$$\frac{|f_{N+1} - f_N|}{|f_N|} < 10^{-6} \quad (3.51)$$

Então, o critério de convergência do passo (10) é atingido e a pressão P é tomada como a pressão de equilíbrio correspondente à temperatura T , concluindo o cálculo.

4 RESULTADOS

A fim de prever as condições de equilíbrio de hidratos de gás carbônico e etano, com ou sem a presença de inibidores, a modelagem termodinâmica descrita na seção acima foi empregada. Como inibidor, foi utilizado metanol sob diferentes concentrações, para analisar o efeito dessas concentrações no deslocamento do diagrama de equilíbrio de fases dos gases que formam hidratos.

Além disso, com a análise dos diagramas de fases dos hidratos submetidos a diferentes concentrações de inibidores, é possível fazer uma investigação sobre o potencial de inibição desses teores e ainda avaliar a eficiência em inibir a formação de hidratos para cada um deles, visando eliminar possíveis desperdícios.

Conforme comentado anteriormente, a quantidade de estudos e dados experimentais na literatura para o equilíbrio de fases acima do ponto quádruplo superior é limitado, os resultados apresentados nesta parte do trabalho visam contribuir com esses estudos.

Para verificar a consistência dos dados obtidos, a seção 4.1 expõe os resultados obtidos neste trabalho para dióxido de carbono puro, misturado com água e os compara com dados experimentais obtidos da literatura e com o software CSMGem. A seção 4.2 mostra resultados obtidos para o etano puro, misturado com a água e os compara com dados disponíveis.

As seções 4.3 e 4.4 apresentam dados para o equilíbrio de fases de gás carbônico e etano na presença de metanol como inibidor.

4.1 Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono em água ($L_w - L_{CO_2} - H$)

Foram obtidos dados para dióxido de carbono puro em água. Como forma de verificar o procedimento computacional desenvolvido, os dados obtidos foram comparados com os publicados por Takenouchi (1965), Robinson (1985) e Mohammadi (2009). Os pontos obtidos no programa deste trabalho e da literatura encontram-se nas tabelas A.1 a A.3 no anexo A e na figura 4.1.

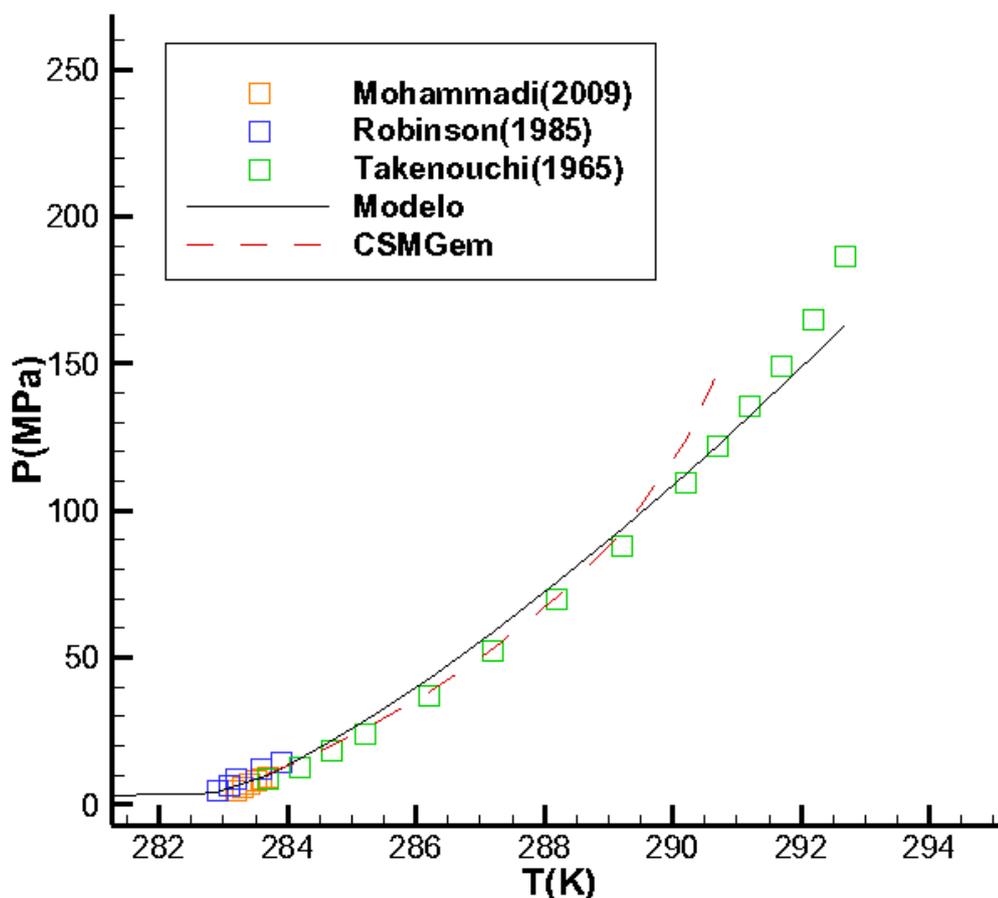


Figura 4.1 - Destaque da região acima do ponto quádruplo superior para mistura de gás carbônico e água.

Os valores obtidos neste trabalho mostraram-se de acordo com da literatura e o software CSMGem, um software desenvolvido na Colorado School of Mines (Ballard,2002), para faixas de pressão e temperatura avaliadas, exibindo a consistência do procedimento de cálculo adotado, obtendo-se erro médio de 8,56% em relação ao programa comercial.

Observou-se que para temperaturas maiores que 291K, o software CSMGem não foi capaz de calcular a pressão correspondente, porém o modelo deste trabalho conseguiu. Contudo, nas temperaturas acima de 290K percebeu-se pelo comportamento da curva que os erros em relação ao software e ao estudo realizado por Takenouchi (1965) começaram a aumentar.

Quanto ao estudo feito por Robinson(1985), o erro médio obtido foi maior (27,06%), uma vez que os pontos do experimento estão na região próxima ao ponto quádruplo superior, que é uma região de inflexão, de difícil predição.

Por fim, Mohammadi (2009) realizou experimentos com temperaturas próximas ao ponto quádruplo superior, porém em relação a este estudo o erro médio obtido foi de 3,57%, fato que pode ser explicado pela proximidade dos pontos quádruplos do modelo proposto por este trabalho e por Mohammadi (2009).

4.2 Equilíbrio de fases de hidratos de etano em água (L_w - LC_2H_6 -H)

Assim como no item 4.1, utilizou-se a modelagem termodinâmica descrita neste trabalho para obter dados de equilíbrio de hidratos de etano e água. Esses dados podem ser observados nas tabelas A.4 a A.7 no anexo A e na figura 4.2. Os dados obtidos foram comparados com os publicados por Robinson (1985), Nakano (1998) e Mohammadi (2009).

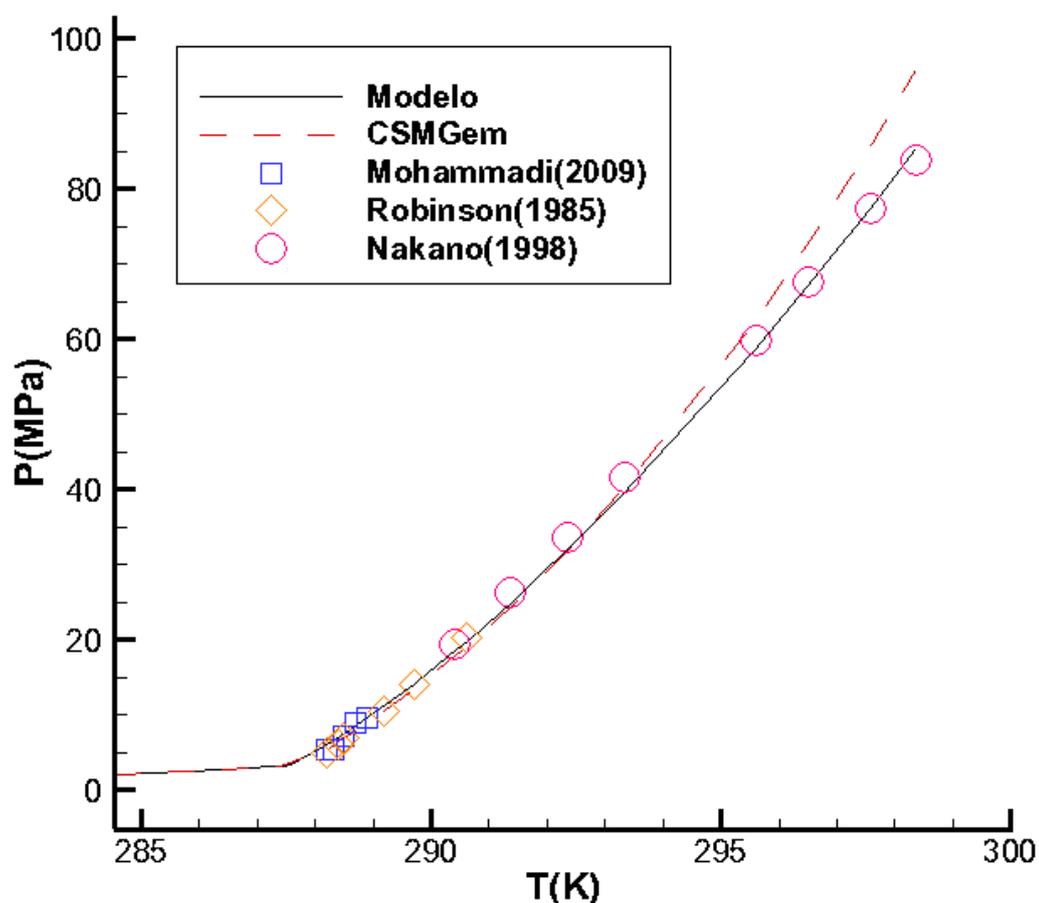


Figura 4.2 - Destaque da região acima do ponto quádruplo superior para mistura de etano e água.

Os valores obtidos novamente mostraram-se de acordo com os da literatura e o software CSMGEM para faixas de pressão e temperatura avaliadas. Os erros médios são observados no anexo A e mostraram-se entre 3 a 9%. Observou-se também que a partir de aproximadamente 293K o erro absoluto começa a aumentar.

Com relação aos estudos usados para validar a metodologia, observou-se que os pontos obtidos por Nakano (1998) apresentaram o menor resultado de erro médio quando comparados ao modelo proposto (3%) e erros absolutos baixos para toda a faixa de temperaturas.

Para faixas de temperatura entre 287K e 290K o modelo apresentou erros absolutos baixos em relação aos estudos.

4.3 Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono e metanol como inibidor (L_w - L_{CO_2} -H).

Através da análise dos dados mostrados nesta seção, pode-se perceber que a adição de metanol como inibidor torna a formação de hidratos de dióxido de carbono mais difícil, pois desloca a curva para a esquerda e exige uma pressão maior, a qual atua como força motriz para formação de hidratos.

Para estudar a influência da concentração de metanol sobre a formação de dióxido de carbono, curvas de pressão em função da temperatura são vistas na figura 4.3 e os dados de equilíbrio podem ser vistos nas tabelas A.8 a A.10 no anexo A. As concentrações de metanol variaram de 5 a 15% em massa.

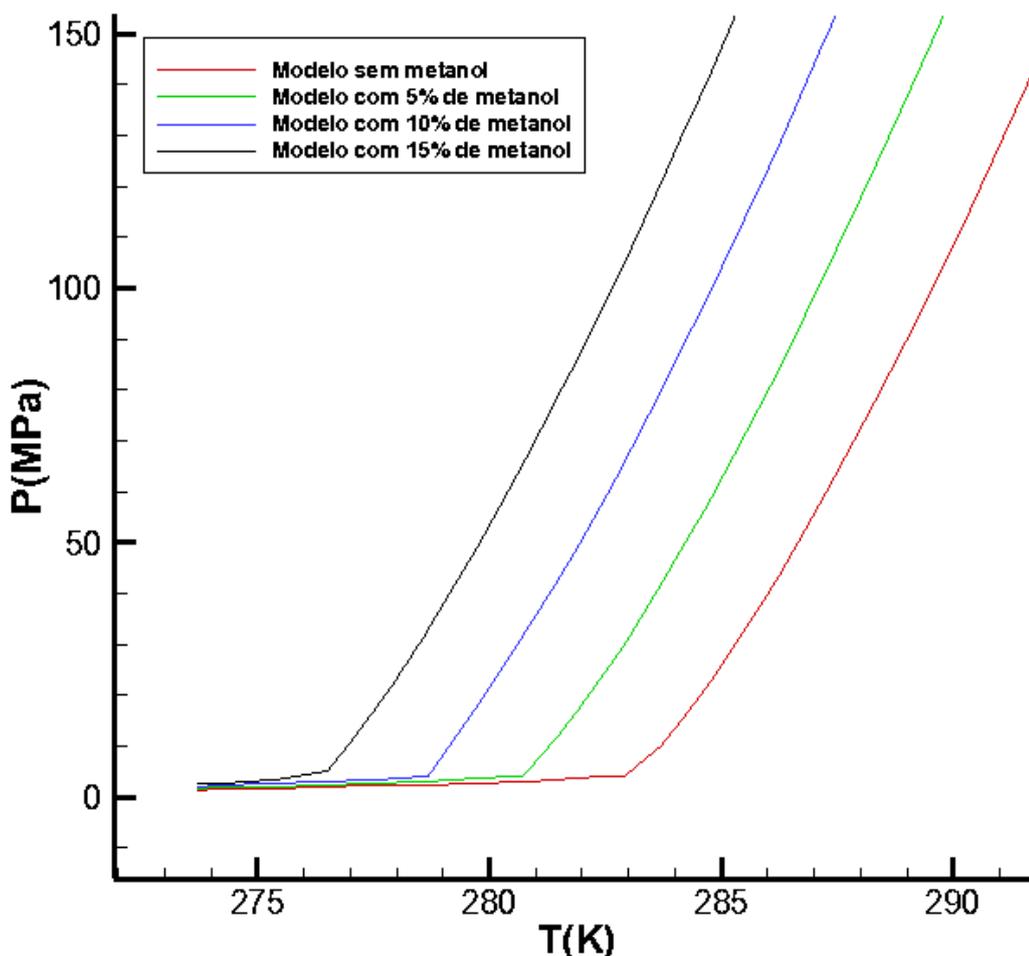


Figura 4.3 - Diagrama de fases para dióxido de carbono e água com diferentes porcentagens de metanol.

Nessa etapa não foi possível realizar uma comparação com dados obtidos de estudos para misturas de gás carbônico e água, com metanol como inibidor, haja vista a carência de trabalhos com dados consistentes acima do ponto quádruplo superior para essa situação. Além disso, o CSMGem também não foi capaz de determinar essas condições de equilíbrio.

4.4 Equilíbrio de fases de hidratos de etano e metanol como inibidor ($L_w-LC_2H_6-H$).

Assim como na seção 4.3, a adição de metanol torna a formação de hidratos de etano mais difícil, pois desloca a curva de equilíbrio para a esquerda, exigindo uma pressão maior para a formação do hidrato. A influência da concentração de metanol

sobre a formação de hidratos de etano, é observada nas curvas de pressão em função da temperatura da figura 4.4 e os dados de equilíbrio podem ser vistos na tabela A.11 do anexo A. As concentrações de metanol variaram de 5 a 15% (teor mássico).

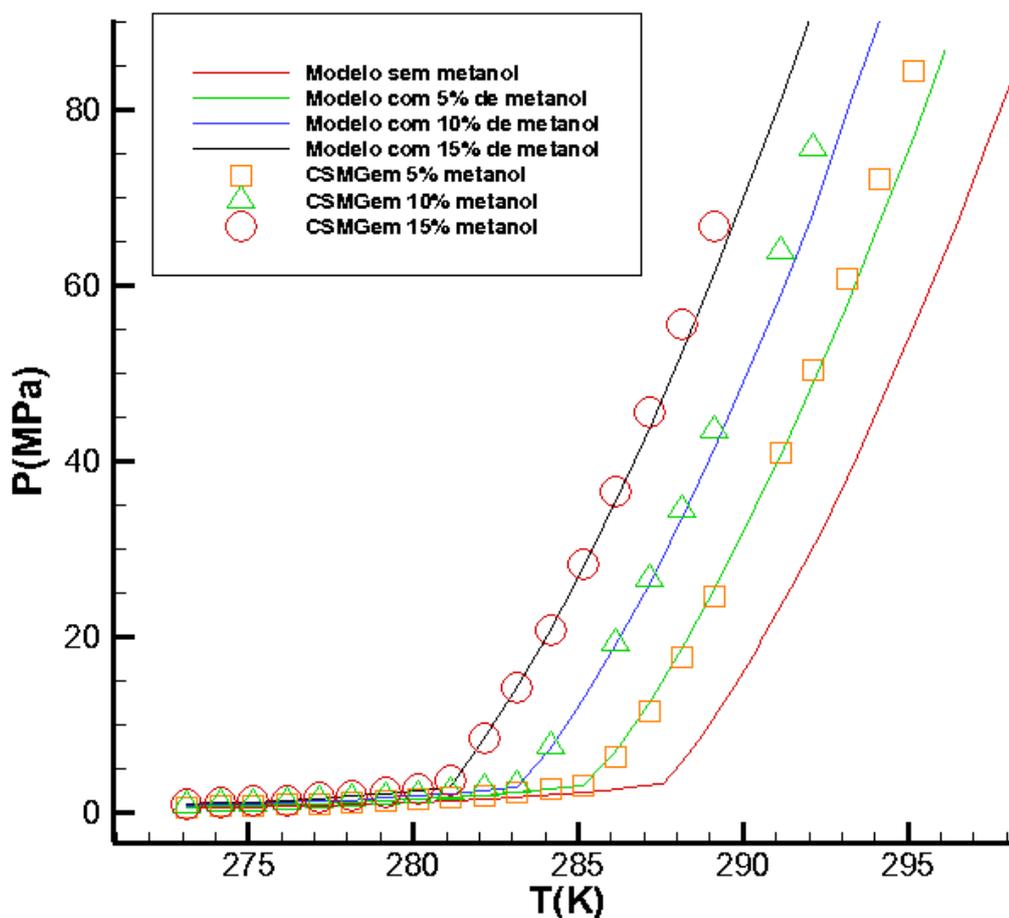


Figura 4.4 - Diagrama de fases para etano e água com diferentes porcentagens de metanol em comparação com o software CSMGem.

O CSMGem foi capaz de calcular, para o etano e água, o equilíbrio de fases com metanol como inibidor para diferentes porcentagens desse álcool. Porém, para 10% de metanol e especificamente na temperatura de 285,15K não foi possível determinar a pressão de equilíbrio.

Como observado no gráfico, os valores obtidos pelo modelo ficaram de acordo com os calculados pelo software. Os erros médios para concentrações de metanol de 5%, 10% e 15% foram 3,14%; 3,87% e 6,48%, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

Em virtude de haver poucos trabalhos nesta área que apresentem essa modelagem termodinâmica para o ponto quádruplo ou acima dele, este trabalho possui relevância e contribui para o aperfeiçoamento tecnológico da indústria do petróleo.

Os resultados apresentados pelo modelo desenvolvido em questão mostraram-se satisfatórios, uma vez que foi possível delimitar as condições de equilíbrio de fases de gases formadores de hidratos e água em pressões com valores para os quais softwares comerciais como o CSMGem não têm êxito.

A credibilidade do modelo aqui apresentado e a capacidade de determinar os pontos de equilíbrio acima do ponto quádruplo superior se dá pela forma como o cálculo é feito pelo programa que combina a equação de estado CPA com o modelo de van der Waals Platteew. A forma como o flash é calculado, através da equação de Rachford-Rice, também contribui para que seja possível o cálculo de composição de cada fase, tanto para gases quanto para líquidos em pressões nas quais o software comercial utilizado nesse trabalho, a título de validação, não foi capaz de determinar.

Uma das dificuldades da realização e validação deste estudo foi a quantidade pequena de trabalhos já realizados com resultados consistentes para a validação de dados, uma vez que não foram raras as situações em que foram encontrados trabalhos com resultados divergentes entre si ou inconsistentes. Além disso, a grande maioria dos trabalhos de equilíbrio de fases disponíveis aborda a região abaixo do ponto quádruplo e, quando muito, em regiões acima desse, porém em uma faixa de temperaturas pequena e muito próxima de uma inflexão, o que torna difícil para um modelo prever o comportamento do fluido em questão.

Como sugestão de trabalhos futuros, indica-se o aprimoramento do algoritmo para um leque maior de inibidores e gases formadores de hidratos.

6 REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. R. de. **Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato**. Dissertação (Mestrado) — PUCRJ, Rio de Janeiro, 2009.

BALLARD, A.L., SLOAN, E.D., **J. Supramol. Chem.**, v. 2, p. 385, 2002.

BALLARD, Adam. L. **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program**. 2002. 354 f. Thesis (DSc Philosophy) - Colorado School of Mines, Colorado, Estados Unidos da América, 2002.

BISHNOI, P.R. et al., **Fluid Phase Equilib.**, v. 53, p. 97, 1989.

CHAPOY, A. et al. On the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) systems at low temperatures: Experimental and modelling. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 47, p. 6–12, 2012.

CHR.**Center for Hydrate Research**. Disponível em: <<http://hydrates.mines.edu/CHR/FlowAssurance.html>>. Acesso em: 1 de novembro de 2016.

COLE,W.A., Goodwin, S.P., **Chem. Eng. Sci.**, v. 45, p. 569, 1990.

EDMONDS, B. et al., **GPA European Chapter Meeting**, Aberdeen, Scotland, September 24, 1994.

ESLAMIMANESH, Ali; MOHAMMADI, Amir H.; RICHON, Dominique. An improved Clapeyron model for predicting liquid water–hydrate–liquid hydrate former phase equilibria. **Chemical engineering science**, v. 66, n. 8, p. 1759-1764, 2011.

FERRARI, P. et al. Experimental Measurements and Modelling of Carbon Dioxide Hydrate Phase Equilibrium with and without Ethanol. . **Fluid Phase Equilibria**, n.276, p. 24–30, 2015.

HONG, Jane H.; KOBAYASHI, Riki. Vapor—liquid equilibrium studies for the carbon dioxide—methanol system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 41, n. 3, p. 269-276, 1988.

ILLBEIGI, Mohammad; FAZLALI, Alireza; MOHAMMADI, Amir H. Thermodynamic model for the prediction of equilibrium conditions of clathrate hydrates of methane+ water-soluble or-insoluble hydrate former. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 15, p. 9437-9450, 2011.

Investimentos no Pré-sal: Respostas ao jornal da Globo. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/investimentos-no-pre-sal-respostas-ao-jornal-da-globo.htm>>. Acesso em: 1 novembro de 2016b.

KAKITANI, C. **Estudo do equilíbrio de fases de hidratos de metano e da mistura metano e dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado) — UTFPR, Curitiba, 2014.

KONTOGEOORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications**. First. U.K.: Wiley, 2010.

MA, Q.-L.; CHEN, G.-J.; SUN, C.-Y. Vapor–liquid–liquid–hydrate phase equilibrium calculation for multicomponent systems containing hydrogen. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 87-94, 2013.

MA, QingLan; CHEN, GuangJin. Prediction of vapor-liquid-liquid-hydrate phase equilibrium for multicomponent systems containing tetrahydrofuran. **Science China Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 1800-1810, 2013.

MCGLASHAN, M. L.; WILLIAMSON, A. G. Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 21, n. 2, p. 196-199, 1976.

MELO, Clarissa L. et al. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3394-3398, 2011.

MOHAMMADI, Amir H. et al. Measurements and thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibria in ethane– water systems from 274.26 to 343.08 K. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 17, p. 5418-5424, 2004.

MOHAMMADI, Amir H.; RICHON, Dominique. Liquid hydrate former+ hydrate+ liquid water equilibrium data for ethane, carbon dioxide or hydrogen sulfide+ water system. In: **Proceedings of the AIChE Annual Meeting, 2009b, Nashville, TN, USA**. 2009.

MUSSI, J. **Análise da formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**, 2007. Monografia — UTFPR, Curitiba, 2007.

NAKANO, Shinya; MORITOKI, Masato; OHGAKI, Kazunari. High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the CO₂ hydrate system. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, n. 5, p. 807-810, 1998.

NOTZ, P. K. Discussion of the paper “study of separation of nitrogen from methane by hydrate formation using a novel apparatus”. In: SLOAN, D. (Ed.). **First Int. Conf. on Natural Gas Hydrates**. Ann. N. Y. Acad. Sciences: [s.n.], 1994. v. 715, p. 425.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. **Ind. & Eng. Chem. Process Des. Develop.**, v. 11, n. 1, p. 26 – 35, 1972.

Pré-Sal: Exploração e Produção de Petróleo - Petrobras. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 1 novembro de 2016a.

NG, Heng-Joo; ROBINSON, Donald B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 21, n. 1-2, p. 145-155, 1985.

ROSSI, L.F.dos S., “**Formação de hidratos em sistemas de gás natural**”, 1990 Dissertação de Mestrado, Unicamp, Brasil.

SANDLER, S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3rd. ed. [S.I.]: Wiley, 1999.

SIRINO, T. H. et al. **Phase equilibria modelling of gas hydrates with mixture of inhibitors**. Trabalho apresentado ao 16° Congresso Brasileiro de Ciências Térmicas e Engenharia, Vitória, 2016.

SLOAN, D.; KOH, C.; SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. 1st. ed. [S.I.]: Elsevier, 2011.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3rd. ed. [S.I.]: CRC Press, 2007. (Chemical Industries, 119).

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. [S.I.]: McGraw Hill, 2004.

TAKENOUCHI, Sukune; KENNEDY, George C. Dissociation Pressures of the Phase CO₂-5 H₂O. **The Journal of geology**, v. 73, n. 2, p. 383-390, 1965.

THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. (PETROBRAS).

TOHIDI, B. et al., **Proc. BHRA Group Conf., Multiphase '95**, Cannes, France, June 7–9, 519, 1995 a.

TSIVINTZELIS, I. et al, 2011. **Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂**. **Fluid Phase Equilibria**, Vol. 306, No. 1, pp. 38-56.

VALTZ, Alain; CHAPOY, Antonin; COQUELET, Christophe; PARICAUD, Patrice; RICHON, Dominique. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 333-344, 2004.

WAALS, J. V. der; PLATTEEUW, J. Clathrate solutions. **Adv. Chem. Phys.**, v. 2, p. 1, 1959.

ZECK, S.; KNAPP, H. Vapor–liquid and vapor–liquid–liquid phase equilibria for binary and ternary systems for nitrogen, ethane and methanol: Experiment and data reduction. **Fluid phase equilibria**, v. 25, n. 3, p. 303-322, 1986

ANEXO A

Tabela A.1 - Condições de equilíbrio (L_W - LCO_2 -H) dadas por Robinson (1985) e pelo presente modelo.

Temperatura(K)	Pressão(MPa)		Erro(%)
	Robinson(1985)	Modelo	
282,9	5,03	4,306	14,39
283,1	6,47	4,449	31,24
283,2	9,01	4,526	49,77
283,6	11,98	9	24,87
283,9	14,36	12,204	15,01
Erro médio			27,06

Tabela A.2 - Condições de equilíbrio (L_W - LCO_2 -H) dadas por Mohammadi (2009) e pelo presente modelo.

Temperatura(K)	Pressão(MPa)		Erro(%)
	Mohammadi(2009)	Modelo	
283,2	4,87	4,526	7,06
283,3	6,11	6,031	1,29
283,4	7,21	6,993	3,01
283,5	7,97	7,983	0,16
283,6	8,62	9	4,41
283,7	9,52	10,043	5,49
Erro médio			3,57

Tabela A.3 - Condições de equilíbrio (L_W - LCO_2 -H) dadas por Takenouchi (1965), software CSMGem e pelo presente modelo.

Temperatura (K)	Pressão(MPa)			Erro	Erro CSMGem
	Takenouchi(1965)	Modelo	CSMGem		
283,7	8,5	10,043	10,503	18,15	4,58
284,2	13	15,618	15,015	20,14	3,86
284,7	18,2	21,733	20,004	19,41	7,96
285,2	24,3	28,323	25,471	16,56	10,07
286,2	37,2	42,729	37,92	14,86	11,25
287,2	52,2	58,512	52,682	12,09	9,96
288,2	69,6	75,442	70,442	8,39	6,63
289,2	88,1	93,37	92,673	5,98	0,75
290,2	109,5	112,206	123,47	2,47	10,04
290,7	122	121,95	146,91	0,04	20,47
291,2	135,3	131,909	-	2,51	-
291,7	149,3	142,082	-	4,83	-
292,2	165,1	152,471	-	7,65	-
292,7	186,2	163,077	-	12,42	-
Erro médio				10,39	8,56

Tabela A.4 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LC_2H_6 -H) de etano e água dado por Nakano (1998) e pelo presente modelo.

Temperatura(K)	Pressão(Mpa)		Erro(%)
	Nakano(1998)	Modelo	
290,42	19,48	18,501	5,03
291,36	26,21	24,755	5,55
292,36	33,63	31,951	4,99
293,35	41,57	39,59	4,76
295,6	59,83	58,729	1,84
296,51	67,52	67,129	0,58
297,57	77,3	77,363	0,08
298,36	83,75	85,303	1,85
Erro médio			3,09

Tabela A.5 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LC_2H_6 -H) de etano e água dado por Robinson (1985) e pelo presente modelo.

Temperatura(K)	Pressão(Mpa)		Erro(%)
	Robinson(1985)	Modelo	
288,2	5	5,998	19,96
288,4	6,06	6,973	15,07
288,5	6,99	7,473	6,91
289,2	10,39	9,554	8,05
289,7	13,95	14,1	1,08
290,6	20,34	19,7	3,15
Erro médio			9,03

Tabela A.6 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LC_2H_6 -H) dado por Mohammadi (2009) e pelo presente modelo.

Temperatura(K)	Pressão(Mpa)		Erro(%)
	Mohammadi(2009)	Modelo	
288,2	5,28	5,998	13,60
288,3	5,43	6,481	19,36
288,5	7,11	7,473	5,11
288,7	8,99	8,498	5,47
288,9	9,68	9,554	1,30
Erro médio			8,97

Tabela A.7 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LC_2H_6 -H) dado pelo software CSMGem e pelo presente modelo.

Temperatura(K)	Pressão(Mpa)		Erro(%)
	CSMGem	Modelo	
288,7	7,837	8,498	8,43
289,2	10,463	11,2	7,04
289,7	13,311	14,1	5,93
290,42	17,78	18,501	4,06
290,6	18,963	19,7	3,89
291,36	24,245	24,755	2,10
292,36	31,898	31,951	0,17
293,35	40,275	39,59	1,70
295,6	62,42	58,729	5,91
296,51	72,663	67,129	7,62
297,57	85,548	77,363	9,57
298,36	95,794	85,303	10,95
Erro médio			5,61

Tabela A.8 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LCO_2 -H) com 5% de metanol

Temperatura(K)	Pressão Modelo(MPa)
273,7	1,644
274,3	1,768
275,4	2,023
276,5	2,323
277,6	2,680
278,7	3,111
279,8	3,646
280,9	5,822
281,5	12,173
281,9	16,881
282,6	25,887
282,9	30,015
283,7	41,711
284,2	49,475
284,7	57,550
285,2	65,911
286,2	83,410
287,2	101,859
288,2	121,196
289,2	141,400
290,2	162,478
290,7	173,352
291,2	184,453
291,7	195,787

Tabela A.9 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LCO_2 -H) com 10% de metanol

Temperatura(K)	Pressão Modelo(MPa)
273,7	2,059
274,3	2,221
275,4	2,562
276,5	2,973
277,6	3,480
278,7	4,132
279,8	18,851
280,9	33,916
281,5	42,930
281,9	49,208
282,6	60,662
282,9	65,738
283,7	79,729
284,2	88,788
284,7	98,078
285,2	107,592
286,2	127,277
287,2	147,836
288,2	169,282
289,2	191,644
290,2	214,960
290,7	226,989
291,2	239,272
291,7	251,816

Tabela A.10 - Condições de equilíbrio de fases (L_W - LCO_2 -H) com 15% de metanol

Temperatura(K)	Pressão Modelo(MPa)
273,7	2,577
274,3	2,795
275,4	3,265
276,5	5,154
277,00	10,606
277,5	16,634
277,9	21,817
278	23,159
278,1	24,518
278,2	25,895
278,3	27,288
278,4	28,697
278,5	30,123
278,6	31,564
278,7	33,021
279,8	49,965
280,9	68,378
281,5	78,955
281,9	86,199
282,6	99,232
282,9	104,952
283,7	120,593
284,2	130,653
284,7	140,932
285,2	151,433
286,2	173,111
287,2	195,718
288,2	219,294
289,2	243,882
290,2	269,527
290,7	282,760
291,2	296,275
291,7	310,075

Temperatura(K)	5% de Metanol			Erro(%)	10% de metanol			Erro(%)	15% de metanol			Erro(%)
	Pressão(MPa)		CSMgem		Pressão(MPa)		CSMgem		Pressão(MPa)		CSMgem	
	Modelo				Modelo				Modelo			
273,15	0,617	0,593	3,89	0,759	0,752	0,92	0,958	0,958	0,00			
274,15	0,697	0,672	3,59	0,858	0,855	0,35	1,086	1,092	0,55			
275,15	0,787	0,762	3,18	0,972	0,972	0,00	1,234	1,248	1,13			
276,15	0,89	0,865	2,81	1,102	1,108	0,54	1,406	1,43	1,71			
277,15	1,008	0,983	2,48	1,252	1,264	0,96	1,606	1,643	2,30			
278,15	1,142	1,119	2,01	1,425	1,446	1,47	1,842	1,897	2,99			
279,15	1,298	1,276	1,69	1,628	1,66	1,97	2,123	2,205	3,86			
280,15	1,477	1,458	1,29	1,866	1,914	2,57	2,467	2,589	4,95			
281,15	1,686	1,671	0,89	2,149	2,22	3,30	2,903	3,674	26,56			
282,15	1,933	1,923	0,52	2,495	2,6	4,21	8,406	8,485	0,94			
283,15	2,227	2,227	0,00	2,931	3,039	3,68	14,25	14,223	0,19			
284,15	2,585	2,6	0,58	7,198	7,425	3,15	20,742	20,802	0,29			
285,15	3,04	3,083	1,41	12,799	-	-	27,82	28,205	1,38			
286,15	6,995	6,331	9,49	19,076	19,292	1,13	35,442	36,448	2,84			
287,15	12,466	11,578	7,12	25,955	26,474	2,00	43,578	45,564	4,56			
288,15	18,625	17,7	4,97	33,389	34,482	3,27	52,204	55,598	6,50			
289,15	25,39	24,641	2,95	41,344	43,343	4,84	61,3	66,599	8,64			
291,15	40,557	40,98	1,04	58,718	63,785	8,63	80,832	91,618	13,34			
292,15	48,897	50,428	3,13	68,098	75,447	10,79	91,236	105,58	15,72			
293,15	57,711	60,777	5,31	79,673	88,093	10,57	102,043	120,34	17,93			
294,15	66,979	72,063	7,59	89,98	101,68	13,00	113,24	135,62	19,76			
	Erro médio		3,14	Erro médio		3,87	Erro médio		6,48			

Tabela A.11 - Condições de equilíbrio de fases ($L_W-LC_2H_6-H$) com metanol em comparação ao software CSMGem.