

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

PAOLO FURLANETTO FERRARI

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES
DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE
ETANOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2015

PAOLO FURLANETTO FERRARI

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE FASES
DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO NA PRESENÇA DE
ETANOL**

Monografia do 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: Moisés Alves Marcelino Neto

CURITIBA

2015

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa “Estudo teórico e experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol”, realizado pelo aluno Paolo FUrlanetto Ferrari, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Moisés A. M. Neto
UTFPR - Damec

Avaliador: Prof. Dr. Luciano F. S. Rossi
UTFPR - Damec

Avaliador: Prof. Dr. Rigoberto E. M. Morales
UTFPR - Damec

Curitiba, 16 de julho de 2015

RESUMO

Hidratos são estruturas cristalinas sólidas formadas por água e gás. Algumas das situações práticas que propiciam a formação de hidratos são as operações envolvendo escoamento multifásico de água e gás natural, sob baixas temperaturas e altas pressões. Esse tipo de escoamento é comum na indústria de petróleo. Nesse caso, o hidrato é indesejado por causar perdas de eficiência, danos em equipamentos e, eventualmente, bloqueio do fluxo na tubulação. Por isso, prever as faixas de pressão e temperatura que tornam possíveis a formação de hidratos é importantíssimo. Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho é a obtenção de curvas pressão-temperatura de equilíbrio de fases entre a fase hidrato com as fases gasosa e líquida para condições com e sem inibidores - substâncias adicionadas à fase líquida com a finalidade de dificultar a formação dos hidratos. A curva de equilíbrio divide o plano em duas regiões: onde as condições de pressão e temperatura são favoráveis e onde as condições de pressão e temperatura são impeditivas à formação de hidratos. Portanto, o seu levantamento e consideração é muito importante em projetos que envolvem escoamento multifásico. A obtenção de pontos das curvas foi feita de duas formas paralelas. Em primeiro lugar, para o sistema dióxido de carbono e água (com e sem etanol), foram levantadas condições de formação de hidrato no laboratório e alguns pontos da curva de equilíbrio foram coletados. O ensaio foi realizado em uma célula de equilíbrio de fases, a temperatura constante e com volume e pressões controlados. Em segundo lugar, foi feita a implementação de rotinas de cálculo no computador que determinam a curva de equilíbrio para os mesmos componentes usados nos ensaios experimentais. Para isso, o modelo padrão de adsorção de gases pela fase sólida (Van der Waals e Plateeuw) e duas equações de estado para o gás foram usados, a Cubic-Plus-Association (CPA) e a Soave-Redlich-Kwong (SRK). Foi realizada uma rotina de cálculos Flash, que permite a caracterização das fases líquida e gasosa. Através da comparação entre três séries de dados (experimentais, teóricos e da literatura), foi possível avaliar a qualidade do modelo.

Palavras chave: Hidratos; termodinâmica; experimental; modelo; petróleo.

ABSTRACT

Hydrates are solid crystalline structures formed by water and gas. Some of the practical situations that are favorable to the formation of hydrates are the operations that involve multiphase flow, under low temperatures and high pressures. This type of flow is rather common in the oil industry. In this case, hydrates cause loss of efficiency, damage to equipment and, eventually, interruption of flow in a pipe. For that reason, it is important to know a priori what are the temperature and pressure zones that make hydrates nucleate and stabilize. The goal of this work is the study of equilibrium conditions for the hydrate with a gas and a liquid phase. Thus, temperature-pressure equilibrium curves for different compositions of the liquid phase are obtained. Basically, the equilibrium curve divides the plane in two regions: where the conditions of pressure and temperatures are favorable or not to hydrate formation. Consequently, it is a very important consideration in situations where multiphase flow is present. The points of the equilibrium curve will be obtained by two different methods. In the first method, the formation of hydrates will take place in the lab, and the temperature-pressure conditions will be collected. The components of the system are water, carbon dioxide and ethanol. The experiment was performed in equilibrium cell, kept at constant temperature and with controlled pressure and volume variations. In the second method, a computer program was coded in Matlab that is capable of predicting equilibrium curves for the system under study. This is done by combining the standard model of gas adsorption by the solid hydrate phase (Van der Waals and Platteuw) with two equations of state, that accounts for the liquid and vapor phases, the Soave-Redlich-Kwong and Cubic-Plus-Association equations. A Flash calculus routine was implemented to the complete characterization of the liquid and vapor phases. Through the comparison between the three series of data (experimental, predicted and from the literature), it was possible to test the quality of the numerical model.

Key-words: Hydrates; thermodynamics; experimental; model; petroleum.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	– Reservatório natural contendo gás, óleo e água	6
FIGURA 2	– Ilustração da etapa de produção de petróleo	7
FIGURA 3	– Obstrução (plug) formada por hidrato em tubulação	8
FIGURA 4	– Curvas de equilíbrio e do trajeto de uma linha de produção	9
FIGURA 5	– Célula unitária de sI	13
FIGURA 6	– Célula unitária de sII	14
FIGURA 7	– Célula unitária de sH	14
FIGURA 8	– As três estruturas do cristal de hidrato	15
FIGURA 9	– Metodologia isocórica	16
FIGURA 10	– Esquema do cálculo Flash	25
FIGURA 11	– Esquemas de associação para água e álcool	30
FIGURA 12	– Fluxograma de cálculo	35
FIGURA 13	– Esquema da bancada do laboratório	40
FIGURA 14	– Foto da bancada do laboratório	42
FIGURA 15	– Esquema do controle do banho térmico	43
FIGURA 16	– Gráfico de dissociação obtido experimentalmente	44
FIGURA 17	– Gráfico do volume na dissociação	44
FIGURA 18	– Gráfico da temperatura na dissociação	45
FIGURA 19	– Gráfico de dissociação obtido experimentalmente	47
FIGURA 20	– Gráfico do volume na dissociação com etanol	47
FIGURA 21	– Gráfico da temperatura na dissociação com etanol	48
FIGURA 22	– Sistema de visualização da célula	48
FIGURA 23	– Visualização da célula durante etapas da dissociação	49
FIGURA 24	– Visualização da célula com hidrato completamente dissociado	49
FIGURA 25	– Pontos da curva de equilíbrio experimentais para CO ₂ puro	51
FIGURA 26	– Comparação de dados teóricos e de Software	51
FIGURA 27	– Comparação dos casos com e sem inibição	52
FIGURA 28	– Comparação entre os pontos teóricos e experimentais	53
FIGURA 29	– Comparação (erros) entre os pontos teóricos e experimentais	53

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	– Parâmetros da equação SRK	27
TABELA 2	– Parâmetros de interação binários	27
TABELA 3	– Parâmetros de Kihara	33
TABELA 4	– Parâmetros do estado de referência	34
TABELA 5	– Parâmetros de energia da CPA	37
TABELA 6	– Parâmetros “ β ” da CPA	37
TABELA 7	– Parâmetros “b” CPA	37
TABELA 8	– Pontos de equilíbrio para CO ₂ puro	50
TABELA 9	– Pontos de equilíbrio de CO ₂ com etanol	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	5
1.1	CONTEXTO DO TEMA	5
1.2	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	8
1.3	OBJETIVOS	10
1.4	JUSTIFICATIVA	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS HIDRATOS	12
2.2	BREVE HISTÓRICO DE ESTUDOS EXPERIMENTAIS	14
3	FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES	17
3.1	DETERMINAÇÃO DO ESTADO TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA	17
3.2	CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO	19
3.3	COEFICIENTES DE FUGACIDADE E ATIVIDADE	19
3.4	VARIAÇÕES NO POTENCIAL QUÍMICO	22
3.5	GRAUS DE LIBERDADE	24
4	MODELAGEM NUMÉRICA	26
4.1	EQUAÇÕES DE ESTADO	26
4.1.1	Soave-Redlich-Kwong	26
4.1.2	Cubic Plus Association	28
4.1.2.1	Parte associativa	29
4.1.2.2	Fugacidade	30
4.2	TEORIA DE VAN DER WAALS-PLATTEUW	32
4.3	POTENCIAL QUÍMICO DA ÁGUA	33
4.4	CONSTRUÇÃO DO MODELO	34
5	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	40
5.1	DESCRIÇÃO DA BANCADA	40
5.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
5.2.1	Metodologia sem inibidor	41
5.2.2	Controle da temperatura	42
5.2.3	Procedimento de aquisição do ponto de equilíbrio	43
5.3	METODOLOGIA COM INIBIDOR (ETANOL)	45
5.3.1	Procedimento de aquisição do ponto de equilíbrio	46
5.4	VISUALIZAÇÃO DA DISSOCIAÇÃO DO HIDRATO	47
6	RESULTADOS	50
6.1	ÁGUA E DIÓXIDO DE CARBONO	50
6.2	ÁGUA, DIÓXIDO DE CARBONO E ETANOL	51
7	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, será apresentada a motivação para o desenvolvimento deste Trabalho. Para isso, primeiro será feita uma contextualização sobre alguns problemas que ocorrem devido ao escoamento multifásico nas atividades ligadas à exploração do petróleo. Depois, o problema principal, a formação de hidratos, será detalhado mais a fundo. Por fim, serão apresentados os objetivos e as justificativas deste trabalho.

1.1 CONTEXTO DO TEMA

Um tema de pesquisa dentro da engenharia que vem ganhando importância nos últimos anos é o estudo de escoamentos multifásicos. No Brasil, em especial, esta linha de pesquisa é motivada pela indústria de petróleo, onde a maior parte da extração é feita em águas profundas, fora da costa, ou *off-shore*. Dentro deste tipo de exploração, existem duas grandes etapas que merecem atenção: a perfuração e a produção (THOMAS et al., 2001). Ambas etapas envolvem escoamento multifásico de misturas de hidrocarbonetos e água.

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos presentes no reservatório de extração. Eles podem estar sob a forma líquida, como óleos, ou gasosa, como gás natural. Tipicamente, água também está presente nos reservatórios. A quantidade relativa de cada uma destas três fases (água, óleo e gás) depende do histórico da formação geológica do reservatório em questão. Uma figura que mostra esquematicamente como um reservatório é constituído é a Figura 1.

Na fase de perfuração, uma broca é responsável pela realização do furo na rocha, que, depois de ter sua superfície revestida durante a completação, formará o poço da etapa de produção. Durante a perfuração, é importante o uso do fluido de perfuração, responsável pela remoção do calor, dos cascalhos e do resíduo resultantes da ação da broca na rocha e, também, responsável por exercer pressão nas paredes do poço, mantendo-o estável. O fluido de perfuração circula no poço a partir de seu bombeamento da plataforma a um canal vazado dentro da broca. Esse canal se abre em pequenos jatos próximos ao fim da broca, onde o fluido é expelido para fora, entrando em contato com os cascalhos da rocha. Com a pressão de bombea-

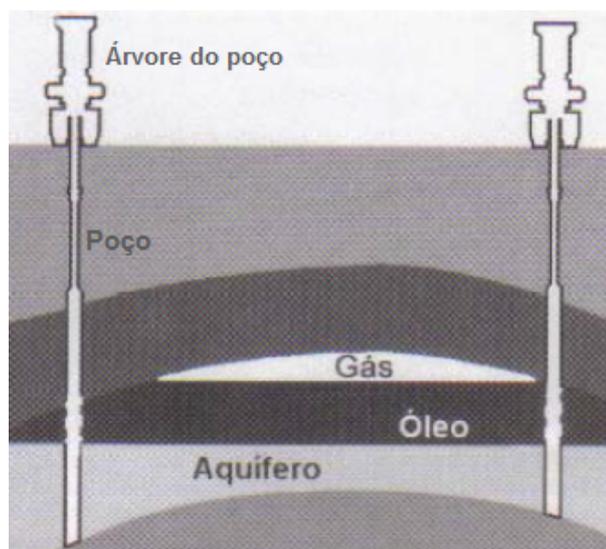


Figura 1: Reservatório natural contendo gás, óleo e água

Fonte: (THOMAS et al., 2001), com adaptações.

mento, o fluido de perfuração é forçado de volta para a unidade de bombeamento da plataforma através do espaço entre o poço perfurado e a broca. Nessa região, a composição do fluido circulante é diferente da composição de entrada: além da presença de partículas rochosas, parte do gás presente nas formações geológicas se dissolve no fluido, ou seja, há escoamento contendo fases líquidas e gasosas.

Na fase de produção, o fluido do reservatório é trazido para a plataforma, normalmente pela própria pressão elevada atuante sobre ele ou, em outros casos, através de bombeamento por métodos artificiais. O fluido ascendente é composto por uma mistura de gás natural, óleo e água. A Figura 2 a seguir ilustra como está organizada esta etapa da exploração, onde estão destacados o poço, os principais elementos na linha de produção e a plataforma.

Assim como na perfuração, no caminho percorrido por esse fluido desde o fundo do poço até a unidade extratora, há escoamento entre fases líquidas e gasosa.

Há vários problemas no escoamento multifásico de óleo, gás e água, tanto práticos como de projeto, o que, de certa forma, é a razão pela qual há muito interesse em pesquisa nesta área. Como exemplo, uma pesquisa realizada com 110 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). A garantia de escoamento (ou *flow assurance*) pode ser difícil quando há mais de uma fase presente e, principalmente, quando estas interagem entre si. No que se relaciona a formação e deposição de novas fases, algumas das ocorrências problemáticas são (ANDRADE, 2009):

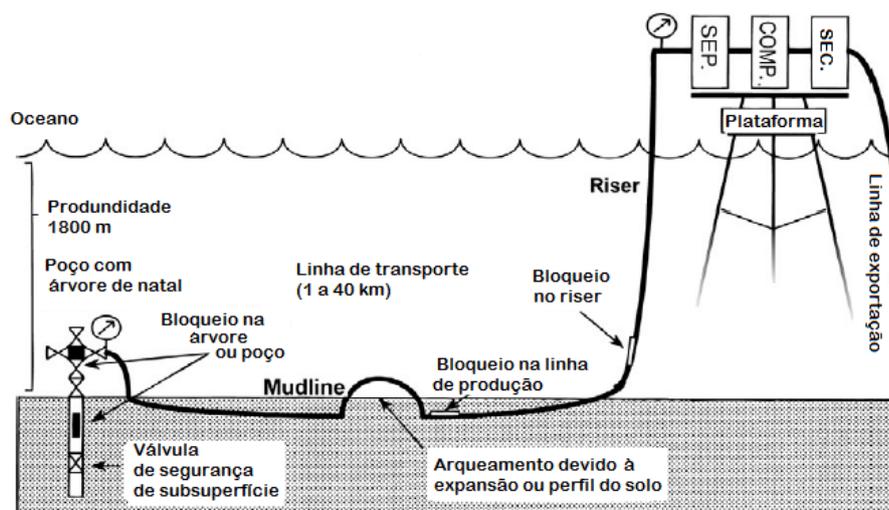


Figura 2: Ilustração da etapa de produção de petróleo. Na plataforma, estão indicadas as unidades de separação, compressão e secagem (remoção de água) do gás

Fonte: (SLOAN et al., 2011), com adaptações.

- Bloqueio por deposição de parafinas: é iniciado com a precipitação de parafinas pesadas, presentes no óleo, por perda da solubilidade na fase líquida. Depois de precipitadas, as parafinas podem se aglomerar e se prender às paredes do poço, onde mais parafinas vão se depositando. Com o tempo, pode haver uma obstrução completa do escoamento.
- Bloqueio por deposição de asfaltenos: os asfaltenos são os principais constituintes da fração pesada do petróleo. Devido à configuração molecular deste composto, sob certas condições, os asfaltenos podem vir a formar flóculos, que podem se aglomerar e restringir o escoamento.
- Formação de hidratos: pode ocorrer quando existe contato entre certos gases ou condensados e água, sob certas condições de temperatura e de pressão. Do contato entre estas duas fases, pequenos cristais de água, com moléculas de gás presas em seu interior, podem se formar. Estes cristais em formação se juntam uns aos outros, formando cristais maiores, que podem vir a obstruir a tubulação (os chamados *plugs* de hidrato, como ilustra a Figura 3).

O que motiva este trabalho é o terceiro problema acima. Enquanto os dois primeiros casos geralmente levam meses para ocorrer, dadas as certas condições, a formação de hidratos acontece numa escala de horas ou poucos dias. Além disso, uma vez formado, os métodos existentes para remoção de *plugs* de hidratos são difíceis, demorados e perigosos (uma boa descrição destes métodos está presente no Capítulo 4 de Sloan et al. (2011)). Com a exploração



Figura 3: Obstrução (plug) formada por hidrato em tubulação.

Fonte: Site da Colorado School of Mines, conforme presente nas referências

de petróleo avançando para lâminas d'água mais profundas no Brasil, há um consequente favorecimento das condições de formação de hidratos, ou seja, baixas temperaturas e altas pressões. Em especial, as condições termodinâmicas do fluido no caminho entre a árvore do poço até o riser (conforme Figura 2) são perigosas. Nesta região, a temperatura externa à tubulação fica em torno de 4°C e a pressão sobre o escoamento na ordem de 100 bar. Estas condições, como será visto a seguir, podem se situar dentro da região de formação de hidratos.

1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Alguns problemas como obstrução parcial da tubulação, aumento de viscosidade e perda de eficiência são característicos da formação e deposição de hidratos nas etapas de perfuração e produção. Em países do hemisfério norte, onde a formação de hidratos é comum, grande parte do custo de extração do petróleo é gasto com técnicas de inibição de hidratos. A inibição termodinâmica consiste na injeção de substâncias químicas no escoamento que dificultam a formação de hidratos.

Os hidratos se formam tipicamente entre 0 a 20°C e 1 a 50 MPa, na interface entre a água e o gás ou condensado de gás. Assim como o fenômeno de condensação de um líquido, no caso dos hidratos, existem algumas condições termodinâmicas de temperatura e pressão onde a água sofre uma transição de fase do líquido para o hidrato. Mais precisamente, é possível indicar, para cada temperatura, uma pressão correspondente tal que, abaixo dela, o hidrato não se forma e, acima, o hidrato se forma. O conjunto de pontos (T, P) (onde T é o valor da

temperatura e P o da pressão) com esta característica forma uma curva no plano com eixos dado pelos valores de temperatura e pressão. Essa curva representa as condições termodinâmicas onde existe o equilíbrio entre a fase hidrato e as fases água e gás. A Figura 4 mostra, no plano (T, P) , algumas curvas de equilíbrio (que dependem do teor de inibição) e um exemplo de trajeto seguido pelo fluido do reservatório, indo do poço até a plataforma. Esta figura faz parte de um estudo de caso realizado por Notz (1994).

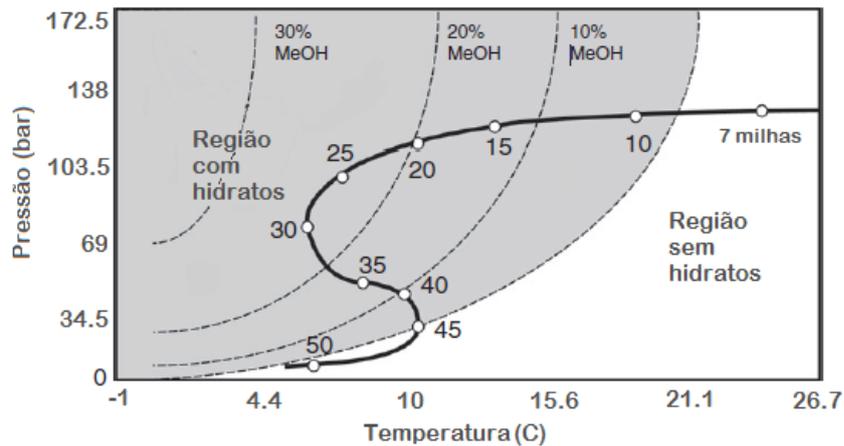


Figura 4: Curvas de equilíbrio e do trajeto de uma linha de produção no plano Pressão-Temperatura

Fonte: Adaptado de (SLOAN et al., 2011).

Os pontos marcados representam as distâncias (medidas pelo comprimento da linha de produção) até a cabeça do poço, onde é injetado (se necessário, como neste caso) o inibidor metanol. O decréscimo de temperatura é devido à transferência de calor da linha com as regiões do fundo do oceano, com temperatura em torno de 4°C . Conforme a linha ascende até a plataforma, as temperaturas aumentam e a pressão diminui. É possível ver que, neste caso, é preciso uma quantidade superior a 20% em peso de metanol para que não haja risco de formação de hidrato. Também é possível ver que, embora no fundo do poço as pressões sejam bastante elevadas, as temperaturas também o são (devido a energia térmica das camadas mais inferiores da litosfera). Uma consequência disso é que, de forma geral, os hidratos não oferecem risco de se formarem se o fluido saindo do poço não trocar calor com a água do mar até chegar à plataforma. Por este motivo, é possível trabalhar sem inibidores no escoamento, desde que este seja rápido o suficiente de forma a manter sua temperatura fora da região de hidratos. Por outro lado, paradas na produção, que dão tempo suficiente para que o fluido na tubulação atinja a temperatura do mar, são especialmente perigosas.

Os mecanismos de formação de hidratos nas tubulações dependem do tipo de escoamento multifásico. Dentro do contexto de formação de hidratos, é possível classificar o es-

coamento em quatro tipos: dominado pela água, dominado pelo óleo, dominado pelo gás ou dominado pelo condensado de gás (SLOAN et al., 2011). Esta distinção é importante porque permite que se escolha o melhor tipo de inibidor. No estado atual da arte, as principais formas de inibição são (SLOAN et al., 2011):

- (a) Injeção de inibidores termodinâmicos: são inibidores que aumentam a pressão de formação dos hidratos por reduzirem a atividade da água na fase líquida.
- (b) Injeção de inibidores cinéticos: são inibidores que dificultam a formação do cristal pelo efeito que suas longas moléculas constituintes fazem ao se prenderem em núcleos de cristais, fazendo com que o tempo de crescimento seja muito longo.
- (c) Injeção de antiaglomerantes: são inibidores que reduzem a tensão superficial da água, que se dispersa em pequenas gotas, e não se juntam por ação de capilaridade, levando-nas a se tornarem pequenos cristais de hidratos sem coesão.
- (d) Construção de dispositivos *cold-flow* nos canais de produção. Basicamente, nesse tipo de prevenção, se procura fazer com que os cristais de hidratos se formem rapidamente, na forma de pequenos núcleos totalmente sólidos. Isso impede que haja a coesão entre os pequenos núcleos, por não haver o efeito de capilaridade da água líquida.

Como exemplo de uma escolha adequada, se a fase líquida é dominada pelo óleo, é correto o uso de antiaglomerantes. O mecanismo de inibição permite que hidrato se forme como pequenos cristais secos a partir de gotículas de água dispersas, impedindo a sua aglomeração. Já onde a água é o composto mais presente, é adequado o uso de inibidores termodinâmicos ou cinéticos. Estes últimos (os cinéticos) ainda são pouco usados, pelo fato de oferecerem maiores riscos, porque apenas retardam o tempo de formação do hidrato ao invés de impedi-la. Devido ao baixo custo e boa eficácia dos inibidores termodinâmicos (mesmo com os problemas relativos à contaminação e custos com separação e reaproveitamento), o primeiro método ainda é o mais utilizado. Existe também a possibilidade da combinação de mais de um tipo de inibidor. Por exemplo, eventualmente, pode ser vantajoso optar por uma mistura entre inibidores termodinâmicos e cinéticos, o que manteria uma boa margem de segurança relativas à formação de hidratos e economizaria alguns custos relativos à separação e reaproveitamento.

1.3 OBJETIVOS

Neste trabalho, algumas condições de formação de hidratos foram determinadas experimentalmente. Paralelamente, foram combinados modelos presentes na literatura para prever

as condições de equilíbrio em soluções aquosas com inibidor etanol. Com os dados experimentais foi possível realizar uma validação do modelo. Para que o estudo fosse condizente com a realidade da produção de petróleo, tanto o gás (dióxido de carbono) como um dos principais inibidores (etanol) foram escolhidos para os experimentos.

1.4 JUSTIFICATIVA

Este estudo contribui a uma linha de pesquisa em hidratos que vem sendo desenvolvida na UTFPR, e em particular, pelo NUEM (Núcleo de Escoamento Multifásico), motivada pelos problemas na garantia de escoamento, como descrito anteriormente. A contribuição deste trabalho é tanto prática como teórica. Na parte prática, a importância dos ensaios experimentais é grande, por dois motivos. O primeiro é pela obtenção de dados que possam alimentar e validar o modelo teórico. O segundo, e principal, é pelo desenvolvimento e comprovação de uma metodologia prática de extração de dados de equilíbrio de formação de hidratos com inibidores, o que é bastante interessante aos trabalhos que virão futuramente nessa área.

Na parte teórica, pode-se dizer que a construção e validação do modelo de previsão é importante por uma questão econômica. Devido à alta variedade de situações favoráveis à formação de hidratos em operações que envolvem transporte de fluidos, se torna inviável a realização de ensaios experimentais para todas as condições termodinâmicas e de dosagem de inibidores. Desta forma, para condições genéricas de trabalho, é fundamental o uso de uma ferramenta computacional que prevê as faixas livres e propícias à formação de hidratos.

Parte da motivação desse trabalho vem também da indicação, segundo pesquisas recentes, da alta concentração de dióxido de carbono em poços do pré-sal. Esses poços, por serem mais profundos, são mais suscetíveis à formação de hidratos do que poços em águas rasas.

Adicionalmente, foi escolhido o etanol como inibidor também por dois motivos. O primeiro é devido à disponibilidade de etanol no Brasil produzido a partir da cana de açúcar. O etanol, ao contrário do inibidor mais utilizado em poços fora do Brasil, o metanol, não é tóxico e, portanto, não oferece riscos ambientais tão grandes como o metanol. O segundo motivo é a deficiência de dados experimentais para o sistema água, dióxido de carbono e etanol na literatura de pesquisa em hidratos. Nesse sentido, este trabalho dá uma contribuição experimental nova.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo pretende dar uma revisão bibliográfica da literatura em hidratos, e, em especial, do que é relacionado a hidratos de CO₂. Inicialmente, a constituição físico-química dos principais tipos de hidratos será apresentada. Na segunda parte, será explicado um pouco do histórico do estudo e alguns dos métodos experimentais e teóricos já utilizados na formação de hidratos.

2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS HIDRATOS

Neste trabalho, a palavra “hidrato” é usada para se referir de forma abreviada aos **hidratos clatratos de gás natural**. Como o próprio nome diz, este composto químico é formado por moléculas de água (daí o a terminologia hidrato). A palavra “clatrato” vem do latim *clathratus*, que significa “com barras” ou “reticulado” (SLOAN; KOH, 2007). Dessa maneira, os hidratos clatratos de gás natural são cristais de moléculas de água que formam cavidades em sua estrutura onde moléculas de gás ficam presas (no jargão técnico, ocluídas).

A estrutura cristalina é composta por moléculas de água e pelas ligações entre elas. Estas ligações acontecem por ligações de hidrogênio. Além disso, a organização do reticulado depende da molécula de gás. Genericamente, as cavidades do cristal irão tomar a forma (tamanho) da molécula, de forma que o gás possa manter a estrutura cristalina estável. A quantidade de gás ocluída no cristal não segue uma regra estequiométrica, isto é, a relação entre o número de moléculas de água e o número de moléculas de gás em um hidrato não é constante, dependendo da pressão e da temperatura. Se não houvesse gás ocluído, as ligações de hidrogênio seriam quebradas (pela agitação térmica das moléculas) e o cristal não seria estável. Assim, é o gás quem dá sustentação às cavidades do reticulado (SLOAN et al., 2011).

Existem três principais reticulados que constituem os hidratos, chamados de estruturas sI, sII e sH. O que distingue essas três estruturas é a geometria das cavidades e como elas ocupam o espaço tridimensional. O que elas têm de comum, por outro lado, é que cada molécula de água faz quatro ligações com outras moléculas de água. Isso é necessário porque, desta forma, os

dois hidrogênios de cada molécula de água estão em ligação com dois sítios negativos (cada um formado por um par de elétrons) de duas moléculas de água vizinhas. Da mesma forma, os dois sítios negativos de uma molécula recebem dois hidrogênios de moléculas vizinhas. Este mesmo padrão é presente no gelo (SLOAN; KOH, 2007).

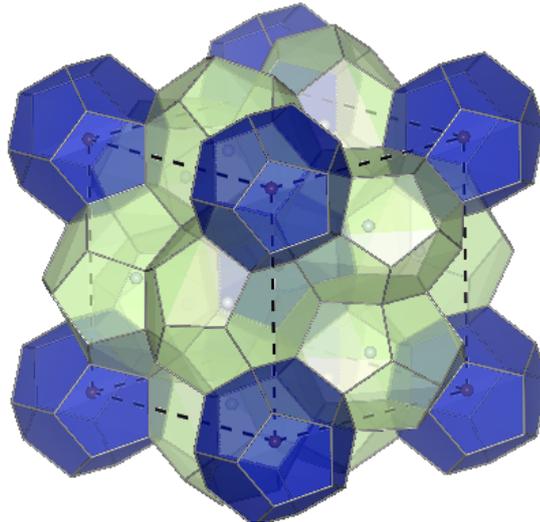


Figura 5: Célula unitária de sI. 5^{12} é mostrada em azul e $5^{12}6^2$ em verde claro

Em um hidrato, a água pode formar cinco cavidades distintas. A combinação de um certo número dessas cavidades forma uma célula unitária - única para cada uma das três estruturas- que, por sua vez, forma o cristal através de sua repetição nos três eixos ortogonais do espaço. A estrutura sI é formada pelas cavidade 5^{12} (ou seja, um sólido composto por 12 pentágonos, conhecido como dodecaedro) e $5^{12}6^2$ (12 pentágonos e 2 hexágonos). Essas cavidades são unidas pelos vértices e pelas arestas, formando a célula unitária de sI, mostrado na Figura 5. A estrutura sI é a forma mais comum de hidrato achado na natureza, porque se forma a partir de moléculas pequenas, como a de metano, etano e dióxido de carbono, que formam a maior parte do gás natural.

A estrutura sII é formada quando, além de metano e etano, houver moléculas maiores como propano e butano. Por isso, é comum que os hidratos formados nas linhas de extração de gás sejam constituídos por partes de sI e partes de sII. A célula unitária de sII é mostrada na Figura 6. Já a estrutura sH, formada de moléculas maiores, como o pentano, é a forma mais rara. Uma representação da célula unitária de sH está presente na Figura 7.

Notar, nas Figuras 5, 6 e 7 a presença de moléculas no interior das cavidades, representando o gás ocluído. O tamanho das moléculas em relação às cavidades não está na escala correta e a intenção é apenas representativa. De maneira geral, o tamanho da cavidade é bem próximo ao da molécula de gás, fazendo com que o gás fique efetivamente preso nas “gaiolas”

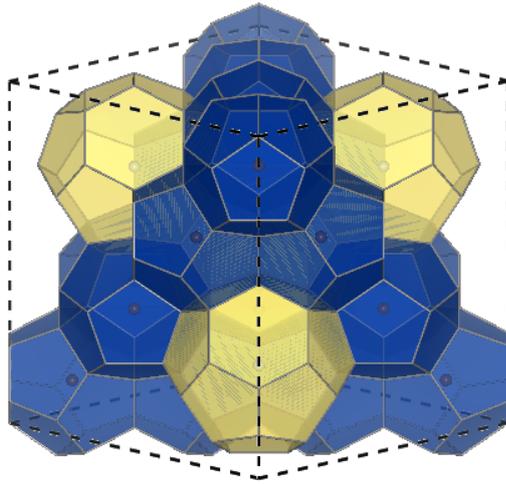


Figura 6: Célula unitária de sII. 5^{12} é mostrada em azul e $5^{12}6^4$ em amarelo claro

do cristal.

Na Figura 8, temos esquematizadas as configurações das três estruturas. Os números nas setas indicam a quantidade que cada cavidade está presente na célula unitária de cada reticulado.

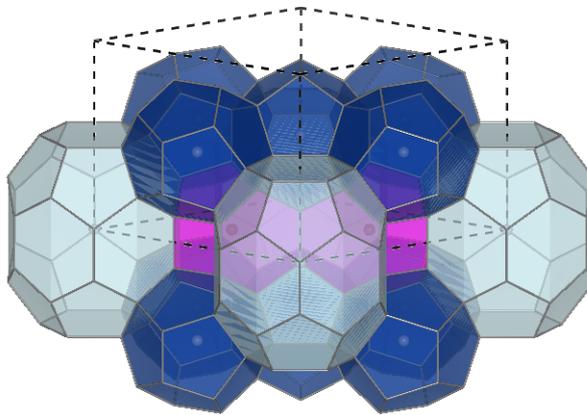


Figura 7: Célula unitária de sH. 5^{12} é mostrada em azul, $5^{12}6^8$ em azul claro e $4^35^66^3$ em rosa

2.2 BREVE HISTÓRICO DE ESTUDOS EXPERIMENTAIS

A primeira fase do estudo de hidratos é voltada à identificação dos compostos que podem formar hidratos. O primeiro relato de uma substância como o hidrato é de Joseph Priestley (1790, citado em Sloan e Koh (2007)). Experimentos realizados por Humphry Davy (1811, como citado em Sloan e Koh (2007)) foram, ao contrário de Priestley, realizados acima do ponto de gelo da água. Nos anos que seguem, houve uma busca por se encontrar gases que pudessem formar hidrato. Villard (1888, citado em Sloan e Koh (2007)) determinou a existência de

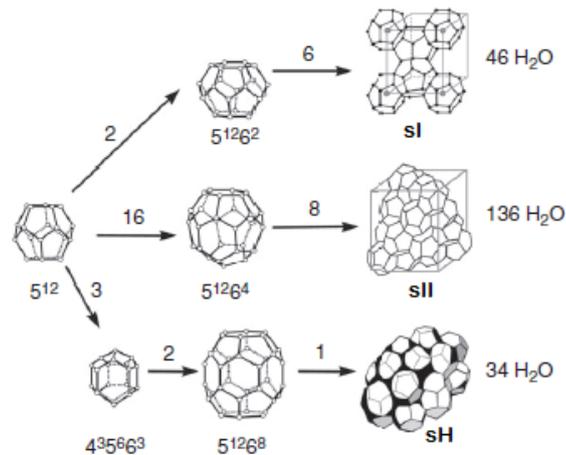


Figura 8: As três estruturas do cristal de hidrato

Fonte: (SLOAN et al., 2011).

hidratos de metano, etano e propano.

O primeiro estudo prático voltado à formação de hidratos foi realizado por Hammerschmidt (1934). Ele notou que hidratos podiam por vezes obstruir a passagem de gás natural em linhas de transporte. Esta descoberta desencadeou uma série de pesquisas nas condições termodinâmicas que propiciam a formação de hidratos. Nesse sentido, Deaton e Frost (1946) levantaram um grande número de dados experimentais (curvas de equilíbrio) para hidratos de gases puros.

Há um bom número de estudos de formação de hidratos para CO₂ puro. Destacam-se, pelo quantidade de dados, os de Deaton e Frost (1946) e Larson (1955). Outros estudos mais recentes são os de Wendland et al. (1999), Robinson e Mehta (1971) e Fan et al. (2000).

Para o inibidor etanol, a principal referência é a de Kobayashi et al. (1951). Nesse estudo, porém, o gás utilizado é o metano. Estudos experimentais de dióxido de carbono e etanol ainda não foram publicados.

No grupo do NUEM - Núcleo de Escoamento Multifásico - da UTFPR se destaca o trabalho experimental desenvolvido por Kakitani (2014). Neste trabalho, a curva de equilíbrio do sistema água e metano foi levantada. A principal diferença de metodologia foi que, assim como na maioria dos estudos citados, o método utilizado foi o isocórico. A Figura 9 mostra como é este procedimento. A partir do ponto A, fora de região de hidratos, o sistema é resfriado até o ponto B, dentro da região. Uma vez no ponto B, a temperatura é mantida constante. Quanto mais longe está o ponto B da curva de equilíbrio, mais rápida é a formação de hidrato. Essa formação é constatada com o caminho conectando o ponto B ao C, onde há uma queda

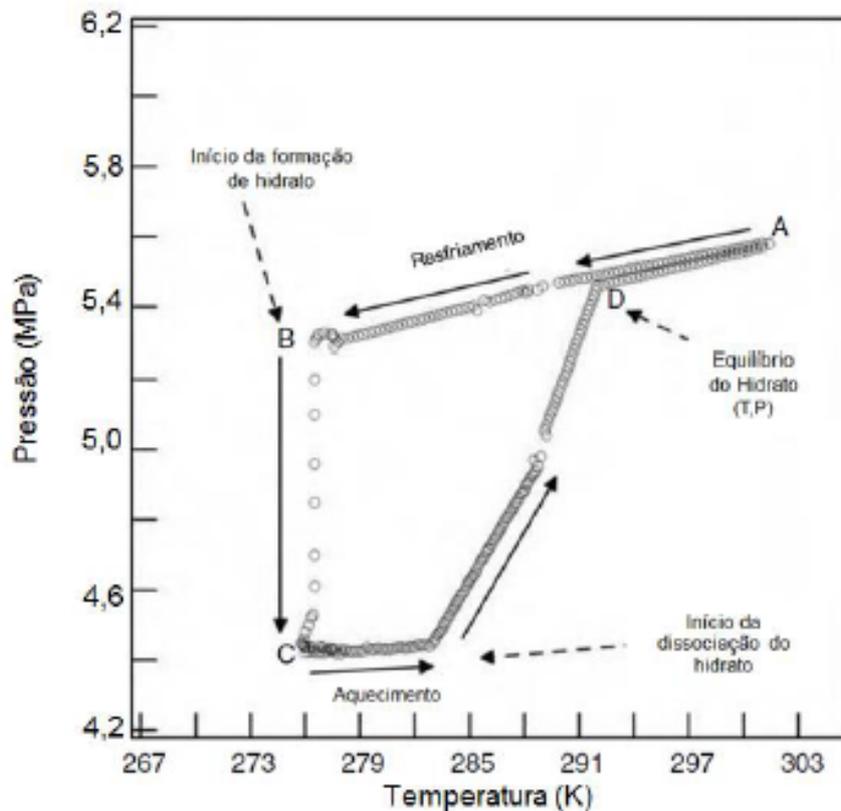


Figura 9: Metodologia isocórica

Fonte: (KAKITANI, 2014)

na pressão devido a oclusão de parte do gás pela fase hidrato. Uma vez que a pressão em C se estabiliza, o sistema é aquecido a uma taxa de $0.1^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, aproximadamente. Depois, esta taxa é reduzida, na tentativa de manter o sistema em equilíbrio durante a dissociação. Este aquecimento lento continua até o ponto D. No ponto D, há uma mudança na inclinação da reta de aumento de temperatura. Isso se deve ao fato de não existir mais gás ocluído no hidrato. Portanto, o ponto D é um ponto de equilíbrio.

Na metodologia empregada no trabalho presente, a temperatura é mantida fixa durante toda a dissociação, e se varia a pressão com o tempo. Mais detalhes do procedimento experimental são apresentados no Capítulo 5.

3 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES

Neste capítulo, serão apresentadas as relações termodinâmicas necessárias para a construção do modelo de equilíbrio. Primeiro, será dada uma introdução aos critérios que definem o equilíbrio termodinâmico em sistemas multifásicos. Posteriormente, serão definidas e trabalhadas algumas das variáveis de uso conveniente em cálculos de equilíbrio. Será apresentada a forma da equação de equilíbrio da água nas fases líquida e hidrato. Os detalhes desta equação, para a qual se usa uma teoria específica no cálculo de cada termo, serão abordados no capítulo seguinte, onde o modelo deste trabalho é apresentado em detalhes.

3.1 DETERMINAÇÃO DO ESTADO TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA

O estado termodinâmico de um sistema pode ser representado por variáveis como pressão, temperatura, energia interna, volume, composição, potencial elétrico, químico, etc. No caso de um fluido homogêneo, é possível especificar o seu estado por diversas variáveis. No estudo de sistemas multifásicos, porém, é conveniente descrever cada fase α por sua temperatura T^α , pressão P^α e composição molar das substâncias $(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_n^\alpha)$, onde o subíndice na composição molar marca cada uma das substâncias que constituem a fase homogênea. Estas variáveis são suficientes para que se especifique o estado de cada fase. De maneira simbólica, qualquer variável termodinâmica intensiva C^α que depende de uma fase pode ser escrita como uma função destes parâmetros:

$$C^\alpha = C^\alpha(T^\alpha, P^\alpha, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_n^\alpha). \quad (1)$$

É intuitivo e correto pensar que um sistema multifásico **em equilíbrio** deva ter a mesma temperatura e pressão em cada fase. No entanto, a igualdade de temperaturas e pressões não é suficiente para que se possa calcular a composição e quantidade de cada fase presente. A condição de menor energia livre de Gibbs é quem determina o equilíbrio.

De acordo com os princípios da termodinâmica clássica (SANDLER, 1999), um sistema fechado à pressão e temperatura fixas irá procurar minimizar sua energia livre de Gibbs

e, quando esse valor é atingido, o sistema entra em equilíbrio. Em um sistema composto por F fases e n substâncias não-reativas, se G^α é o valor da energia livre de Gibbs da fase α , pode-se escrever

$$G^\alpha = \sum_{i=1}^n n_i^\alpha \mu_i^\alpha, \quad (2)$$

onde μ_i^α é a energia livre de Gibbs molar da substância i na fase α (mais conhecido como **potencial químico**) e, analogamente, n_i^α para o número de mols. Tomando-se o diferencial da equação (2), tem-se que

$$dG^\alpha = \sum_{i=1}^n n_i^\alpha d\mu_i^\alpha + \sum_{i=1}^n dn_i^\alpha \mu_i^\alpha. \quad (3)$$

É possível mostrar que cada diferencial nos termos da primeira soma no lado direito de (3) vale

$$d\mu_i^\alpha = -S_i^\alpha dT + V_i^\alpha dP, \quad (4)$$

onde S_i^α e V_i^α são a entropia e o volume parcial molar da substância i na fase α . Esta relação é mais conhecida como *relação de Gibbs-Duhem* e será explorada neste trabalho. Ela é importante aqui porque mostra que, se a temperatura e a pressão são mantidas constantes, a primeira soma do lado direito de (3) vale zero. Usando este fato e o de que a energia livre total

$$G = \sum_{\alpha=1}^F G^\alpha \quad (5)$$

deve ser um mínimo, obtém-se que

$$\sum_{\alpha=1}^F \sum_{j=1}^n \mu_j^\alpha dn_j^\alpha = 0. \quad (6)$$

Para cada i , os diferenciais dn_i^α são arbitrários, a não ser pela restrição de que a sua soma seja zero (pela conservação do número de mols da substância i). Tomando, por exemplo, uma transição de dn_i mols da fase α para a fase β (nas outras fases não existindo, por conveniência, variação da substância i), a equação (6) mostra que

$$\mu_i^\alpha (-dn_i) + \mu_i^\beta dn_i = 0. \quad (7)$$

E, portanto, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Pode-se repetir o argumento com quaisquer outras fases (além de α e β) e qualquer outra substância (diferente de i), e assim concluir que o potencial químico de uma dada substância é igual em todas as fases.

3.2 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: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ para quaisquer fases α e β e substância i .

Em alguns casos, se torna mais conveniente, ao invés do potencial químico, se trabalhar com a fugacidade de uma substância. Estas duas grandezas estão relacionadas por

$$\mu_i^\alpha = \Gamma_i(T^\alpha) + RT^\alpha \ln(f_i^\alpha), \quad (8)$$

onde $\Gamma_i(T)$ é uma função dependente apenas da temperatura, e que varia com a substância (mas não com a fase), e f_i^α é a fugacidade da substância i na fase α . A noção de fugacidade é talvez mais intuitiva que a noção de potencial químico. Pode-se pensar na fugacidade como um espécie de “pressão” química corrigida. De fato, a fugacidade tem as mesmas unidades que pressão, e uma substância qualquer se transfere de uma fase com maior para uma fase com menor fugacidade, até que elas se igualem no equilíbrio. Isto pode ser demonstrado igualando-se os lados direitos da Equação (8) para duas fases, seguindo os critérios de equilíbrio expostos anteriormente:

$$\Gamma_i(T^\alpha) + RT^\alpha \ln(f_i^\alpha) = \Gamma_i(T^\beta) + RT^\beta \ln(f_i^\beta). \quad (9)$$

Cancelando os termos $\Gamma_i(T)$ e simplificando, chega-se a

$$f_i^\alpha = f_i^\beta. \quad (10)$$

Este é o critério que será usado mais adiante nas rotinas de cálculo Flash.

3.3 COEFICIENTES DE FUGACIDADE E ATIVIDADE

A definição de fugacidade é motivada pela forma como o potencial químico de um gás ideal varia com a pressão. É possível mostrar que, para um gás ideal, pode-se escrever o potencial químico como

$$\mu = \Gamma(T) + RT \ln(P). \quad (11)$$

Ou seja, em um gás ideal puro, o valor da fugacidade é igual ao da pressão. Já para uma fase de gás ideal, composta por gases ideais de diferentes substâncias, a pressão deve ser substituída pela pressão parcial do gás na mistura (SANDLER, 1999):

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(x_i P), \quad (12)$$

onde x_i é a fração molar do componente i na mistura. Desta forma, pode-se definir um **coeficiente de fugacidade** para uma fase qualquer, que mede o quão diferente é a fugacidade de uma substância na fase se comparada a ela num estado de mistura de gases ideais, às mesmas temperatura e pressão. Este coeficiente ϕ_i^α é definido como

$$\phi_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{x_i P}, \quad (13)$$

de forma que, no caso ideal, $\phi_i^\alpha = 1$. Seguindo o critério de equilíbrio de fases de acordo com a fugacidade, a Equação (10), tem-se:

$$\phi_i^\alpha x_i^\alpha P = \phi_i^\beta x_i^\beta P, \quad (14)$$

ou

$$K_i^{\alpha\beta} := \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\phi_i^\beta}{\phi_i^\alpha}. \quad (15)$$

Esta equação mostra que a razão entre as frações molares nas fases α e β é igual à razão entre os coeficientes de fugacidades nas fases β e α . Esta razão também é chamada de constante de equilíbrio entre as fases α e β , representada pelo símbolo $K_i^{\alpha\beta}$. A Equação (15) acima também mostra que, conhecendo-se os coeficientes de fugacidade de cada fase, é possível calcular a composição de cada fase. Para esse caso, o procedimento de cálculo - tanto do coeficiente de fugacidade, como das composições - será mostrado mais adiante.

Um outro resultado que vale a pena ser mostrado é que as variações na fugacidade de uma substância estão relacionadas diretamente a variações no potencial químico. Tomando a Equação (8) para duas fases, não necessariamente em equilíbrio, mas a mesma temperatura, e subtraindo os membros direito e esquerdo, temos

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} \right) \quad (16)$$

$$\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} = \exp \left(\frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{RT} \right). \quad (17)$$

Introduzindo, artificialmente, um terceiro potencial químico μ_i^0 na Equação (18), tem-se que:

$$\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} = \exp\left(\frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^0 - (\mu_i^\beta - \mu_i^0)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^{\alpha-0} - \Delta\mu_i^{\beta-0}}{RT}\right). \quad (18)$$

onde $\Delta\mu_i^{\alpha-0}$ e $\Delta\mu_i^{\beta-0}$ são as diferenças no potencial químico a partir do estado de referência 0 até as fases α e β . A introdução deste estado de referência será necessária na descrição do potencial químico da água na fase hidrato.

Outra variável de uso conveniente em sistemas multifásicos é a **atividade**, a_i^α , de uma substância. Ela é definida como

$$a_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{f_i}. \quad (19)$$

Nesta equação, f_i se refere à fugacidade da substância i num estado puro, a mesma pressão e temperatura do seu estado na fase α . Substituindo a Equação (13) para ambas as fugacidades no lado direito da Equação (19) anterior, fica-se com

$$a_i^\alpha = \frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{\phi_i}. \quad (20)$$

A definição da atividade de uma substância numa fase é interessante especialmente para fases onde há concentração maior de uma substância em relação as demais. Nesse caso, é possível escrever a variação do potencial químico da substância em maior quantidade conforme as demais substâncias são adicionadas, formando uma mistura. Para isso, basta que se substitua a definição da atividade, Equação (19), na definição da fugacidade, Equação (8), para as fases α e pura:

$$\mu_i^\alpha = \Gamma_i(T) + RT \ln(a_i^\alpha f_i) \quad (21)$$

e

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i). \quad (22)$$

Portanto

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln(a_i^\alpha). \quad (23)$$

A relação anterior será usada no cálculo da ação dos inibidores sobre a solução líquida de água. Também é conveniente reescrever a diferença de potencial químico da Equação (23) em termos dos coeficientes de fugacidade. Tomando a Equação (20) anterior, e substituindo, tem-se

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln\left(\frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{\phi_i}\right). \quad (24)$$

3.4 VARIAÇÕES NO POTENCIAL QUÍMICO

No modelo implementado neste trabalho, existe o equilíbrio entre 3 fases: gás, líquido e hidrato. Seguindo o critério de equilíbrio, é necessário que o potencial químico da água na fase líquida seja igual ao potencial químico da água no hidrato. Para obter esses potenciais químicos (que dependem da temperatura e da pressão), parte-se de um estado comum da água (em uma pressão P_0 e temperatura T_0) e percorre-se dois caminhos diferentes (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972), usando-se uma pequena variação da relação de Gibbs-Duhem (Equação (4)) para uma substância pura, mostrada conforme a equação a seguir (SANDLER, 1999):

$$d\left(\frac{\mu_i(T, P)}{RT}\right) = -\frac{H_i(T, P)}{RT^2}dT + \frac{V_i(T, P)}{RT}dP. \quad (25)$$

Ou, integrando,

$$\frac{\mu_i(T, P)}{RT} - \frac{\mu_i(T_0, P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_i}{RT^2}dT + \int_{P_0}^P \frac{V_i}{RT}dP \quad (26)$$

As integrais em T e P são integrais ao longo de um caminho conectando o ponto (T_0, P_0) ao ponto (T, P) no plano. O caminho em si não altera o resultado da integral, uma vez que o lado esquerdo da Equação (26) é uma variável de estado.

O procedimento do cálculo do potencial químico da água em ambas as fases é feito pelos passos descritos a seguir. Primeiro, em um estado de referência, fixado em $P_0 = 0$ bar e $T_0 = 273.15$ K, é definido uma fase da água hipotética β , definida como o cristal do hidrato completamente vazio. O potencial químico deste estado hipotético é diferente do potencial químico da água pura a mesma pressão e temperatura por uma constante $\Delta\mu_0$, isto é,

$$\frac{\mu_W^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \frac{\mu_W^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0}. \quad (27)$$

Depois, é acrescentado a variação de potencial químico da água pura e da fase β conforme se varia a pressão e temperatura, fazendo uso da Equação (26):

$$\frac{\mu_W^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^L(T_0, P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_W^L}{RT^2}dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^L}{RT}dP. \quad (28)$$

$$\frac{\mu_W^\beta(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_W^\beta}{RT^2}dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^\beta}{RT}dP. \quad (29)$$

Subtraindo as equações anteriores, e usando a Equação (27), tem-se:

$$\frac{\mu_W^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_W^L - H_W^\beta}{RT^2}dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^L - V_W^\beta}{RT}dP. \quad (30)$$

A diferença entre entalpias molares $H_W^L - H_W^\beta$ pode ser escrita como

$$H_W^L(T, P) - H_W^\beta(T, P) = \Delta H_W^{L-\beta}(T, P). \quad (31)$$

O termo $\Delta H_W^{L-\beta}$ em geral depende da temperatura e da pressão. Este termo será discutido com mais detalhes no capítulo seguinte. Escrevendo a outra diferença $V_W^L - V_W^\beta$ como $\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)$, temos

$$\frac{\mu_W^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T, P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP. \quad (32)$$

A diferença no lado esquerdo da equação anterior ainda não representa a diferença de potencial químico entre a água pura e o hidrato. Para isso, é preciso que se some a variação que a fase β sofre como resultado da oclusão de moléculas de gás. Representaremos este valor por $\Delta\mu_W^{H-\beta}$, de forma que

$$\frac{\mu_W^H(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T, P)}{RT}, \quad (33)$$

de forma que H representa a fase hidrato (cristal de água + moléculas de gás). A forma como $\Delta\mu_W^{H-\beta}$ se comporta com o tipo de gás, e com a pressão e temperatura será mostrada no capítulo seguinte. Substituindo a Equação (33) na Equação (32), tem-se:

$$\frac{\mu_W^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T, P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT}. \quad (34)$$

O último passo é a consideração da variação do potencial químico da água pelo efeito de inibidores e de gás dissolvido. Com isto, a água passa de uma fase pura L para uma mistura α . A variação de potencial químico é calculada conforme a definição da atividade, Equação (23):

$$\frac{\Delta\mu_W^{\alpha-L}}{RT} = \frac{\mu_W^\alpha}{RT} - \frac{\mu_W^L}{RT} = \ln(a_W^\alpha). \quad (35)$$

Substituindo esta última equação na Equação (34), temos a equação que determina a diferença de potencial químico entre a água e o hidrato em uma temperatura T , pressão P qualquer:

$$\frac{\mu_W^\alpha(T, P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T, P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} + \ln(a_W^\alpha). \quad (36)$$

Esta equação é exatamente a equação que será usada como critério de verificação da existência de hidrato numa dada temperatura e pressão. Isto pode ser visto da seguinte forma. Se o lado direito da equação (dependente do ponto (T, P)) vale zero, então o potencial químico da água na fase α é igual ao seu potencial químico na fase H . Pelo critério de equilíbrio de fases, neste

ponto, o hidrato coexiste com a água líquida. Assim, devemos ter

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP + \ln(a_W^\alpha). \quad (37)$$

Esta equação será usada no modelo apresentado em detalhes no Capítulo 4 seguinte.

3.5 GRAUS DE LIBERDADE

Um resultado importante no estudo de sistemas multifásicos em equilíbrio é a **regra das fases de Gibbs** (SMITH et al., 2004). Esta regra diz que se um sistema possui F fases constituídas por n substâncias, o número de graus de liberdade \wp , ou seja, o número de variáveis necessárias conhecidas para que se especifique o estado intensivo das fases do sistema é dado por

$$\wp = n + 2 - F. \quad (38)$$

Este resultado é bastante importante no caso de equilíbrio de hidratos porque mostra que no equilíbrio trifásico constituído por hidrato, líquido e vapor, o número de graus de liberdade é $\wp = n - 1$. Assim, se o sistema não possui inibidores ($n = 2$), o número de graus de liberdade é apenas um, de forma que a especificação da temperatura de equilíbrio corresponde a um único valor de pressão, ou vice-versa. No caso de um sistema com um inibidor ($n = 3$), o número de graus de liberdade é 2, o que faz com que seja necessário a especificação de duas variáveis, ou seja, para cada temperatura, existe uma faixa de pressões onde existe hidrato em equilíbrio com o líquido e o vapor.

Para os sistemas com 3 ou mais substâncias, é mais interessante se considerar o **teorema de Duhem** (SMITH et al., 2004). Este teorema diz que, especificadas as quantidades em mols de cada uma das n substâncias, basta que duas variáveis adicionais sejam especificadas para que se conheça completamente o estado intensivo e extensivo de um sistema fechado, isto é, o número de fases, as composições e quantidades absolutas de cada fase. Esses dois graus de liberdade são, por motivos práticos, escolhidos como a temperatura e a pressão de um sistema. O cálculo do estado de um sistema a partir destas informações (temperatura, pressão e quantidade de mols de cada substância) é chamado de **cálculo Flash**. Esquemáticamente, as entradas e saídas do cálculo Flash estão representadas na figura 10 a seguir.

No cálculo realizado neste trabalho, a pressão ou temperatura juntamente com a quantidade absoluta dos componentes são os dados de entrada. O resultado do cálculo é a outra variável (pressão ou temperatura) não especificada, onde ocorre o início da formação do hidrato. Em outras palavras, para pressões acima, ou temperaturas abaixo, deste ponto, a fase

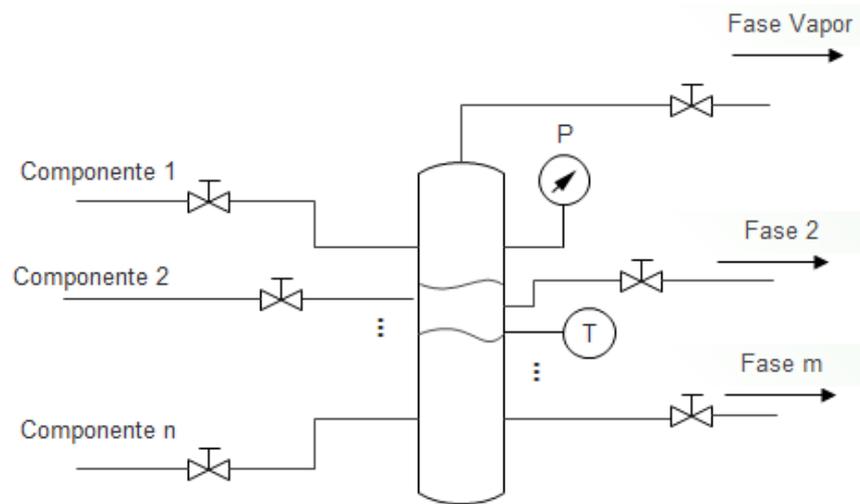


Figura 10: Esquema do cálculo Flash, mostrando entradas (componentes) e saídas (fases) do procedimento

hidrato cresce e possui massa finita.

4 MODELAGEM NUMÉRICA

Este capítulo está dividido em três seções. A primeira apresenta as equações de estado usadas para cálculo das fases gasosa e líquida. A segunda apresenta a teoria de Van der Waals e Platteuw, que serve basicamente para calcular a variação do potencial químico da água conforme gás é ocluído no cristal de hidrato. Por último, a terceira seção apresenta a rotina de cálculos completa do modelo, o que inclui as equações, os parâmetros usados e a sequência com que é realizado o cálculo.

4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO

As equações de estado (ou relações P-V-T) são equações que relacionam a pressão, o volume molar e a temperatura de um fluido. Através delas, é possível derivar expressões para outras variáveis termodinâmicas. Neste trabalho, a principal utilidade das equações de estado é no cálculo da fugacidade das fases gasosa e líquida.

4.1.1 SOAVE-REDLICH-KWONG

A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (ou SRK) (SMITH et al., 2004) pode ser escrita da seguinte forma

$$P = \frac{RT}{v - B} + \frac{A}{v(v + B)}, \quad (39)$$

onde v é o volume molar, B e A são parâmetros dependente da temperatura, da pressão e do ponto crítico da substância considerada. O parâmetro B é dado por

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (40)$$

com

$$b = 0.08664R \frac{T_c}{P_c}. \quad (41)$$

Já o parâmetro A é dado por

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad (42)$$

onde

$$a(T) = 0.42748 \frac{RT_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (43)$$

com

$$\alpha(T) = \left(1 + m_1 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right)^2 \quad (44)$$

$$m_1 = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2, \quad (45)$$

sendo ω uma constante (chamada de fator acêntrico) que depende também apenas da substância. Os parâmetros T_c , P_c e ω do dióxido de carbono, água e etanol, usados no modelo deste trabalho, estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de parâmetros da equação SRK

Substância	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω
Dióxido de carbono	304.25	73.9	0.223
Água	647	221.1	0.344
Etanol	514	63	0.635

Quando há a mistura entre duas ou mais substâncias na equação de estado SRK, é preciso considerar a fração molar de cada constituinte nos parâmetros $a(T)$ e B . Usando o índice i para o valor dos parâmetros puros da substância i , temos:

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (46)$$

e

$$a(T) = \sum_{i,j} \sqrt{a_i a_j} x_i x_j (1 - k_{ij}), \quad (47)$$

onde os valores de k_{ij} , chamados de parâmetros de interação binária, dependem apenas da mistura dos componentes i e j e podem, ou não, depender da temperatura, de acordo com a precisão do modelo desejada. Os valores destes parâmetros estão presentes na Tabela 2, com dados de CO_2 + água e CO_2 + etanol retirados de Tsvintzellis et al. (2011) e de etanol + água em Follegatti-Romero et al. (2012).

Tabela 2: Parâmetros de interação binários

Substância	Água	Dióxido de carbono	Etanol
Água	0	0.1380	-0.1
Dióxido de carbono	0.1380	0	0.1076
Etanol	-0.1	0.1076	0

É sempre mais conveniente, por razões práticas, se trabalhar com a pressão e a temperatura de um fluido. A Equação SRK (39) como está acima necessitaria de uma explicitação do

volume como função da pressão e da temperatura para que outras propriedades fossem calculadas dessa maneira. Para isso, é mais simples definir o fator de compressibilidade e observar que ele obedece uma equação simples. Denotando por Z como o fator de compressibilidade da equação SRK, definido como

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (48)$$

é possível escrever a equação SRK como

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^3)Z - AB = 0. \quad (49)$$

Para (T, P) dados, a Equação (49) possui uma ou três raízes reais. No primeiro caso, a raiz indica o único estado físico possível (gás ou líquido). No segundo caso, a segunda raiz, por ordem de valor, deve ser descartada (SANDLER, 1999). A razão disso é que, enquanto a primeira e a terceira raiz indicam os estados líquido e gasoso, a segunda raiz possui a propriedade de ter o módulo de compressibilidade negativo, o que indicaria um estado físico que nunca é visto na prática.

Usando o fator de compressibilidade, é possível expressar o coeficiente de fugacidade, seguindo a equação SRK, como

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B}(A_i - B_i) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (50)$$

Onde A_i e B_i dependem de cada substância:

$$A_i = \frac{2}{a} \left[\sqrt{a_i} \left(\sum_j x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right) \right] \quad (51)$$

$$B_i = \frac{b_i}{B}. \quad (52)$$

Detalhes adicionais podem ser vistos em (KAKITANI, 2014).

4.1.2 CUBIC PLUS ASSOCIATION

A equação Cubic Plus Association, ou CPA (KONTOGEOORGIS et al., 1996), é uma equação que combina a equação SRK com teorias de associação entre moléculas. Estas associações ocorrem por ligações de hidrogênio. O desenvolvimento da CPA foi motivado para modelar de forma mais precisa os fluidos em que este tipo de fenômeno está presente, como na água e nos alcoóis, e nas misturas entre eles e entre hidrocarbonetos. A teoria de associação que a CPA emprega leva em consideração os **sítios de associação** em uma molécula. Para cada sítio A em uma molécula i é associado uma quantidade X_{A_i} , que representa a fração destes sítios que não

fazem ligação com outras moléculas.

Escreve-se a equação CPA como

$$P = \frac{RT}{v-B} - \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}). \quad (53)$$

Pode-se observar que os primeiros dois termos são idênticos aos da equação SRK. Eles são responsáveis por modelar a parte “física” da CPA, isto é, eles são responsáveis por descrever o fluido como uma coleção de partículas livres e com uma fraca atração entre elas (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010). O terceiro termo, chamado de **parte associativa**, dá conta da atração forte que há entre sítios positivos e negativos entre moléculas vizinhas. A função $g = g(r)$ é a função de distribuição radial entre as partículas. O valor numérico desta função representa a probabilidade de se encontrar uma molécula em um raio r a partir do centro de uma outra, de forma que $\rho g(r)$, onde ρ é a densidade de partículas por unidade de volume, é igual ao número médio de partículas por unidade de volume à uma distância r do centro de uma outra partícula.

4.1.2.1 PARTE ASSOCIATIVA

O fator principal na parte associativa da equação CPA são as frações de sítios não associados, X_{A_i} . O cálculo deles dependem do **esquema de associação** que é adotado no modelo. Este esquema deve ser condizente com a geometria e com a distribuição de carga nas moléculas que fazem parte da fase fluida. O esquema basicamente diz quais são os sítios positivos e negativos em cada molécula e com quais sítios cada um deles pode se associar.

Neste trabalho, o esquema de associação será considerado para o sistema água, dióxido de carbono e etanol. Os modelos de sítios de associação da água e do etanol podem ser vistos na Figura (11) a seguir. Os modelos adotado neste trabalho são o 4C para água e 2B para o etanol. Duas moléculas de dióxido de carbono não se associam entre elas, mas podem se associar com os sítios positivos das moléculas de água e álcool. Os sítios da molécula de CO₂ são sítios positivos, que se ligam aos sítios negativos da água e do etanol. Neste trabalho, a molécula de CO₂ foi considerada como tendo dois deste sítios, seguindo Tsvintzellis et al. (2011).

Uma vez determinado o esquema de associação, o valores X_{A_i} podem ser calculados pelo conjunto de equações implícitas dadas por

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}}. \quad (54)$$

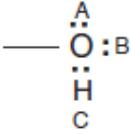
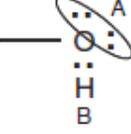
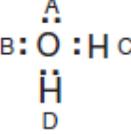
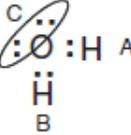
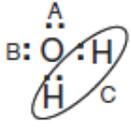
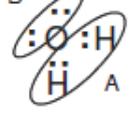
	ESQUEMA	FRAÇÕES DE SÍTIOS
ÁLCOOL		3B $X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		2B $X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
ÁGUA		4C $X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		3B $X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		3B ^a $X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		2B $X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$

Figura 11: Esquemas de associação para água e álcool

Fonte: (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010), com adaptações.

Nestas equações, $\Delta^{A_i B_j}$ está relacionado à energia de associação $\varepsilon^{A_i B_j}$ entre os sítios A_i e B_j por

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j}. \quad (55)$$

Os parâmetros binários $\varepsilon^{A_i B_j}$, b_{ij} e $\beta^{A_i B_j}$ são constantes obtidas a partir do seu ajuste com curvas de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários. Elas estão listadas, para as substâncias consideradas neste trabalho, nas Tabelas na seção Construção do Modelo, neste mesmo capítulo.

A função g é dada pela função distribuição radial do modelo fluido de esferas rígidas (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010):

$$g = \frac{1}{1 - 1.9 \frac{B}{4v}} \quad (56)$$

4.1.2.2 FUGACIDADE

Da mesma forma como na equação SRK, é possível calcular a fugacidade de um fluido pela equação CPA. A derivação destas equações está presente em (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007).

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\partial A^{SRK}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial A^{assoc}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \ln Z. \quad (57)$$

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 de mols total. Os termos da equação SRK podem ser calculados como:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{A^{SRK}}{RT} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = F_n + F_B B_i + F_D D_i \quad (58)$$

com

$$F_n = -\ln \left(1 - \frac{B}{V} \right) \quad (59)$$

$$F_B = -ng_B - \frac{D(T)}{T} f_B \quad (60)$$

sendo

$$\begin{aligned} g_B &= -\frac{1}{V-B} \\ f_B &= -\frac{f+Vf_V}{B} \\ f_V &= -\frac{1}{RV(V+B)} \\ D(T) &= \sum_{i,j} n_i n_j a_{ij} \end{aligned} \quad (61)$$

e

$$F_D = -\frac{\ln(1+B/V)}{RTB}. \quad (62)$$

Os parâmetros individuais B_i e D_i são dados por

$$B_i = \frac{2 \sum_j n_j b_{ij} - B}{n} \quad (63)$$

e

$$D_i = 2 \sum_j n_j a_{ij}. \quad (64)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{A^{assoc.}}{RT} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \frac{\partial \ln g}{\partial n_i}, \quad (65)$$

onde as derivadas de $\ln(g)$ são

$$\frac{\partial \ln g}{\partial n_i} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial B} B_i \quad (66)$$

e

$$\frac{\partial g}{\partial B} = 0.475V \left(\frac{1}{V - 0.475B} \right)^2. \quad (67)$$

4.2 TEORIA DE VAN DER WAALS-PLATTEUW

A teoria de van der Waals-Platteuw (vdWP) foi desenvolvida originalmente em (WAALS; PLATTEUW, 1959) como uma aplicação de princípios da mecânica estatística no cálculo de equilíbrio dos hidratos. Esta teoria é útil porque permite o cálculo da variação de potencial químico dada pela Equação (31) em função das variáveis pressão, temperatura e fugacidade dos componentes da fase gasosa.

Na teoria vdWP, o hidrato é idealizado como um conjunto de cavidades formadas por moléculas de água. Estas cavidades não se deformam conforme há a oclusão de uma molécula de gás. Além disso, a interação entre uma molécula de gás e as moléculas de água só ocorre entre a molécula ocluída e as moléculas da cavidade correspondente. A molécula de gás também não interage com outras moléculas de gás em cavidades vizinhas.

Aplicando alguns dos métodos da mecânica estatística (SLOAN; KOH, 2007), o resultado destas idealizações é o de que 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

$$\Delta\mu_W^{H-\beta} = RT \sum_k v_k \ln(1 - \sum_i \theta_{ik}). \quad (68)$$

Nesta equação, 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 θ_{ik} é a probabilidade de uma molécula do gás i ser ocluída por uma cavidade do tipo k . Esta probabilidade pode ser escrita como

$$\theta_{ik} = \frac{C_{ik} f_i^V}{1 + \sum_i C_{ik} f_i^V}. \quad (69)$$

Na Equação (69), f_i^V é a fugacidade do gás i na fase vapor. Está implícito, na derivação da Equação (69) que esta fugacidade é igual à fugacidade do gás na fase hidrato. Além disso, C_{ik} é a chamada constante de Langmuir. Esta terminologia é devida a uma analogia com a teoria de adsorção de gás por uma superfície sólida. Neste trabalho, a constante de Langmuir referente

à cavidade k e gás i é dada por

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_k - a_i} \exp(-w_{ik}(r)/kT) r^2 dr. \quad (70)$$

Aqui, 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 em uma cavidade k . Existe aqui a suposição de que a energia de interação depende apenas da distância r do centro da cavidade até o centro da molécula de gás. Naturalmente, podem existir mais parâmetros que descrevem melhor a energia de interação, como, por exemplo, os ângulos da orientação da molécula de gás, que tornariam mais complexos os cálculos de equilíbrio. A dependência do potencial apenas em r , embora não esteja correta fisicamente, leva a resultados satisfatórios e por isso é adotada aqui.

O potencial $w_{ik}(r)$ é escolhido, seguindo (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972), como o de Kihara:

$$w_{ik}(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_k^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a_i}{R_k} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_k^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a_i}{R_k} \delta^5 \right) \right], \quad (71)$$

onde z é o número de moléculas de água por célula unitária e

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} \right]. \quad (72)$$

Os três parâmetros ε , σ e a requeridos para as constantes de Langmuir são ajustados para reproduzirem curvas de equilíbrio de hidrato. No presente trabalho, aproveitando-se de estudos anteriores, os parâmetros são tomados da literatura, e seus valores (retirados de (CHAPOY et al., 2012)) estão indicados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3: Parâmetros de Kihara

Gás	a [Angstrom]	σ [Angstrom]	ε/k
Dióxido de carbono	0.7530	2.904	171.97

4.3 POTENCIAL QUÍMICO DA ÁGUA

Como foi visto no capítulo anterior, a forma da equação de igualdade entre o potencial químico da água entre a fase líquida α e a fase hidrato H é

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP + \ln(a_W^\alpha). \quad (37)$$

Como mostrado na seção anterior, é possível usar a teoria vdWP para o lado esquerdo da Equação (37). Para os termos do lado direito, são feitas algumas simplificações. Como já men-

cionado no Capítulo 3, o caminho percorrido nas integrais nesta equação não altera a soma de seus valores. Por conveniência, adota-se o caminho que vai de (T_0, P_0) a (T_0, P) - sem variação de temperatura - e depois de (T_0, P) a (T, P) - sem variação de pressão (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972).

O cálculo dessas integrais é feito com base em algumas simplificações. Primeiro, separa-se o integrando na primeira integral de (37) conforme

$$\Delta H_W^{L-\beta}(T, P) = \Delta H(T_0, P_0) + \Delta H(T, P). \quad (74)$$

O primeiro termo é uma constante, 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 como

$$\Delta H(T, P) = \int_{T_0}^T \Delta C_P(T', P) dT'. \quad (75)$$

Seguindo conforme proposto originalmente em (MUNK et al., 1988), a diferença entre calores específicos das fases L e β pode ser simplificado como

$$\Delta C_P(T, P) = \Delta C_{P0} + \Delta C_P(T - T_0), \quad (76)$$

onde ΔC_{P0} e ΔC_P são duas constantes, dados por (CHAPOY et al., 2012)

$$\Delta C_P(T, P) = -37.32 + 0.179(T - T_0), \quad (77)$$

Tanto as fases líquida pura e β da água são, para fins práticos, incompressíveis (SLOAN; KOH, 2007). Assim, a integral sobre a pressão na Equação (37) pode ser reescrita como

$$\int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP = \frac{\Delta V_{W0}^{L-\beta}}{RT} (P - P_0) \quad (78)$$

A constante $\Delta V_{W0}^{L-\beta}$, que é igual a diferença entre volumes molares das fase líquida pura e β (em qualquer pressão), está presente na Tabela 4, cujos dados foram tirados de Chapoy et al. (2012).

Tabela 4: Parâmetros do estado de referência		
$\Delta\mu_0$ [J/mol]	ΔH_0 [J/mol]	ΔV_0 [m ³ /mol]
1263	4620	4.6 E-3

4.4 CONSTRUÇÃO DO MODELO

O procedimento de cálculo elaborado neste trabalho consiste no seguinte. São informados, como dados de entrada, o número de mols absoluto dos componentes (água, dióxido de carbono e etanol) e a temperatura. O algoritmo então procede para achar a pressão na qual há equilíbrio entre as fases líquida, gasosa e de hidrato. Tal cálculo é similar ao chamado cálculo Flash, como explicado anteriormente. A pressão encontrada pelo algoritmo corresponde à pressão na qual a formação de hidrato se torna iminente, ou seja, a pressão na qual qualquer pressão superior faz com que haja uma massa de hidrato finita no sistema em equilíbrio.

O algoritmo de cálculo é melhor representado por meio do fluxograma presente na Figura (12) a seguir. Nele, estão enumeradas as etapas (1) até (12). A seguir, serão descritos os cálculos realizados em cada uma das etapas.

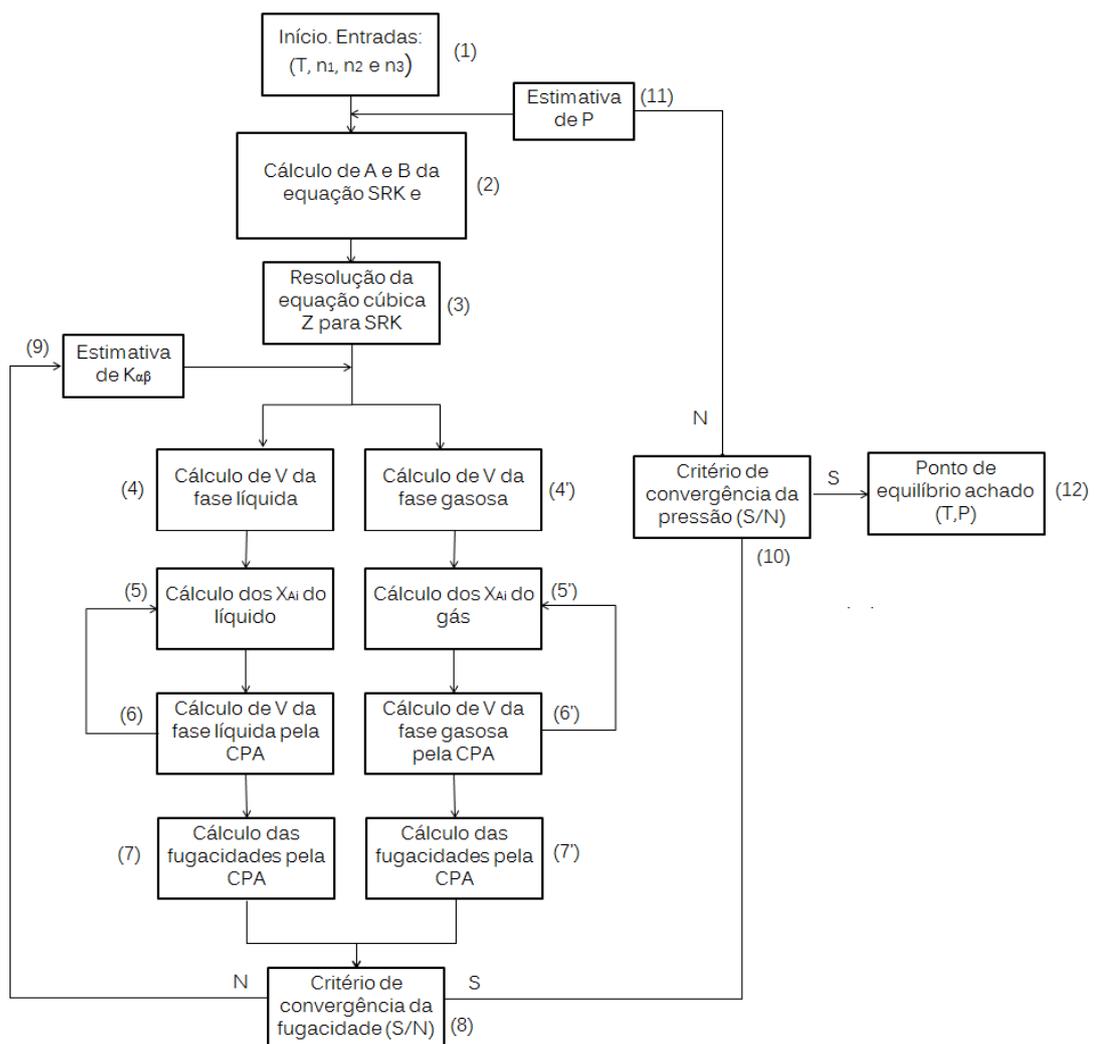


Figura 12: Fluxograma de cálculo para o sistema água, etanol e dióxido de carbono

No início, em (1), o programa lê como entrada a temperatura e o número de mols total de cada uma dos três componentes. Os índices $i = 1, 2, 3$ se referem, respectivamente à água, ao dióxido de carbono e ao etanol. Depois de receber estas informações, é dado como entrada uma estimativa da pressão. Esta pressão, na primeira repetição do programa, é uma pressão estimada com base em dados experimentais. Em (2), é feito o cálculo dos coeficientes A e B de acordo com as Equações (40) e (42). No bloco (3), a equação cúbica (49) é resolvida. A menor raiz, como já explicado, corresponde à fase líquida e a maior, à fase gasosa. Dessa forma, os cálculos para essas duas fases são feitas em paralelo. As constantes de equilíbrio $K_i^{\alpha\beta}$ definidas como na Equação (15) são introduzidas entre os blocos (3) e (4). Essas constantes permitem que se calcule o número de mols de cada substância em cada fase. A equação que permite isso é a equação de Rachford-Rice (SMITH et al., 2004):

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \lambda(K_i - 1)}. \quad (79)$$

Nesta equação, K_i denota a razão K_i^{VL} , λ é a razão entre o número de mols total na fase vapor dividido pelo número de mols total na fase líquida e z_i é numericamente igual a n_i/n . Fica implícito na forma dessa equação que o número de mols de hidrato é zero, que é exatamente a condição iminente de formação de hidrato que se quer encontrar. Usando a definição de λ , é possível mostrar que

$$z_i = \frac{n_i}{n} = \lambda y_i + (1 - \lambda)x_i, \quad (80)$$

onde denotam-se as frações molares: $y_i = x_i^V$ e $x_i = x_i^L$. Usando-se esta relação (80) e a definição de K_i , fica-se com

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \lambda(K_i - 1)} \quad (81)$$

e também

$$y_i = K_i x_i \quad (82)$$

Nos passos (4) e (4'), é calculado o volume total do líquido e do gás, através da equação

$$V' = \frac{Zn'RT}{P} \quad (83)$$

onde n' é o número total de mols na fase líquida (correspondendo a um volume de líquido) ou gasosa (analogamente). Em (5) e (5') o sistema de equações (55) é resolvido com base no volume calculado no passo anterior. Por razões de clareza, listam-se aqui as equações utilizadas para as frações X_{A_i} .

Sítios A_1 e B_1 ($X_{A_1} = X_{B_1}$) da água, de acordo com o esquema 4C (Figura 11)

$$X_{A_1} = \frac{1}{(1 + \rho(2x_1X_{C_1}\Delta^{A_1C_1} + x_3X_{B_3}\Delta^{A_1B_3}))}. \quad (84)$$

Sítios C_1 e D_1 ($X_{C_1} = X_{D_1}$) (Figura ??)

$$X_{C_1} = \frac{1}{(1 + \rho(2X_{A_1}x_1\Delta^{C_1A_1} + 2X_{A_2}x_2\Delta^{C_1A_2} + x_3X_{A_3}\Delta^{C_1A_3}))}. \quad (85)$$

Sítios A_2 e B_2 do dióxido de carbono ($X_{A_2} = X_{B_2}$)

$$X_{A_2} = \frac{1}{(1 + \rho(2X_{C_1}x_1\Delta^{A_2C_1} + x_3X_{B_3}\Delta^{A_2B_3}))}. \quad (86)$$

Sítios A_3 e B_3 do etanol, de acordo com o esquema 2B (Figura 11)

$$X_{A_3} = \frac{1}{(1 + \rho(2x_1X_{C_1}\Delta^{A_3C_1} + x_3X_{B_3}\Delta^{A_3B_3}))}. \quad (87)$$

$$X_{B_3} = \frac{1}{(1 + \rho(2X_{A_1}x_1\Delta^{B_3A_1} + 2X_{A_2}x_2\Delta^{B_3A_2} + x_3X_{A_3}\Delta^{B_3A_3}))}; \quad (88)$$

Nestas equações, $\rho = n'/V'$ com n' e V' se referindo ao número de mols e ao volume da fase líquida ou vapor. Também temos que

$$\Delta^{A_iB_j} = g(v) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_iB_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij}\beta^{A_iB_j}. \quad (55)$$

Os parâmetros estão listados nas tabelas a seguir. O sistema de 5 equações descritas acima é resolvido por uma ferramenta de resolução já pronta no pacote Matlab, através do comando *fsolve*. A convergência do sistema é atingida quando

$$\frac{\|X_{N+1} - X_N\|}{\|X_N\|} < 10^{-6},$$

ou seja, quando a razão entre o módulo da diferença de duas soluções consecutivas (nova e anterior) é menor que 10^{-6} vezes o valor da solução anterior.

Tabela 5: Parâmetros de energia da CPA

Substância	Água	Dióxido de carbono	Etanol
Água	166.55 E+2	83.28 E+2	190.935 E+2
Dióxido de carbono	83.28 E+2	0	107.66 E+2
Etanol	190.935 E+2	107.66 E+2	215.32 E+2

Voltando ao fluxograma da Figura 12, uma vez calculados os valores de X_{A_i} , um novo

Tabela 6: Parâmetros “β” da CPA

Substância	Água	Dióxido de carbono	Etanol
Água	0.0692	0.0235	0.0235
Dióxido de carbono	0.0911	0	0.0236
Etanol	0.0235	0.0236	0.008

Tabela 7: Parâmetros “b” da CPA

Substância	Água	Dióxido de carbono	Etanol
b [m ³ /mol]	0.0145 E-3	0.0272E-3	0.0491E-3

volume é calculado resolvendo-se a equação CPA

$$P = \frac{RT}{v-B} - \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}), \quad (53)$$

onde a pressão é conhecida. O método utilizado para a solução desta equação é o da secante (ACTON, 1990). De posse do novo volume, novas frações X_{A_i} são calculadas. Este loop conectando os blocos (5) e (6) é interrompido quando

$$\frac{||V_{N+1} - V_N||}{||V_N||} < 10^{-3}.$$

Avançando ao bloco (7) e (7') com os valores de V e X_{A_i} , são calculados os coeficientes de fugacidade dados nas equações (57), (58) e (65). No bloco (8), são calculados os valores de

$$r_i = \frac{f_i^L}{f_i^V}. \quad (91)$$

Estas razões devem valer exatamente 1 no equilíbrio entre a fase líquida e gasosa, como foi mostrado no Capítulo 2. Assim, o critério de convergência é se (SMITH et al., 2004)

$$s = \sum_i \ln^2(r_i) \quad (92)$$

é menor que 10^{-6} , garantindo a igualdade entre as fugacidades. Se este não for o caso, as constantes K_i são atualizadas conforme (SMITH et al., 2004)

$$K_i = r_i K_i \quad (93)$$

e tudo é recalculado a partir do bloco 3, mantendo-se a mesma pressão. Se s , na Equação (92) atingir o critério de convergência, a equação do potencial químico da água é calculada:

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP + \ln(a_W^\alpha). \quad (37)$$

Em geral, esta equação não é satisfeita nos primeiros laços do cálculo. Para isso, é definida a

função $f(P)$ como

$$f(P) = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP + \ln(a_W^\alpha) - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT}. \quad (95)$$

Evidentemente, busca-se a pressão na qual $f(P) = 0$. Assim, a busca da solução pelo método da secante é realizada aqui. Cada vez que uma nova pressão é candidata a solução da (95) pelo método da secante, se calcula todo o equilíbrio líquido-vapor novamente, através do bloco (2). Isso é necessário porque as fugacidades da fase gasosa e a atividade da água a_W^α , que entram em (95), dependem dos resultados do cálculo líquido-vapor.

O termo da atividade foi escrito no Capítulo 2 como

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln \left(\frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{\phi_i} \right). \quad (24)$$

Assim, é necessário que se calcule a fugacidade da água no estado líquido puro. Isso é feito separadamente e da mesma forma que a fugacidade da mistura, mas usando-se $x_2 = x_3 = 0$.

Se dois valores consecutivos de $f(P)$, definida na Equação (95) satisfazem

$$\frac{\|f_{N+1} - f_N\|}{\|f_N\|} < 10^{-3}.$$

então o critério de convergência é atingido e a pressão P é tomada como a pressão de equilíbrio correspondente à temperatura T , concluindo o cálculo.

5 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, são apresentados os passos da execução do trabalho experimental. Primeiro é descrita a bancada de testes do laboratório, seguido pelas etapas da metodologia de extração dos dados pressão-temperatura das curvas de equilíbrio. Depois, apresentam-se os testes experimentais realizados.

5.1 DESCRIÇÃO DA BANCADA

Os testes foram realizados no Laboratório de Ciências Térmicas (LACIT) da UTFPR em uma célula de alta pressão, seguindo uma metodologia diferente da desenvolvida por Kakitani (2014). A Figura 13 mostra esquematicamente os elementos da bancada.

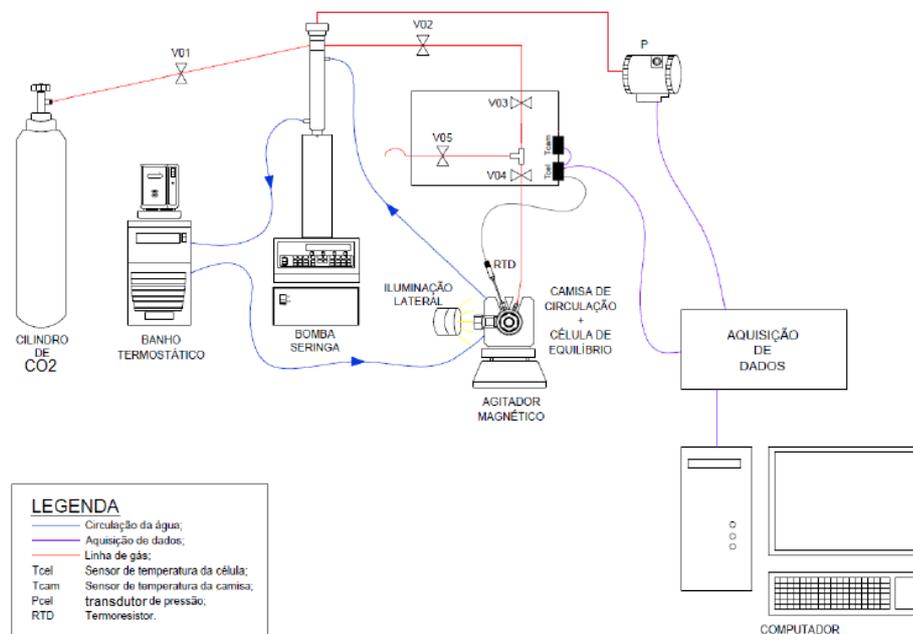


Figura 13: Esquema da bancada do laboratório

Os elementos que formam a bancada são

- O cilindro de gás de dióxido de carbono, mantido a pressão de 56 bar e pureza de

99.995%.

- Uma célula de equilíbrio de fases de pressão, fabricada em aço inoxidável AISI 316, no formato cilíndrico. A célula, operando na posição horizontal, tem diâmetro de 17.2 mm, comprimento 176 mm e volume máximo disponível de 25 cm^3 . A célula possui uma janela de safira, para que o seu conteúdo possa ser visualizado de fora.
- A linha de pressão, conectando o cilindro à célula, de diâmetro 1/8 de polegada e fabricada em aço inoxidável. As válvulas V04 a V05, fornecidas pela Empresa Autoclave Engineers, são do tipo agulha e servem para o controle de entrada e saída de gás da célula.
- O banho termostático, modelo PP15R-40 da Empresa PolyScience, responsável pelo controle da temperatura da célula. O banho troca calor com a célula por meio de uma camisa de circulação, ligada ao banho por meio de mangueiras com isolamento térmico.
- A bomba seringa, modelo 260HP da Empresa Teledyne ISCO. O cilindro de gás alimenta a bomba através da válvula V01, que transfere parte do gás a célula e mantém a pressão controlada. O cilindro da bomba também é ligado à circulação da água para que a temperatura do gás seja uniforme em toda a linha.
- O sistema de aquisição de dados. A temperatura é lida através de um termoresistor Pt100 em contato direto com o interior da célula. A leitura dos dados de temperatura é transmitida ao computador pelo sistema FieldBus. Já os dados de pressão são coletados pelo transdutor de pressão na bomba, calibrado diretamente da fábrica, e então enviados ao computador.

Uma fotografia da bancada está presente na Figura 14. Nesta foto, é possível ver o cilindro, a célula, a linha de pressão e as válvulas.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 METODOLOGIA SEM INIBIDOR

A metodologia empregada para extração dos pontos de equilíbrio foi planejada para ser mais eficiente, em questão de tempo, que aquela utilizada no trabalho anterior (KAKITANI, 2014). As etapas da metodologia de preparação do teste são:

1. 10 ml de água deionizada é injetada no interior da célula limpa e a temperatura ambiente.



Figura 14: Foto da bancada do laboratório usada nos experimentos

2. A célula é montada na bancada, recebe uma carga de gás e então é purgada. Este procedimento é realizado três vezes consecutivas, com a finalidade de eliminar o ar presente inicialmente na célula.
3. É verificado se a pressão no interior da célula cai ao longo de duas horas. Se este for o caso, as conexões são remontadas até que não haja vazamento.

5.2.2 CONTROLE DA TEMPERATURA

Feitas as etapas 1 a 3 acima, a temperatura é fixada no seu valor de interesse. Durante todo o teste, a temperatura é mantida constante. Assim, um controle e manutenção eficiente da temperatura da célula teve que ser desenvolvido. Isto foi possível com a adaptação de um sistema de controle em LabVIEW para o banho. Este sistema foi necessário por causa das variações de temperatura ambiente no laboratório ao longo do teste, que afetam a temperatura da célula e, conseqüentemente, a validade do método isotérmico. Sem o controle automático, a temperatura do banho teria que ser manualmente setada frequentemente. O sistema de controle é ilustrado pelo diagrama de blocos da Figura 15. O princípio de funcionamento do sistema na Figura 15 é o de que, se a temperatura desejada na célula, ou SET (célula), for menor ou maior que a temperatura real da célula T (célula), deve-se mudar o setpoint no banho, ou SET (banho),

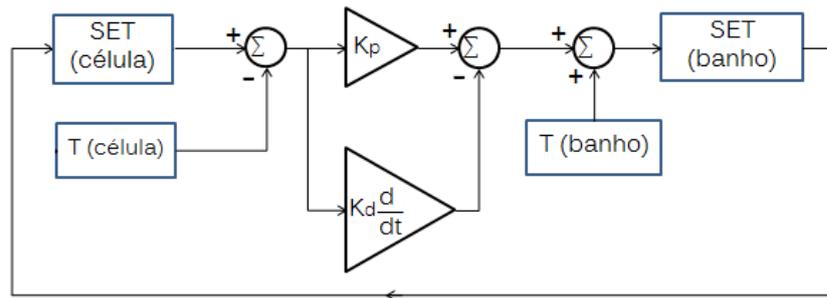


Figura 15: Esquema do controle do banho térmico em diagrama de blocos

para um valor maior ou menor (respectivamente) a partir de sua temperatura atual T (banho). A intensidade com que uma diferença de temperatura da célula é enviada ao banho é ajustada pelas constantes K_p e K_d . O termo da derivada é responsável por “frear” o sistema a medida que ele se aproxima do setpoint desejado na célula. O tempo de reenvio de setpoint ao banho (o tempo do loop da Figura 15) é de 2 segundos, o que faz com que haja um controle muito bom de temperatura na célula. Um sistema de controle como este é conhecido como um sistema PD, ou proporcional-derivativo (NISE, 2011).

5.2.3 PROCEDIMENTO DE AQUISIÇÃO DO PONTO DE EQUILÍBRIO

Uma vez que a temperatura do teste desejada é atingida na célula, aumenta-se a pressão no sistema, através da bomba, até por volta de 5 bar acima da pressão de nucleação de hidratos estimada por dados experimentais. Depois, a pressão é mantida neste ponto por 5 horas, para garantir que todo o hidrato se forme. Isso é verificado visualmente através da janela de safira da célula. Depois de formado, começa a etapa de dissociação do hidrato. A dissociação é feita através do controle de pressão pela bomba, sempre operando diretamente na célula, formando um sistema único interligado. A dissociação é feita em etapas graduais. Um gráfico pressão x tempo é mostrado na Figura 16 para auxiliar na visualização da metodologia. Este gráfico foi obtido a partir da dissociação de hidrato na temperatura de 2.5°C . O ponto inicial da dissociação é o ponto A mostrada na mesma figura.

A partir do ponto A, a pressão é então decrescida em 1 bar em aproximadamente 20 minutos, ou seja, 0.05 bar/min , até o ponto B. Depois, o volume do sistema (controlado pelo pistão da bomba) é mantido constante por 10 minutos, até o ponto C. Esta parada serve para se verificar se há aumento de pressão que, se caso aconteça, indica dissociação de hidrato. Se a pressão se mantém constante nesses 10 minutos, novamente ela é decrescida em 1 bar. Estes passos se repetem até que durante uma dessas paradas é verificado aumento da pressão. Isso foi verificado, como é possível de ver na Figura 16, do ponto E ao F. Uma vez que a pressão

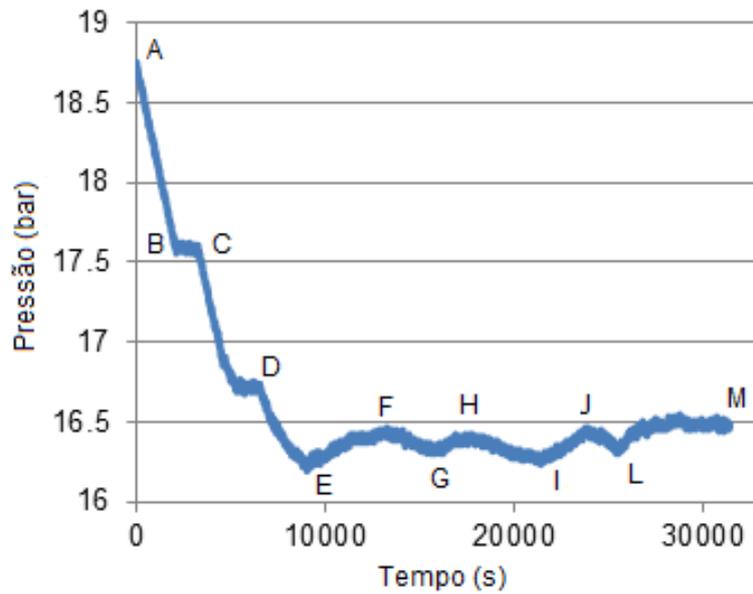


Figura 16: Gráfico de dissociação obtido experimentalmente

se estabiliza (note que próximo a F, a pressão fica quase constante com o tempo), uma nova redução na pressão é feita, desta vez de cerca de 0.25 bar, até G. O volume é mantido constante neste ponto, fazendo com que a pressão suba até H. Este procedimento é repetido nos pontos I, J, e L. Em M, o último ponto do experimento, não é verificado mais hidrato na célula (por inspeção visual) e a pressão neste ponto é tomada como a pressão de dissociação ou pressão de equilíbrio na temperatura do experimento.

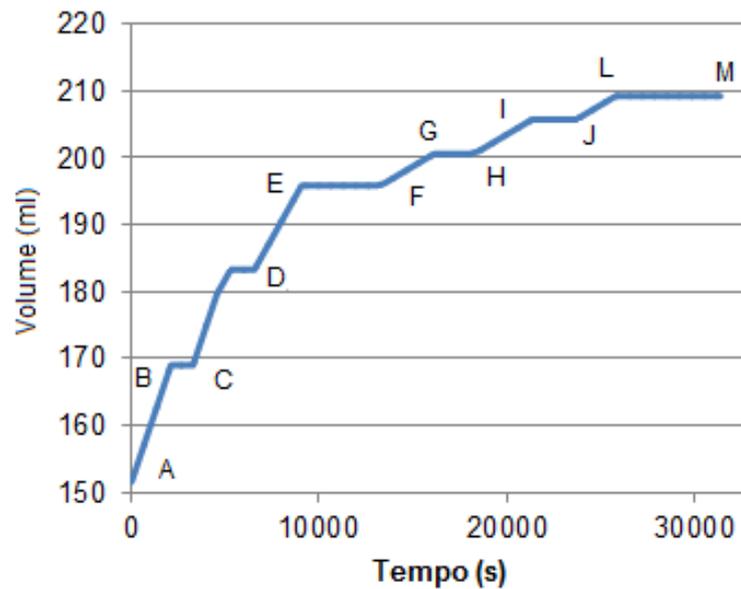


Figura 17: Gráfico do volume durante a dissociação obtido experimentalmente

Nas Figuras 17 e 18, é possível ver como o volume do gás na bomba e a temperatura variam no tempo. O gráfico do volume, Figura 17 acompanha o gráfico da pressão no tempo. Já

o gráfico da temperatura, Figura 18, mostra que há um controle eficaz de temperatura (máxima variação para mais ou para menos) de $0.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao longo do experimento.

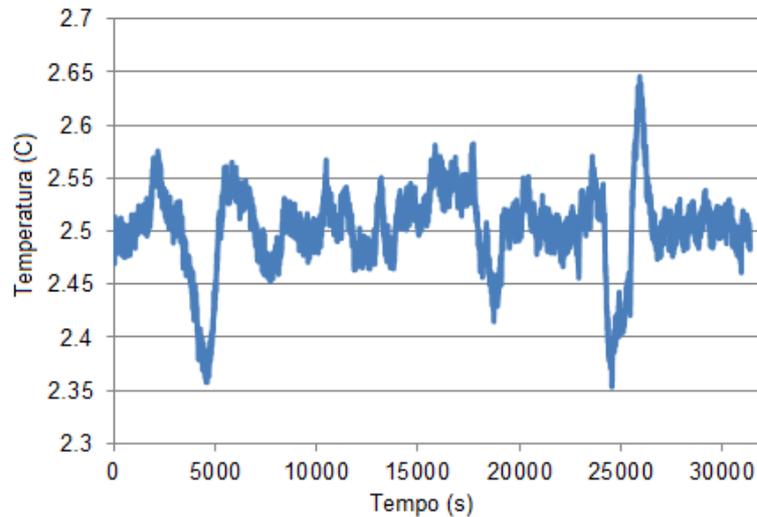


Figura 18: Gráfico da temperatura durante a dissociação obtido experimentalmente

Também pode-se observar das figuras 16, 17 e 18 acima que o tempo de experimento foi de 8 horas e meia aproximadamente. Uma vez adquirido o ponto, a temperatura era regulada a um novo valor e repetia-se todo o procedimento explicado anteriormente.

5.3 METODOLOGIA COM INIBIDOR (ETANOL)

As etapas da metodologia empregada para extração dos pontos de equilíbrio com inibidor diferem daquelas sem inibidor. Para o caso inibido, uma solução de água deionizada e etanol (pureza de 99.8%) é injetada no interior da célula. É necessário que se calcule a concentração desejada de etanol na mistura. No experimento deste trabalho, foi usada uma solução 10% em massa de etanol em relação à massa de água.

Outro fator que merece atenção é a quantidade de dióxido de carbono utilizada no experimento. Como consequência da Regra de Fase de Gibbs (Equação (38)), nos experimentos sem inibidor, a quantidade de água e gás não altera o ponto de equilíbrio. Porém, nos experimentos com inibidor, a quantidade de cada um dos componentes altera o ponto de equilíbrio (pressão-temperatura). Por isso, a quantidade de gás presente no sistema deve ser controlada.

Nos experimentos com etanol, foram colocados 10 gramas de água. Como a massa molar da água é de 18 g/mol , a quantidade em mols de água na célula foi de 0.55 mols. A quantidade de gás foi estimada pelo volume, pressão e temperatura na bomba, inicialmente isolada da célula. A proporção de água para dióxido de carbono desejada foi a de 10 mols

de água para 4 mols de gás, ou seja, seriam injetados 0.22 mols de dióxido de carbono. Foi verificado experimentalmente que essa proporção era conveniente ao sistema. Se fosse injetado menos dióxido de carbono, ao se resfriar o sistema, o gás não teria condições de fornecer pressão suficiente à célula para formar hidrato. Se fosse injetado mais gás, poderia ocorrer falta de água para formar hidrato. Isso faria com que a pressão de equilíbrio dependesse mais fortemente da quantidade de gás injetada. Como não era possível um controle exato da quantidade de gás injetada, isso poderia levar a conclusões equivocadas da pressão de equilíbrio.

O procedimento para estimar a quantidade de gás injetada foi a seguinte. O volume da bomba foi fixado e a temperatura foi mantida como a ambiente (20°C). Depois, usando a Equação SRK (39), a pressão foi calculada para o volume da bomba, a temperatura e o número de mols $n = 0.22$. O cilindro de CO₂ conectado a bomba foi aberto até que se atingisse esta pressão. Em seguida, o cilindro foi fechado e a bomba, conectada a célula. Não foi realizada purga para retirada do ar de dentro da célula. A razão disso é que, como o etanol é ligeiramente volátil, havia o receio de que, na purga, parte do etanol evaporasse com o fluxo de gás e, assim, se perdesse a concentração inicial desejada de 10%.

5.3.1 PROCEDIMENTO DE AQUISIÇÃO DO PONTO DE EQUILÍBRIO

A Figura 19 é um gráfico de dissociação obtido experimentalmente para a temperatura de 4.5°C e com a presença de etanol. Inicialmente, a pressão, em A, está por volta de 5 bar da pressão de equilíbrio estimada. A pressão mais alta que a pressão de equilíbrio garante que o hidrato se forme e fique num estado estável. Assim como no caso sem inibição, a pressão é então decrescida de 1 em 1 bar em 20 minutos, com paradas de 10 minutos entre os decréscimos. Este passo se repete até que durante uma parada é verificado aumento da pressão, que pode ser visto do ponto F ao G. A estabilização da pressão é mais lenta neste caso em relação ao caso não inibido. Além disso, é possível ver, comparando as figuras de pressão e volume (Figuras 19 e 20), que há uma queda na pressão dos pontos G ao H, mesmo com o volume sendo mantido fixo. É provável que isso se deva ao fato de que de G a H um pouco de hidrato tenha se formado (devido a proximidade do ponto de equilíbrio), embora isso não fosse visível na célula. O decréscimo na pressão indica que, de G a H, a pressão de dissociação ainda não havia sido atingida. A pressão foi reduzida de H a I e novamente de J a L. Em M, não se verificava mais hidrato na célula e a a pressão se estabilizou. O valor da pressão em M foi tomado como o da pressão de dissociação para a temperatura de 4.5°C.

A temperatura durante o experimento está presente no gráfico da Figura 21. É possível ver que também houve um bom controle da temperatura em torno de 4.5°C. Também é possível

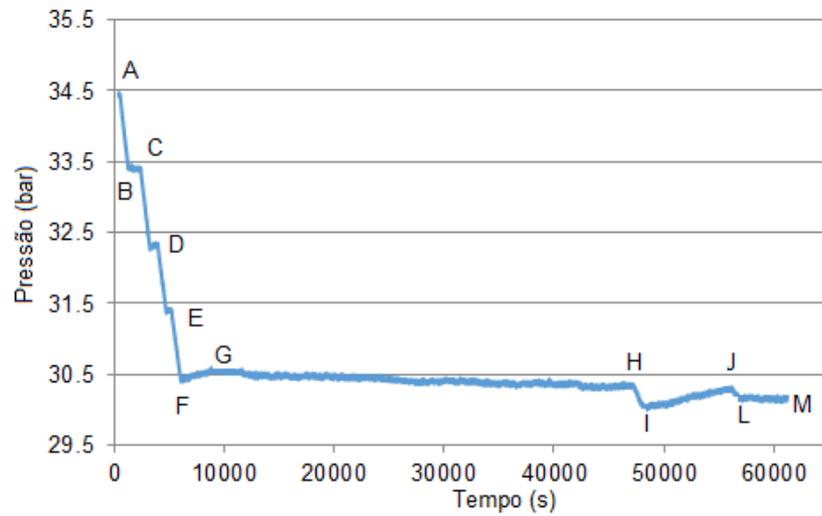


Figura 19: Gráfico de dissociação obtido experimentalmente

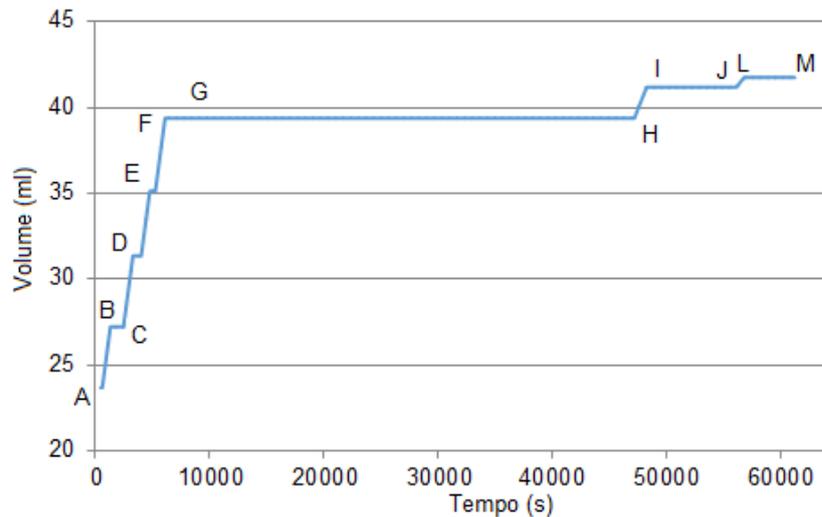


Figura 20: Gráfico do volume na dissociação com etanol

ver que a duração do experimento foi de 17 horas aproximadamente.

5.4 VISUALIZAÇÃO DA DISSOCIAÇÃO DO HIDRATO

Durante as etapas de dissociação com e sem inibidor, o monitoramento visual do conteúdo da célula de equilíbrio é feito constantemente. A Figura 23 mostra as etapas sucessivas no processo de dissociação que correspondem aos pontos A até M, conforme as Figuras 16 e 19 anteriores. A figura 23 está dividida em quatro imagens, cada uma correspondendo a um tempo durante os experimentos, e foram tiradas com o auxílio de uma *webcam* Logitech HD Pro Webcam C920, posicionada em frente à janela de visualização da célula, conforme é mostrado na Figura 22.

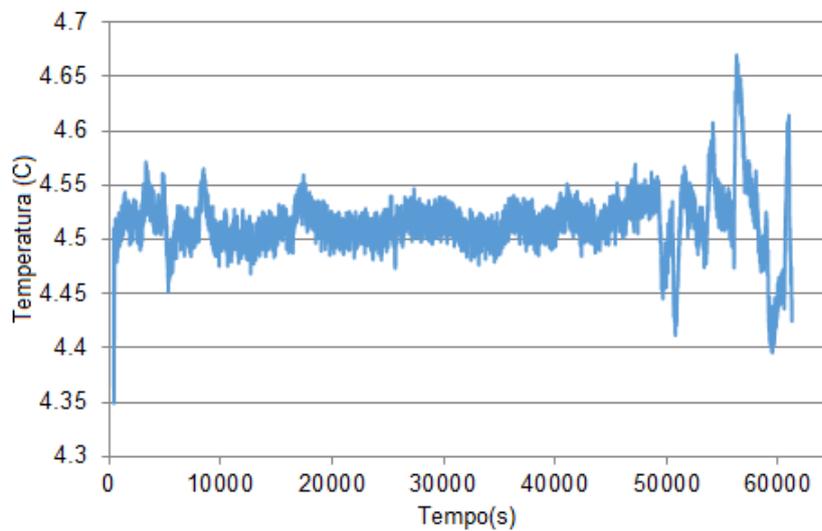


Figura 21: Gráfico da temperatura na dissociação com etanol



Figura 22: Sistema de visualização da célula

Na Figura 23a) é mostrado o hidrato completamente formado, que corresponde aos pontos A até D nas Figura 16. A Figura 23b) mostra que a célula se tornou um pouco mais transparente. Isso indica que parte do hidrato em contato com a janela de safira já se dissociou. Na parte c) da mesma figura, é possível ver a coexistência de hidrato e de água líquida. Na parte d), a fase dominante é a fase líquida com alguns poucos cristais de hidrato formando blocos isolados. As Figuras 23 b), c) e d) correspondem aos pontos E a L mostrados na Figura 16.

O fim da dissociação é visto como água líquida apenas conforme mostra a Figura 24, correspondendo ao último ponto M na Figura 16.

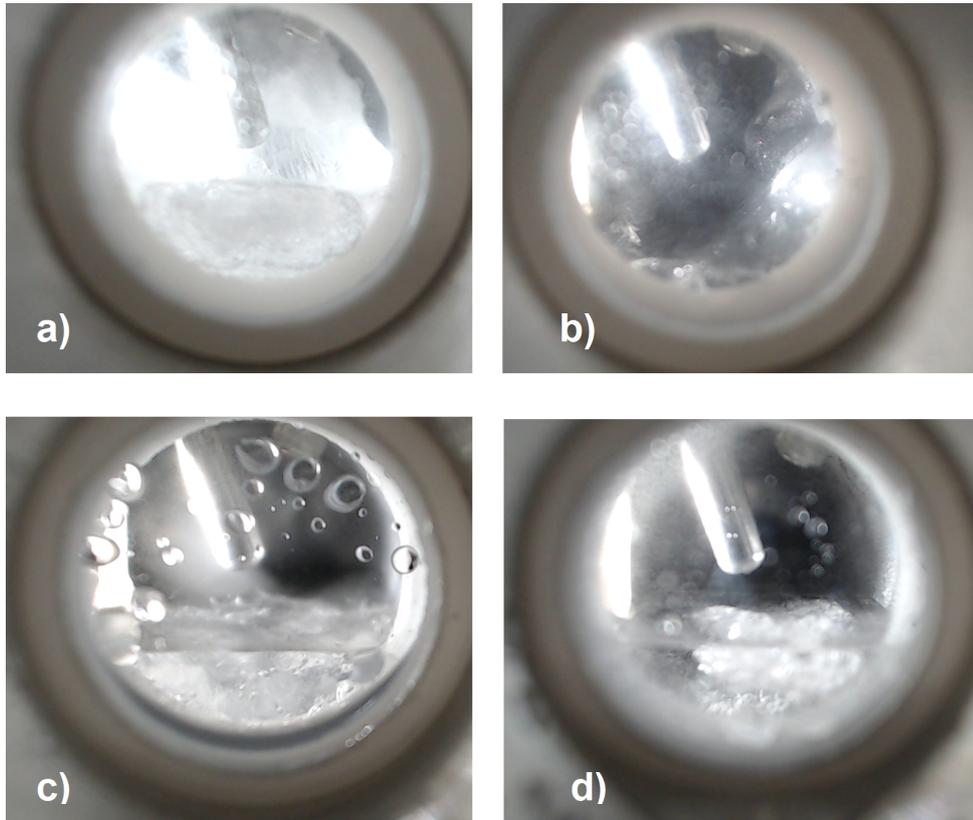


Figura 23: Visualização da célula durante etapas da dissociação a) Hidrato formado b) Início da dissociação c) Hidrato e água líquida d) Água líquida e alguns blocos de hidrato

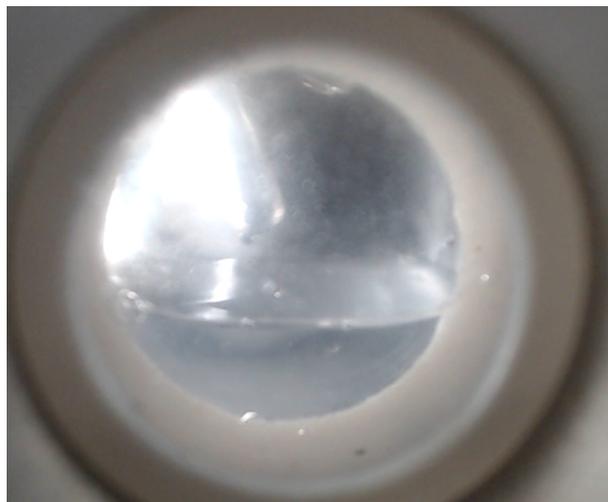


Figura 24: Visualização da célula com hidrato completamente dissociado

6 RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos, tanto da parte experimental quanto da parte teórica. Para isso, primeiro são mostrados os pontos de equilíbrio obtidos experimentalmente. Estes pontos são comparados a outros pontos obtidos da literatura. Depois, estes mesmos dados são comparados com as curvas de equilíbrio geradas a partir do algoritmo apresentado no Capítulo 4.

6.1 ÁGUA E DIÓXIDO DE CARBONO

Foram obtidos quatro pontos de equilíbrio para o intervalo de 2.5°C a 8.5°C no sistema composto por água e dióxido de carbono. Estes valores foram selecionados porque para temperaturas um pouco abaixo de 2.5°C, a água se solidifica, enquanto que acima de 8.5 °C, ocorre a transformação do gás em uma fase líquida rica em CO₂. Os pontos de equilíbrio para formação de hidratos estão indicados na Tabela a seguir.

Tabela 8: Pontos de equilíbrio para CO₂ puro.

Temperatura (C)	Pressão (bar)
2.5	16.5
4.5	20.9
6.5	26.9
8.5	35.0

A Figura 25 compara os dados obtidos por este trabalho com dados da literatura. É possível identificar uma boa concordância com os outros dados experimentais. A curva resultante do algoritmo de cálculo é apresentada na Figura 26, junto com os dados experimentais deste trabalho. É possível observar que houve uma concordância razoável entre os dados. A seguir, na Figura 26 abaixo, são comparadas as curvas obtidas numericamente neste trabalho com as curvas obtidas pelo CSMGem, um software desenvolvido na Colorado School of Mines ((BALLARD, 2002)) e Multiflash, um software comercial da companhia Infochem.

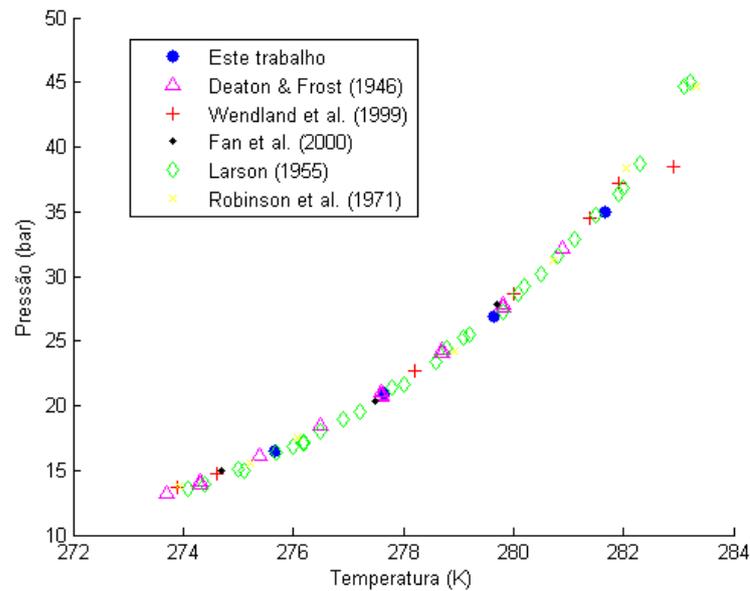


Figura 25: Pontos da curva de equilíbrio experimentais para CO₂ puro

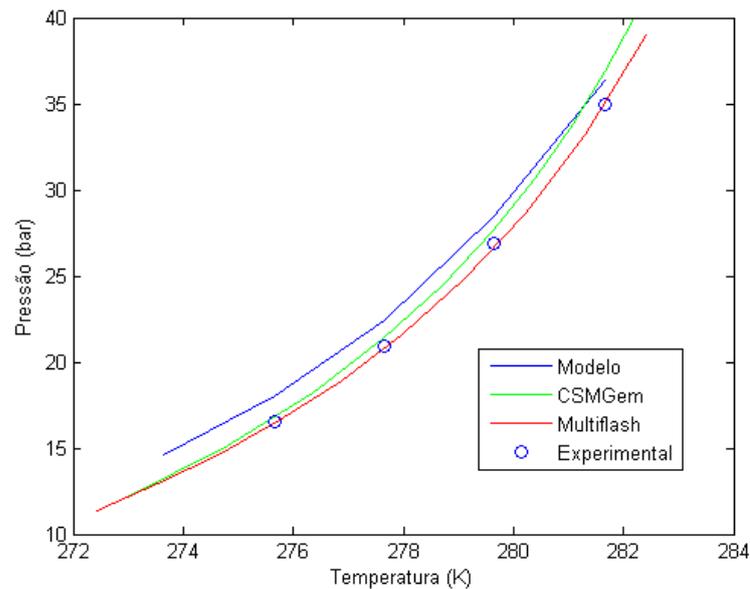


Figura 26: Comparação de dados teóricos e de Software

6.2 ÁGUA, DIÓXIDO DE CARBONO E ETANOL

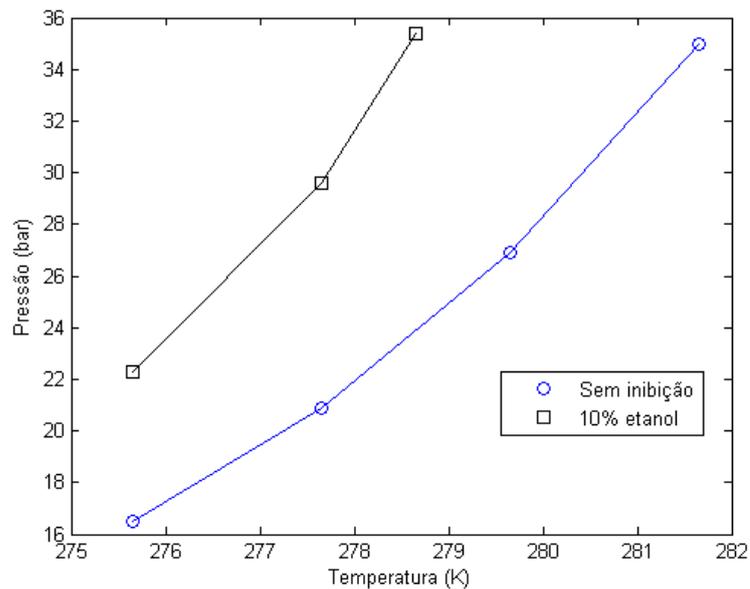
Os pontos obtidos experimentalmente para o caso com inibidor estão mostrados na Tabela 9 a seguir. Os pontos de 6.5°C e 8.5°C não puderam ser obtidos por esta metodologia porque, nesses casos, o dióxido de carbono passa para um estado líquido.

É possível ver um aumento na pressão de equilíbrio, como era esperado. No gráfico da

Tabela 9: Pontos de equilíbrio de CO₂ com etanol.

Temperatura (C)	Pressão (bar)
2.5	22.3
4.5	29.6
5.5	35.4

Figura 29, são comparados os dados com e sem inibição. Como já foi dito durante a Revisão

**Figura 27: Comparação dos casos com e sem inibição**

Bibliográfica, não existem sobre a mistura CO₂ e etanol na literatura. Assim, é possível apenas comparar os pontos obtidos com etanol com pontos obtidos numericamente. Isso é mostrado na Figura 29, onde é possível ver a curva encontrada pelo programa deste trabalho e os pontos experimentais.

Nota-se uma concordância inferior entre as duas séries de dados para o caso com etanol. Possivelmente, isso se deve ao fato das constantes de Kihara utilizadas neste trabalho serem as de um outro estudo que implementa a equação CPA (CHAPOY et al., 2012). Nesse último estudo, porém, as constantes são tomadas de Tohidi (1995), onde as equações de estado consideradas são a de Peng-Robinson (SANDLER, 1999) e a de Patel-Teja (VALDERRAMA, 2003). As constantes são otimizadas para que reproduzam as curvas de equilíbrio obtidas experimentalmente e variam conforme a equação de estado e o tipo de gás utilizados. Resumidamente, o erro do procedimento numérico em relação aos pontos experimentais estão indicados a seguir.

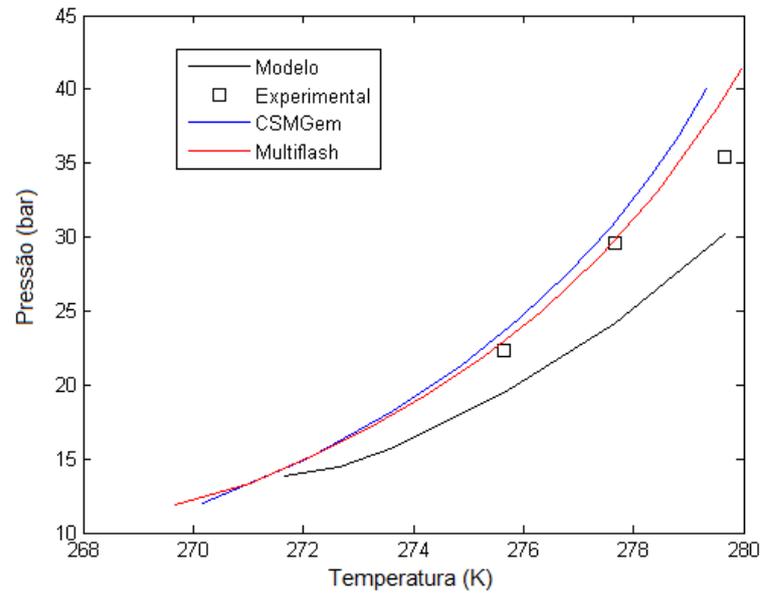


Figura 28: Comparação entre os pontos teóricos e experimentais

Sem inibidor			
T (K)	P exper. (bar)	P calculado (bar)	Erro absoluto (%)
273.65	-	14.6	-
275.65	16.5	18	9.1
277.65	20.9	22.4	7.2
279.65	26.9	28.5	5.9
281.65	35	36.4	4.0

Etanol (10%)			
T (K)	P exper. (bar)	P calculado (bar)	Erro absoluto (%)
273.65	-	15.75	-
275.65	22.3	19.5	12.6
277.65	29.6	24.2	18.2
279.65	35.4	30.2	14.7

Figura 29: Comparação (erros) entre os pontos teóricos e experimentais

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram extraídos pontos de equilíbrio de hidrato de dióxido de carbono para uma faixa de temperaturas de 2.5°C a 8.5°C. Os pontos mostraram uma ótima concordância com os pontos em outros estudos. Isso indica que a metodologia isotérmica empregada na obtenção dos dados experimentais é adequada. A vantagem desta metodologia em relação à mais utilizada isocórica (KAKITANI, 2014) é o tempo do experimento. Em média, a metodologia deste trabalho leva 10 horas, enquanto que a isocórica pode chegar a 10 dias.

O inibidor etanol foi escolhido como parte dos experimentos. A solução deste com a água foi de 0,1 grama de etanol para cada grama de água. Os três pontos obtidos não puderam ser comparados com dados da literatura pela inexistência destes. Mesmo assim, os pontos experimentais mostraram uma boa concordância com os softwares Multiflash e CSMGem.

Paralelamente ao trabalho experimental, foi desenvolvido um código em Matlab que prevê os pontos de equilíbrio de hidrato para sistemas com água, dióxido de carbono e etanol, através da implementação de um cálculo Flash. O método de predição foi possível com a aplicação da equação de estado Cubic-Plus-Association e da teoria de van der Waals Platteuw. As curvas de equilíbrio obtidas pelo programa foram comparadas com dados experimentais e dos softwares CSMGem e Multiflash.

Como sugestão para trabalhos futuros, existem vários aspectos a serem melhorados. O primeiro seria desenvolver uma metodologia para extração de pontos de equilíbrio na região líquida de dióxido de carbono. O procedimento experimental aplicado não é capaz de trabalhar com dióxido de carbono líquido da forma como é feito. Também seriam interessantes experimentos com variadas concentrações de inibidor. O uso de inibidores salinos e de misturas de inibidores também é uma direção interessante de ser estudada experimentalmente.

Um outro ponto possível de melhoria é da modelagem numérica. Para melhorar a concordância dos pontos experimentais e teóricos, seria necessário otimizar as constantes de Kihara, emprestadas de um estudo anterior. As constantes de Kihara dependem do gás e da equação de estado usados e, portanto, devem ser otimizadas para cada caso em particular. O uso

de restrições mais leves no modelo de vdWP, conforme proposto em Ballard (2002), também é interessante de ser implementado, principalmente para altas pressões. A aplicação de diferentes esquemas de associação na equação CPA para o sistema CO₂, água e álcool, assim como a comparação de resultados para variadas faixas de pressão e temperatura é um tópico importante para consideração. A ampliação da modelagem para diferentes gases constituintes do gás natural (metano, etano, sulfeto de hidrogênio, etc.) também seria válida. Por fim, a extensão da modelagem pela equação CPA para conter não só a curva de equilíbrio de hidratos, mas um retrato maior do equilíbrio de fases do sistema água-dióxido de carbono e inibidores é bastante interessante para aplicações no estudo de escoamentos multifásicos.

REFERÊNCIAS

- ACTON, F. **Numerical Methods that Work**. 1st. ed. [S.l.]: Mathematical Association of America, 1990.
- 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. **A non-ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-phase Equilibria Program**. Tese (Doutorado) — Colorado School of Mines, 2002.
- 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.
- DEATON, W. M.; FROST, E. M. Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines. **United States Department of the Interior**, 1946.
- FAN, S. et al. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of co₂ and co₂-rich gas mixtures. **Chem. Eng. Journal**, 2000.
- FOLLEGATTI-ROMERO, L. et al. Liquidliquid equilibria for ethyl esters + ethanol + water systems: Experimental measurements and cpa eos modeling. **Fuel**, v. 96, p. 327 – 334, 2012.
- HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. **Ind. Eng. Chem.**, v. 26, n. 8, p. 851–855, 1934.
- KAKITANI, C. **Estudo do equilíbrio de fases de hidratos de metano e da mistura metano e dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado) — UTFPR, Curitiba, 2014.
- KOBAYASHI, R. et al. Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions. **Proc. Natural Gasoline Association of America**, n. 27, 1951.
- KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications**. First. U.K.: Wiley, 2010.
- KONTOGEORGIS, G. M. et al. An equation of state for associating fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 35, p. 4310–4318, 1996.
- LARSON, S. D. **Phase Studies of the Two-Component Carbon Dioxide-Water System Involving the Carbon Dioxide Hydrate**. Tese (Doutorado) — University of Illinois, Urbana-Champaign, 1955.
- MICHELSSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2nd. ed. [S.l.]: Tie-Line, 2007.
- MUNK, J.; SKJOLD-JORGENSEN, S.; RASMUNSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Sciences**, v. 43, p. 2661–2672, 1988.

- NISE, N. **Control SSystem Engineering**. 6th. ed. EUA: John Wiley & Sons, 2011.
- 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.
- ROBINSON, D.; MEHTA, B. Hydrates in the propane - carbon dioxide - water system. **J.J. C. Petro.**, v. 10, p. 33–35, 1971.
- SANDLER, S. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3rd. ed. [S.l.]: Wiley, 1999.
- SLOAN, D.; KOH, C.; SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. 1st. ed. [S.l.]: Elsevier, 2011.
- SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3rd. ed. [S.l.]: CRC Press, 2007. (Chemical Industries, 119).
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. [S.l.]: McGraw Hill, 2004.
- THOMAS, J. E. et al. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. (PETROBRAS).
- TOHIDI, B. **Gas Hydrate Equilibria in the Presence of Electrolyte Solutions**. Tese (Doutorado) — Heriot-Watt University, 1995.
- TSIVINTZELLIS, I. et al. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the cpa equation of state. part ii: Binary mixtures with co₂. **Fluid Phase Equilibria**, n. 306, p. 38–56, 2011.
- VALDERRAMA, J. The state of the cubic equations of state. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1603 – 1618, 2003.
- WAALS, J. V. der; PLATTEEUW, J. Clathrate solutions. **Adv. Chem. Phys.**, v. 2, p. 1, 1959.
- WENDLAND, M.; HASSE, H.; MAURER, G. Experimental pressue-temperature data on three and four-phase equilibria of fluid, hydrate, and ice phases in the system carbon dioxide-water. **J. C.**, v. 44, p. 901–906, 1999.