



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE
MATERIAIS – PPGE

THALES HENRIQUE SIRINO

DESENVOLVIMENTO DE UM FLASH MULTIFÁSICO NA PRESENÇA
DE HIDRATOS

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2017

THALES HENRIQUE SIRINO

**DESENVOLVIMENTO DE UM FLASH MULTIFÁSICO NA
PRESENÇA DE HIDRATOS**

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

Orientador: Prof. Moisés A. Marcelino Neto, Dr.

Co-Orientador: Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S619d Sirino, Thales Henrique
2017 Desenvolvimento de um flash multifásico na presença
de hidratos / Thales Henrique Sirino.-- 2017.
141 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.
Texto em português com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais. Área de Concentração em Engenharia
Térmica, Curitiba, 2017.
Bibliografia: p. 131-143.

1. Hidratos. 2. Inibidores químicos. 3. Petróleo.
4. Dióxido de carbono. 5. Flash (Programa de computador).
I. Marcelino Neto, Moisés A, orient. II. Melgarejo Morales,
Rigoberto Eleazar, coorient. III. Universidade Tecnológica
Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9-1271

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 302

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Desenvolvimento de um Flash Multifásico na Presença de Hidratos**, defendida em sessão pública pelo candidato **Thales Henrique Sirino**, no dia 13 de setembro de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Engenharia Térmica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Paulo Henrique Dias dos Santos - UTFPR

Prof. Dr. Flávio Barboza Campos – E&P/PETROBRÁS

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, ____ de _____ de 20__.

Carimbo e Assinatura do (a) Coordenador (a) do Programa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à toda minha família, especialmente aos meus pais, Jailson Sirino e Sirlene da Silva Sirino, e ao meu irmão, Thiago Sirino. As minhas conquistas não seriam possíveis sem todo o suporte e amor incondicional propiciado por eles.

Ao professor Moisés A. Marcelino Neto, pelo apoio incondicional ao me orientar, onde além de compartilhar seus conhecimentos, me ajudou a evoluir no âmbito pessoal e acabou tornando-se um amigo.

Ao professor Rigoberto E. M. Morales pela oportunidade de fazer parte de sua equipe, por seu compromisso com a formação de seus alunos e por todo o apoio e orientação.

Ao Professor Paulo H. D. dos Santos por todo o apoio e ensinamentos técnicos.

Ao professor Amadeu K. Sum por suas importantes contribuições ao meu projeto de pesquisa.

Aos meus amigos do Núcleo de Escoamento Multifásico - NUEM, por toda a amizade e companheirismo. Em especial aos meus amigos Dalton Bertoldi, Albary Laibida Júnior, Paolo F. Ferrari, Guilherme Muhlstedt, Celina Kakitani, Amanda Zorzi e Gino Dextre, cujas ajudas foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

À UTFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) e ao Núcleo de Escoamentos Multifásicos (NUEM), pela disponibilização do espaço e profissionais de qualidade que permitiram realizar este projeto.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP – à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP/MCT – (PRH10/UTFPR) por terem incentivado e apoiado a realização desta pesquisa.

À REPSOL/SINOPEC/BRASIL e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo à pesquisa e suporte financeiro a este projeto.

“What a long, strange trip it’s been.”

Grateful Dead

SIRINO, Thales Henrique. **Desenvolvimento de um flash multifásico na presença de hidratos**. 2017. 141 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

RESUMO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos formados através de uma rede de moléculas de água, mantidas coesas por ligações de hidrogênio. Os hidratos são estabilizados por moléculas não-polarizadas de baixo diâmetro molecular (molécula hóspede) que se encontram ocluídas em cavidades (rede hospedeira) da estrutura cristalina formada pelas moléculas de água. A interação entre a rede hospedeira e a molécula hóspede ocorre através de forças de van der Waals. A formação dos hidratos de gás é dependente da temperatura, pressão e da composição do gás. Algumas situações práticas que propiciam a formação de hidratos são as operações envolvendo escoamento multifásico de água, óleo e gás natural, sob condições termodinâmicas favoráveis, cenário este comumente encontrado na indústria de petróleo. A formação e a aglomeração de hidratos podem causar o bloqueio de linhas de transporte de óleo e/ou gás, reduzindo a eficiência do processo, danificando os equipamentos e comprometendo a segurança da parte operacional. Neste trabalho foi desenvolvido e implementado um algoritmo robusto de cálculo *flash* para predizer as condições de equilíbrio de sistemas contendo hidratos. Foram realizados cálculos de equilíbrio líquido-vapor, solubilidade de gases em líquidos e equilíbrio de hidratos tanto na região líquido-hidrato-vapor, quanto acima do ponto quádruplo superior (líquido-líquido-hidrato) e abaixo do ponto quádruplo inferior (gelo-hidrato-vapor). Os sistemas analisados englobam misturas multicomponentes (hidrocarbonetos, dióxido de carbono, nitrogênio) complexas, incluindo misturas de inibidores termodinâmicos de natureza química distinta (álcoois, sais, glicóis). Para a predição das condições de formação dos hidratos foi implementado um modelo termodinâmico baseado na teoria de sólido ideal de Van der Waals e Platteeuw. O modelo é fundamentado na igualdade dos potenciais químicos de todas as espécies em todas as fases. Para os cálculos de equilíbrio das demais fases foi utilizada a equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA). Os resultados obtidos com o presente modelo foram comparados com dados da literatura e com o software CSMGem. Uma boa concordância com os dados experimentais foi observada, demonstrando a confiabilidade da metodologia empregada.

Palavras-Chave: Hidratos. Equilíbrio de Fases. Flash. CPA. Inibidores.

SIRINO, Thales Henrique. **Development of multiphase flash in presence of hydrates**. 2017. 141 p. M.Sc. Thesis – Postgraduate program in Mechanical and Materials Engineering, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2017.

ABSTRACT

Gas hydrates are crystalline compounds formed by hydrogen-bonded water frameworks. Hydrates are stabilized by non-polar molecules of low molecular diameters (guest molecules), which are occluded in cavities (host lattice) of the crystalline structure formed by water molecules. The interaction between the host and guest molecules occurs by van der Waals forces. The formation of gas hydrates depends on temperature, pressure and gas composition. Some practical situations that favor the formation of hydrates are the operations involving multiphase flow of water, oil and natural gas under favorable thermodynamic conditions, a scenario commonly found in the oil industry. The formation and agglomeration of hydrates can cause blockage of transmission lines oil and / or gas, reducing process efficiency, damaging the equipment and compromise the safety of the operating part. In this study, a new robust flash algorithm was developed and implemented for equilibrium calculation in systems with clathrate hydrates. Were performed calculations of vapor-liquid equilibrium, gas solubility in liquids and hydrate equilibrium in the liquid-hydrate-vapor region, as well as above the upper quadrupole point (liquid-liquid-hydrate) and below the lower quadrupole point (ice-hydrate-vapor). The systems analyzed encompass complex multicomponent mixtures (hydrocarbons, carbon dioxide, nitrogen), including mixtures of thermodynamic inhibitors of different chemical nature (salts, alcohols, glycols). For the prediction of hydrate formation conditions a thermodynamic model was implemented based on the van der Waals and Platteeuw ideal solid theory. The model is based on the equality of chemical potentials of all species in all phases. For the equilibrium calculations of the other phases, the Cubic-Plus-Association (CPA) state equation was used. The results obtained with the present model were compared with the literature data and with the CSMGem software. A good agreement with the experimental data was observed, demonstrating the reliability of the methodology used.

Keywords: Hydrates. Phase Equilibrium. Flash. CPA. Inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - Ilustração da etapa de produção de petróleo. Na plataforma, estão indicadas as unidades de separação, compressão e secagem (remoção de água) do gás.	18
Figura 1-2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação.	19
Figura 1-3: Curvas de equilíbrio e do trajeto de uma linha de produção no plano Pressão-Temperatura.	20
Figura 1-4 – Estrutura sI e sII, respectivamente.....	22
Figura 1-5 - Estrutura H.....	22
Figura 2-1 – Carta de massa relativa.....	31
Figura 4-1 – Esquemas de associação para água e álcool.....	61
Figura 4-2– Algoritmo de cálculo.....	71
Figura 5-1 – Solubilidade do dióxido de carbono em água.....	82
Figura 5-2 – Solubilidade do dióxido de carbono em MEG.....	83
Figura 5-3 – Solubilidade do dióxido de carbono em metanol.....	83
Figura 5-4 – Solubilidade do dióxido de carbono em etanol.....	84
Figura 5-5 - Solubilidade do metano em água.....	85
Figura 5-6 – Solubilidade do nitrogênio em metanol.....	86
Figura 5-7 – Solubilidade do propano em etanol.....	86
Figura 5-8 – Solubilidade do isobutano em etanol.....	87
Figura 5-9 – Solubilidade do etano em MEG.....	87
Figura 5-10 – ELV metanol e água.....	88
Figura 5-11 - ELV Etanol e água.....	89
Figura 5-12 – ELV MEG e água.....	89
Figura 5-13 – Hidratos de metano. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V) e gelo-hidrato-vapor (G-H-V).....	91
Figura 5-14 – Hidratos de etano. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} -L _V -H).	92
Figura 5-15 - Hidratos de Propano. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V) e gelo-hidrato-vapor (G-H-V).....	92
Figura 5-16 – Hidratos de isobutano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	93
Figura 5-17 – Hidratos de dióxido de carbono. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} -L _V -H).	93
Figura 5-18 – Hidratos de nitrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).....	94
Figura 5-19 - Equilíbrio L_{H_2O} -L _V -H para hidratos de dióxido de carbono.....	97
Figura 5-20 – Equilíbrio L_{H_2O} -L _V -H para hidratos de etano.....	97
Figura 5-21 - Hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	100
Figura 5-22 – Hidratos de dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	100
Figura 5-23 – Hidratos de metano na presença de etanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	101

Figura 5-24 – Comparação do poder de inibição entre metanol, etanol e MEG em hidratos de metano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	102
Figura 5-25 – Hidratos de dióxido de carbono na presença de cloreto de sódio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	105
Figura 5-26 – Hidratos de metano na presença de misturas de cloreto de sódio e MEG ($w_{NaCl} = 6,45\%$). Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	107
Figura 5-27 – Hidratos de metano na presença de mistura de cloreto de sódio e metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	108
Figura 5-28 – Hidratos de mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	111
Figura 5-29 – Hidratos de mistura gasosa de metano e etano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	111
Figura 5-30 – Hidratos de uma mistura gasosa de metano e dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	114
Figura 5-31 – Hidratos de uma mistura gasosa de metano e etano na presença de metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	114
Figura 5-32 – Hidratos de uma mistura de metano e nitrogênio na presença de cloreto de sódio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	116
Figura 5-33 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	119
Figura 5-34 – Hidratos de uma mistura de metano, etano, propano na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	120
Figura 5-35 – Hidratos de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	121
Figura 5-36 – Hidratos de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de uma mistura de MEG e cloreto de cálcio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Resumo dos artigos estudados sobre hidratos que utilizam a CPA	44
Tabela 4-1 – Tabela de parâmetros da equação SRK	56
Tabela 4-2 – Constantes referentes aos sais para o cálculo do coeficiente de interação com a água .	65
Tabela 4-3– Constantes referentes aos sais para o cálculo do coeficiente de interação com os gases	65
Tabela 4.4 – Parâmetros no estado de referência entre o hidrato vazio e a água líquida	69
Tabela 4.5 – Parâmetros da CPA para substâncias puras	75
Tabela 4.6 – Parâmetros binários de associação cruzada entre o dióxido de carbono e os demais compostos.....	75
Tabela 5-1 – Parâmetros de interação binária (k_{ij}) otimizados	80
Tabela 5-2 – Parâmetros de Kihara otimizados.	91
Tabela 5-3 – Desvios médios absolutos para o equilíbrio líquido-Hidrato-Vapor ($L_{H_2O}-H-V$).....	95
Tabela 5-4 Desvios médios absolutos para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V).	95
Tabela 5-5 – Desvios médios absolutos para hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol e MEG.....	101
Tabela 5-6 – DMAs para hidratos de dióxido de carbono na presença de cloreto de sódio.	106
Tabela 5-7 – Hidratos de misturas de metano e dióxido de carbono na presença de cloreto de cálcio e MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($L_{H_2O}-H-V$).	117
Tabela 5-8 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e propano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($L_{H_2O}-H-V$).....	118
Tabela 5-9 – Hidratos para misturas de metano, dióxido de carbono e propano na presença de soluções de metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($L_{H_2O}-H-V$).....	121
Tabela 5-10 – Hidratos de misturas de metano, dióxido de carbono e propano na presença de soluções de cloreto de sódio.....	122
Tabela 5-11 – Hidratos de misturas de metano, dióxido de carbono, propano na presença de misturas de metanol e cloreto de sódio	124

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

CH ₄	Metano
C ₂ H ₆	Etano
C ₃ H ₈	Propano
C ₄ H ₁₀	Isobutano
CO ₂	Dióxido de carbono
N ₂	Nitrogênio
CH ₃ OH	Metanol
C ₂ H ₅ OH	Etanol
C ₂ H ₆ O ₂	Etileno glicol
CPA	Cubic-Plus-Association
D-H	Debye Huckel
EtOH	Etanol
MEG	Etileno glicol
MetOH	Metanol
SRK	Soave-Riedlich-Kwong
VdW-P	Van der Waals e Platteeuw
V-P-T	Valderama-Patel-Teja
P-D-H	Pitzer-Debye-Huckle
PR	Peng-Robinson
PETROBRÁS	Petróleo Brasileiro S. A.

LISTA DE SÍMBOLOS

	Descrição	Unidade
a	Atividade	[-]
a	Raio da molécula de gás	[1×10^{-10} m]
A	Parâmetro para a forma cúbica em Z da SRK	[-]
$a(t)$	Parâmetro de energia atrativa da SRK	[Pa m ⁶ /mol ²]
b	Covolume da SRK	m ³ /mol ⁻¹
B	Parâmetro para a forma cúbica em Z da SRK	[-]
C	Variável intensiva termodinâmica genérica	[-]
C_p	Calor específico molar	J/mol K
C_{ik}	Constante de Langmuir	[Pa ⁻¹]
d	Densidade	[kg/m ³]
f	Fugacidade	[Pa]
g	Função de distribuição radial	[-]
G	Energia livre de Gibbs	[J]
h	Entalpia molar	[J/mol s]
h_{is}	coeficiente de interação entre o sal dissolvido e o composto não eletrolítico	[-]
I	Potencial Iônico	[kJ/kmol]
k	Constante de equilíbrio entre as fases	[-]
k	Constante de Boltzmann [$\approx 1,38065E - 23$]	J/K
K_{vsi}	Constante de equilíbrio sólido - vapor	[-]
M	Massa molar	[kg/kmol]
m_1	Parâmetro da SRK	[-]
n	Número de moles	mols
n	Constante dielétrica	[F/m]
N	Grau de uma função homogênea	[-]
P	Pressão	[Pa]
R	Constante universal dos gases	[J/mol K]

R	Raio da cavidade da equação (2.10)	$[1 \times 10^{-10} \text{ m}]$
R_k	Raio médio da cavidade k	[m]
r	Raio do núcleo do hidrato	[m]
r	Posição radial	$[1 \times 10^{-10} \text{ m}]$
s	Entropia molar	[J/mol K]
T	Temperatura	[K]
T_C	Temperatura Crítica	[K]
v	Volume molar	$[\text{m}^3/\text{kmol}]$
v_k	Número de gaiolas do tipo k por molécula de água	[-]
$w_{ik}(r)$	Energia potencial de interação entre a molécula de gás i e a camada formada pelas moléculas de água na cavidade k	[J]
x	Fração molar na fase líquida	[-]
x_s	Fração molar na fase sólida	[-]
y	Fração molar na fase vapor	[-]
Y	Probabilidade de oclusão	[-]
Z	Fator de Compressibilidade	[-]
z	Número de moléculas de água por célula unitária	[-]

LETRAS GREGAS

$\Delta^{A_i B_j}$	Força associativa	$[\text{Pa m}^3/\text{mol}]$
δ	Coeficiente para o potencial da célula	[-]
ε	Profundidade do poço na função potencial intermolecular	[-]
$\varepsilon^{A_i B_j}$	Energia de associação	$[\text{Pa m}^3/\text{mol}]$
$\beta^{A_i B_j}$	Volume de associação	[-]
μ	Potencial Químico	[J/mol]
ρ	Densidade molar	kmol/m^3
σ	Diâmetro de colisão molecular	$[1 \times 10^{-10} \text{ m}]$
γ	Coeficiente de atividade	[-]
Π	Pressão na equação (2.3)	psi
\emptyset	Função potencial	[J]
\emptyset	Coeficiente de fugacidade	[-]

ω	Fator acêntrico	[-]
Γ	Função dependente da temperatura na equação 3.8	[J/mol]

SUBSCRITOS E SOBESCRITOS

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

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
SUMÁRIO	XV
1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 OBJETIVOS	24
1.2 JUSTIFICATIVA	25
2 REVISÃO BIBIOGRÁFICA.....	27
2.1 HISTÓRICO DOS PRIMEIROS ESTUDOS.....	27
2.2 ESTUDOS DE MODELAGEM	28
2.2.1 Modelo dos coeficientes de distribuição (K_{vs_i})	29
2.2.2 Gráficos de gravidade de gás e correlações empíricas	30
2.2.3 Modelos Termodinâmicos.....	32
2.3 ESTUDOS DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS UTILIZANDO A CPA.....	38
2.4 CONSIDERAÇÕES	45
3 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES	46
3.1 DETERMINAÇÃO DO ESTADO TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA	46
3.2 CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO	48
3.3 .COEFICIENTES DE FUGACIDADE E ATIVIDADE.....	49
3.4 VARIAÇÕES NO POTENCIAL QUÍMICO.....	51
4 MODELAGEM NUMÉRICA	55
4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO	55
4.1.1 SOAVE-REDLICH-KWONG	55
4.1.2 Cubic-Plus-Association	58
4.2 MODELAGEM DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	64
4.3 TEORIA DE VAN DER WAALS E PLATTEUW.....	66
4.3.1 Potencial químico da água	68
4.4 ALGORÍTMO DO MODELO TERMODINÂMICO	70
5 RESULTADOS.....	78
5.1 CÁLCULO <i>FLASH</i> BIFÁSICO	78
5.2 HIDRATOS DE GASES PUROS	90

5.2.1	Equilíbrio líquido-líquido-hidrato (LH ₂ O-LV-H)	96
5.2.2	Hidratos de gases puros na presença de inibidores.....	98
5.3	HIDRATOS DE MISTURAS GASOSAS.....	108
5.3.1	Hidratos de misturas gasosas binárias	110
5.3.2	Hidratos de misturas gasosas ternárias	118
5.4	ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS.....	124
6	CONCLUSÕES	128
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS.....	131

1 INTRODUÇÃO

Um tema de grande relevância e que tem recebido considerável atenção ultimamente em Garantia de Escoamento é o escoamento multifásico. No Brasil, em especial, esta linha de pesquisa é motivada pela indústria do petróleo, onde a maior parte da extração é feita em águas profundas, ao longo da costa. Dentro deste tipo de exploração, existem duas grandes etapas que merecem atenção: a perfuração e a produção (Thomas et al.,2001). E em ambas as etapas há a presença de escoamentos multifásicos de misturas de hidrocarbonetos e água.

Os hidrocarbonetos presentes no reservatório de petróleo podem estar sob a forma líquida, como óleos, ou gasosa, como gás natural. Tipicamente, água também está presente nesses reservatórios. A quantidade relativa de cada uma destas três fases (água, óleo e gás) depende do histórico da formação geológica do reservatório em questão.

Na etapa de perfuração, uma broca é responsável pela realização de um furo na rocha, que, depois de ter a 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 dos resíduos resultantes da ação da broca na rocha e, também, tem como objetivo 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 bombeamento, o fluido de perfuração é forçado de volta para a unidade de bombeamento da plataforma através do espaço anular entre o poço perfurado e a coluna de perfuração. 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 etapa de produção, o fluido do reservatório é levado até a plataforma, normalmente pela alta pressão que atua 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 1-1 ilustra como está organizada esta

etapa de produção, onde estão destacados o poço, e os principais elementos da linha de produção e da plataforma. Assim como na perfuração, há escoamento multifásico entre fases líquidas e gasosas no caminho percorrido pelos fluidos desde o fundo do poço até a unidade extratora.

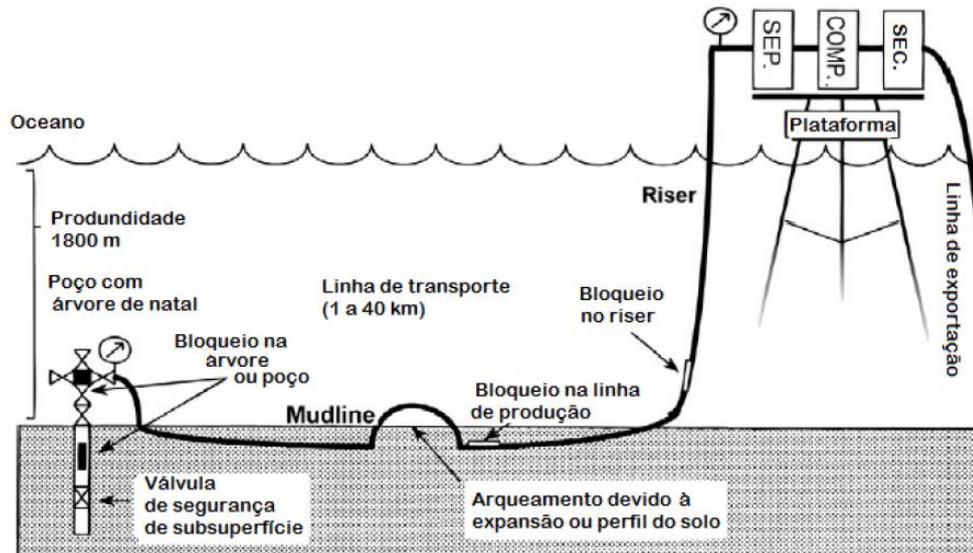


Figura 1-1 - Ilustração da etapa de produção de petróleo. Na plataforma, estão indicadas as unidades de separação, compressão e secagem (remoção de água) do gás.
Fonte: (SLOAN et al., 2011), com adaptações

Existem vários problemas relacionados ao escoamento multifásico de óleo, gás e água, o que, de certa forma, é a razão pela qual há muito interesse em realizar pesquisas nesta área. Em uma pesquisa realizada com cento e dez companhias de energia apontou que a maior parte dos problemas relacionados à exploração e produção de petróleo estão na garantia de escoamento do fluido do reservatório à plataforma (Sloan et al., 2011). Garantir uma produção com segurança com vazões viáveis economicamente pode ser difícil quando há mais de uma fase presente e, principalmente, quando estas interagem entre si. Ao que se refere à formação e deposição de novas fases, algumas das ocorrências problemáticas são (Andrade, 2009):

- Bloqueio por deposições 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 e linhas de produção, onde as mesmas 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 o 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 (Figura 1-2).



Figura 1-2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação.
Fonte: (Site da *Gas Hydrate LLC*.)

A motivação deste trabalho é justamente o terceiro problema citado acima: A formação de hidratos. Enquanto a deposição de parafinas e asfaltenos normalmente demoram meses para ocorrer, a formação de hidratos pode ocorrer em uma escala de horas ou poucos dias caso as condições de temperatura e pressão sejam favoráveis à formação do mesmo. Além disso, com a exploração do petróleo brasileiro avançando para lâminas d'água cada vez mais profundas, há conseqüentemente uma tendência maior a ocorrer problemas com a formação de hidratos devido às condições de altas pressões e baixas temperaturas. Em especial, as condições termodinâmicas do fluido no caminho entre a árvore do poço até o riser (conforme Figura 1-1) são

favoráveis. 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 podem se situar dentro da região de formação de hidratos.

Hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos por água e gás, formados sob condições de baixa temperatura e/ou alta pressão. No hidrato, moléculas de água interconectadas através de ligações de hidrogênio formam uma estrutura cristalina, que possui cavidades livres, possibilitando assim a oclusão de moléculas de hidrocarbonetos leves provenientes do gás natural ou hidrocarbonetos líquidos (moléculas hospedes). As moléculas de gás normalmente ocluídas são metano, etano, propano e dióxido de carbono (Sloan e Koh, 2008).

Os hidratos são formados normalmente entre temperaturas de 0 a 20°C e pressões de 1 a 50 MPa na interface entre a água e o gás (na forma líquida ou condensada). Analogamente a outros fenômenos de mudança de fase, existem algumas condições termodinâmicas de temperatura e pressão onde a água sofre transição para a fase hidrato. Para uma certa temperatura fixa, é possível determinar uma pressão correspondente tal que, abaixo dela, o hidrato não se forma e, acima, há a formação de hidratos. A Figura 1-3 mostra, no plano (T,P), algumas curvas de equilíbrio de formação de hidrato (linhas tracejadas) e um exemplo de trajeto seguido pelo fluido do reservatório (linha sólida), indo do poço até a plataforma. Esta figura faz parte de um estudo de caso realizado por Notz (1994).

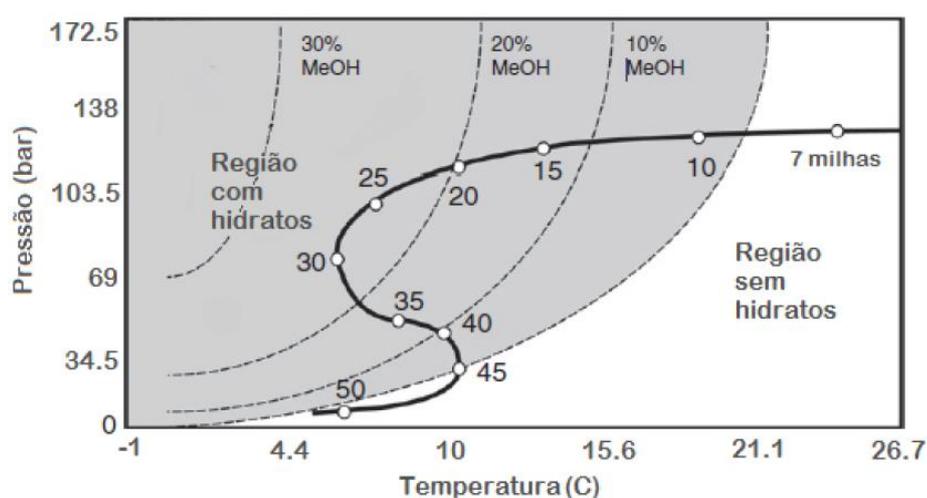


Figura 1-3: Curvas de equilíbrio e do trajeto de uma linha de produção no plano Pressão-Temperatura.

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

Os pontos marcados representam as distâncias (medidas pelo comprimento da linha de produção) da cabeça do poço até a plataforma, onde caso seja necessário, pode-se injetar um inibidor de hidratos, neste caso metanol. O decréscimo de temperatura apresentado no gráfico ao longo da linha de produção é devido à transferência de calor da linha com as regiões do fundo do oceano, que possuem uma temperatura em torno de 4°C. É possível observar que, no caso exemplificado na figura, é preciso uma quantidade superior a 20% em massa de metanol para que não haja risco de formação de hidrato. Também é possível perceber 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). De maneira geral, não há risco de formação de hidratos caso o fluido saindo do poço não troque calor com a água do mar até chegar à plataforma. Devido a este fato, é possível trabalhar sem inibidores no escoamento, desde que este seja rápido o suficiente para manter a sua temperatura fora da região de hidratos. Por outro lado, paradas na produção, dão tempo suficiente para que o fluido na tubulação atinja a temperatura do mar, podendo ocasionar assim a formação de hidratos (Sloan et al.,2011).

No final dos anos 40 e meados dos anos 50, através de dados obtidos experimentalmente por difração de raios X, von Stackelberg e outros colaboradores, Claussen, Pauling e Marsh descobriram duas estruturas cristalinas distintas de hidratos, chamadas de estrutura I (SI) e estrutura II (SII). A Figura 1-4 e a mostram os esquemas das células unitárias de ambas as estruturas (Sloan e Koh, 2008).

Uma célula unitária da estrutura I (Figura 1-4), é constituída por 46 moléculas de água e possui cavidades de diferentes tamanhos. Essa estrutura é constituída por 2 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}), e 6 cavidades maiores, que possuem 14 faces, sendo 12 pentagonais e 2 hexagonais ($5^{12}6^2$). As moléculas de gases associadas à formação de hidratos de estrutura I são aquelas relativamente pequenas (por exemplo, as moléculas de metano, etano e dióxido de carbono).

A estrutura II também possui cavidades que diferem entre si no tamanho. A estrutura ilustrada na Figura 1-4 é composta por 16 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}) e por 8 cavidades maiores, que possuem 12 faces pentagonais e 4 hexagonais ($5^{12}6^4$). As moléculas de propano e isobutano, por exemplo, são gases que formam hidratos de estrutura II.

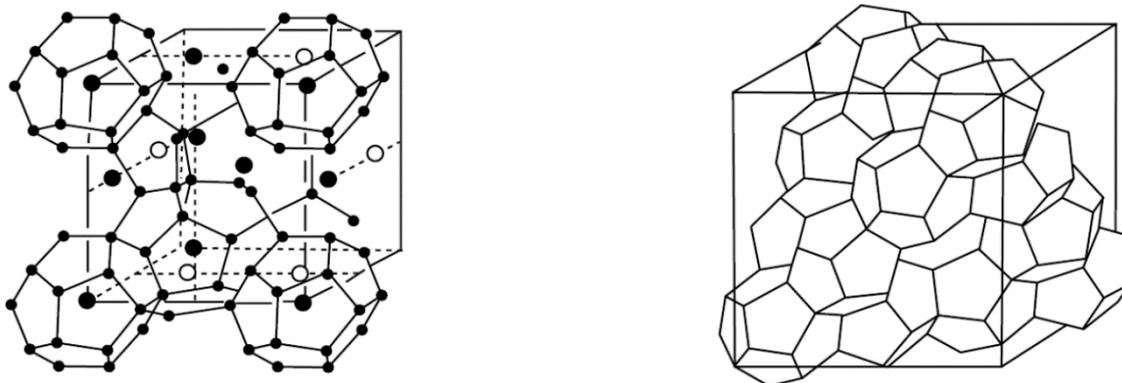


Figura 1-4 – Estrutura SI e SII, respectivamente
Fonte: Sloan e Koh, 2008

Em meados dos anos 80, foi descoberta uma terceira estrutura de hidrato, a estrutura H (sH), por Ripmeester et al., 1987 (Sloan e Koh, 2008). Uma célula unitária dessa estrutura (Figura 1-5) é constituída por três cavidades pequenas 5^{12} (12 faces pentagonais), duas cavidades médias $4^35^66^3$ (3 faces quadradas, 6 pentagonais e três hexagonais) e uma cavidade grande $5^{12}6^8$ (12 faces pentagonais e oito faces hexagonais). A formação da estrutura H requer moléculas pequenas, como as de metano, e moléculas maiores, como as moléculas existentes na gasolina e em frações leves de nafta. Moléculas grandes como a do isopentano, podem formar a estrutura H quando acompanhadas de moléculas menores como as de metano.

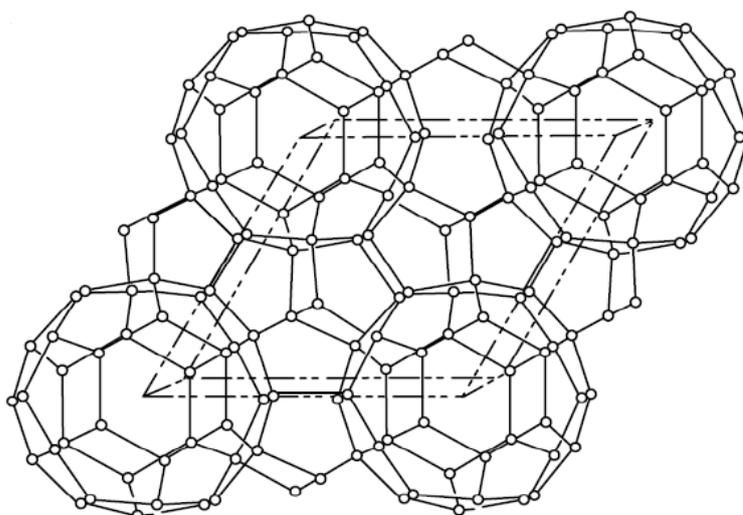


Figura 1-5 - Estrutura H
Fonte: Sloan e Koh, 2008

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

Os mecanismos de formação de hidratos nas tubulações dependem do tipo de escoamento multifásico. É possível classificar o escoamento 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, pois permite a escolha do melhor tipo de inibidor para cada situação. As principais formas de inibição são (Sloan et al., 2011):

- Injeção de inibidores termodinâmicos: são inibidores que aumentam a pressão de formação dos hidratos por reduzirem a atividade da água na fase líquida. Inibidores termodinâmicos geralmente são álcoois, glicóis e sais.
- Injeção de inibidores cinéticos: são inibidores de baixa dosagem que dificultam a formação do cristal pelo efeito que suas longas moléculas constituintes fazem ao se prenderem aos núcleos dos cristais, fazendo com que o tempo de crescimento seja muito longo.
- Injeção de antiaglomerantes: também são inibidores de baixa dosagem 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.
- Construção de dispositivos “cold-flow” nos canais de produção. Basicamente, nesse tipo de prevenção, se procura fazer com que 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.

Quando a fase líquida é dominada pelo óleo, é mais adequado o uso de antiaglomerantes. O mecanismo de inibição permite que o hidrato se forme como pequenos cristais secos a partir de gotículas de água dispersas, impedindo a sua aglomeração. Já quando a água é o composto mais presente, é adequado o uso de inibidores cinéticos ou termodinâmicos. Os inibidores cinéticos ainda são pouco usados, pelo fato de oferecerem maiores riscos, porque apenas retardam o tempo de formação de hidrato ao invés de impedi-la. Devido à boa eficácia dos inibidores termodinâmicos, mesmo contabilizando problemas relativos à contaminação e custos

com separação e reaproveitamento, este tipo de inibidor 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 (como álcoois e sais), o que manteria uma boa margem de segurança relativas à formação de hidratos e economizaria alguns custos relativos à separação e reaproveitamento.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver e implementar um algoritmo robusto de cálculo *flash* para prever as condições de formação de hidratos (pressão e temperatura).

Para alcançar o objetivo geral, foram necessários traçar alguns objetivos específicos:

- 1) Implementar um robusto cálculo flash bifásico (ainda sem a presença de hidratos) para dar suporte ao cálculo flash trifásico (com a presença de hidratos). Foram realizados cálculos de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido e gelo-vapor usando a equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA);
- 2) Otimizar todos os parâmetros de interação binária (k_{ij}) com dados provenientes da literatura;
- 3) Validar o flash bifásico com dados da literatura;
- 4) Implementar um robusto cálculo flash trifásico (com a presença de hidratos) nas regiões líquido-hidrato-vapor, líquido-líquido-hidrato e gelo-hidrato-vapor, ou seja, condições acima ponto quádruplo superior e abaixo do ponto quádruplo inferior. Usou-se o modelo proposto por van der Waals e Platteeuw (1959) para a modelagem da fase hidrato e a equação de estado CPA para as demais fases;
- 5) Otimizar todos os parâmetros de Kihara (ϵ , σ e a) referentes ao modelo de van der Waals e Platteeuw (1959) para gases puros;
- 6) Validar o flash trifásico com dados da literatura e com o software CSMGem desenvolvido no Center for Hydrate Research do Colorado School of Mines.

Os sistemas analisados englobam misturas multicomponentes complexas (hidrocarbonetos, dióxido de carbono, nitrogênio), incluindo misturas de inibidores termodinâmicos de natureza química distinta (sais, álcoois, glicóis).

1.2 JUSTIFICATIVA

Na pesquisa realizada com mais de 100 companhias de energia e que apontou o problema de garantia de escoamento (*flow assurance*) como sendo um dos maiores obstáculos enfrentados pelas indústrias de óleo e gás, elegeu a formação de hidratos como o principal problema em operações de produção (Sloan, 2005). E realmente, a formação de hidratos pode afetar seriamente as operações de produção, causando a interrupção da mesma, gerando queda de produtividade e grandes prejuízos devido ao tempo e aos gastos financeiros despendidos no desbloqueio dos equipamentos e das tubulações, além do risco operacional envolvido.

No Brasil, as reservas de petróleo encontram-se em sua maioria em campos marítimos, exigindo que as atividades de produção atinjam profundidades cada vez maiores. Uma importante descoberta para a indústria petrolífera brasileira e que figura entre as mais importantes descobertas em todo o mundo na última década, foi a província do Pré-sal, composta por grandes acumulações de óleo leve, de excelente qualidade e com alto valor comercial. Uma realidade que nos coloca em uma posição estratégica frente à grande demanda de energia mundial (Petrobras, 2016).

Junto com estas descobertas, vieram novos desafios de como operar com eficiência em águas ultraprofundas, pois novos cenários envolvendo problemas operacionais podem surgir, como a formação de hidratos e a presença de altos teores de dióxido de carbono, comprometendo a segurança do poço e a eficiência operacional.

Devido aos gradientes térmicos e diferenciais de pressão aos quais as linhas de óleo e gás estão submetidas, há uma dificuldade no controle e no conhecimento das melhores condições de operação que evitem a formação de hidratos. Então, predizer em quais condições de P e T as atividades de produção podem ser operadas fora da região de hidratos é fundamental para a garantia do escoamento. Dessa forma,

desenvolver um modelo termodinâmico capaz de prever com precisão as condições de formação de hidratos é importante para a indústria petrolífera.

Um dos principais focos deste trabalho é a modelagem de sistemas ricos em dióxido de carbono. Isso se deve ao fato de que, segundo pesquisas recentes, há uma alta concentração de dióxido de carbono nos poços do Pré-sal: entre 8 a 12% na Bacia de Campos–Tupi, e podendo chegar a frações mássicas superiores a 50% (Melo et al., 2011). Sendo este gás um potencial formador de hidrato nas condições termodinâmicas presentes nas linhas de produção.

Em geral, a água produzida é rica em sais (na sua grande maioria cloreto de sódio), reduzindo assim a tendência de formação de hidratos. Mas nos casos em que o efeito de inibição da água salina produzida não é suficiente para prevenir a formação dos mesmos, inibidores termodinâmicos podem ser injetados nas tubulações, resultando em um sistema contendo sais e inibidor. O conhecimento exato das condições de dissociação de hidratos na presença de soluções aquosas de sais e/ou inibidores termodinâmicos é, portanto, de extrema importância.

Adicionalmente, foi escolhido além do metanol e do etileno glicol (MEG), bastante utilizados pela indústria petrolífera mundial, o etanol como sendo um dos inibidores termodinâmicos implementados. Isso se deve à grande disponibilidade de etanol produzido no Brasil a partir da cana de açúcar. Além disso, 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. Por último, há uma deficiência de dados de equilíbrio disponíveis na literatura para sistemas contendo etanol nas pesquisas de hidrato.

Outro diferencial deste trabalho é a predição das condições de equilíbrio de hidratos para uma ampla faixa de temperatura e pressão. A maioria dos estudos realizados na área abordam a região líquido-vapor-hidrato, e existem poucos trabalhos de modelagem termodinâmica acima do ponto quádruplo superior e abaixo do ponto quádruplo inferior. Um dos objetivos deste estudo é justamente modelar alguns casos nestas condições mais extremas e pouco exploradas.

Portanto, a contribuição deste trabalho está na abordagem de um assunto pouco explorado perante a dificuldade do tema e de sua relevância diante das atividades de exploração e produção de petróleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta um sumário com alguns dos principais trabalhos existentes na literatura sobre a modelagem do equilíbrio de fases envolvendo hidratos.

Inicialmente, será apresentado um breve histórico dos primeiros estudos sobre hidratos. Na sequência, serão revistos alguns dos principais métodos de modelagem das condições de formação de hidratos, e por último são apresentados alguns estudos específicos de modelagem termodinâmica que fizeram o uso da equação de estado CPA juntamente com o modelo proposto por van der Waals e Platteeuw.

2.1 HISTÓRICO DOS PRIMEIROS ESTUDOS

O primeiro indício sobre a existência dos hidratos surgiu no final do século XVIII, quando Joseph Priestley (1790 apud Sloan e Koh, 2008) realizou em laboratório experimentos envolvendo gases e água a baixas temperaturas. Nesses testes, observou-se que um sistema SO_2 e água submetido à baixa temperatura pode se solidificar, no entanto, quando o SO_2 foi substituído por outros gases como o HCl e o SiF_4 , o mesmo fenômeno não foi observado. Como as temperaturas nos experimentos de Priestley eram inferiores ao ponto de gelo, essa primeira evidência de formação de hidrato não é reconhecida devido à incerteza do que realmente foi observado.

Diferentemente dos experimentos de Priestley (1790), os testes efetuados por Humphry Davy (1811 apud Sloan e Koh, 2008) foram realizados à temperatura acima do ponto de gelo, desta maneira, a primeira observação experimental dos hidratos é creditada à Davy (1811). Devido à natureza do hidrato ser instável e também à inexistência de tecnologias adequadas na época, as propriedades do hidrato começaram a serem obtidas somente a partir de 1823, em experimentos realizados por Faraday (1823 apud Sloan e Koh, 2008).

Nos anos posteriores à sua descoberta, os trabalhos realizados na área dos hidratos focaram em identificar todos os componentes que o formavam e também a quantificá-los através das propriedades físicas. O período entre 1810 e 1900 é marcado pela busca em determinar diretamente a composição dos hidratos utilizando

compostos inorgânicos formadores de hidratos (por exemplo: CO₂). No entanto, durante este período o interesse sobre o estudo de hidratos era meramente acadêmico.

Através do desenvolvimento da indústria de gás na América do Norte durante a década de 30, ocorreu um maior desenvolvimento das pesquisas em relação ao fenômeno de formação de hidratos em misturas de hidrocarbonetos. Estudos realizados por Hammerschmidt (1934) indicaram que hidratos de gás eram a causa da obstrução de linhas de gás natural. Devido à esta observação, os hidratos de gás assumiam importância no âmbito industrial. Com isso, estudos a respeito dos hidratos ganharam um novo foco, cujo interesse era adquirir dados experimentais das condições de pressão e temperatura nas quais os hidratos poderiam ser formados a partir de misturas de hidrocarbonetos. Assim, pesquisas foram direcionadas para o desenvolvimento de métodos para prever a formação de hidratos em misturas de gases e também para determinar o efeito de inibidores, como metanol e sais, na formação dos hidratos.

Desde a descoberta de Hammerschmidt (1934), os efeitos de inibidores nas condições de equilíbrio de formação de hidratos vem sendo amplamente estudados. Uma das maiores preocupações da indústria de óleo e gás é o constante aumento do custo de inibição dos hidratos desde 1970. Koh et al. (2002), demonstraram que eram necessários 5 milhões de dólares por ano para prevenir a formação de hidratos através da injeção de metanol em tubulações.

2.2 ESTUDOS DE MODELAGEM

Em relação à determinação das condições de equilíbrio de formação de hidratos (pressão e temperatura), é impraticável realizar experimentos para todos os tipos de misturas gasosas e as diferentes composições que elas podem ter. Neste caso, o desenvolvimento de modelos preditivos confiáveis é de extrema importância. Durante as últimas décadas, diversos métodos de predição foram desenvolvidos e os mais importantes foram listados e estão apresentados neste capítulo.

2.2.1 Modelo dos coeficientes de distribuição (K_{vsi})

O método preditivo inicial foi desenvolvido por Wilcox et al. (1941) e era baseado na distribuição de coeficientes (K_{vsi}). Intuitivamente, Carson e Katz (1942) determinaram que os hidratos eram soluções sólidas que talvez pudessem ser tratados similarmente a uma solução de líquidos ideais. Estabeleceu os valores de K_{vsi} (definido como a razão entre a fração molar de um componente na fase gás e na fase hidrato) para diversos componentes, permitindo assim o cálculo da temperatura e pressão de formação de hidratos em diversas misturas. Esses valores de K_{vsi} foram gerados antes da descoberta das estruturas cristalinas dos hidratos.

Então de acordo com essa metodologia, tem-se que:

$$K_{vsi} = \frac{y_i}{x_{si}} \quad (2.1)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e x_{si} é a fração molar do componente i na fase hidrato em base livre de água.

A condição inicial de formação dos hidratos com base neste método é calculada de forma análoga à determinação do ponto de orvalho no equilíbrio líquido-vapor:

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

O valor de K_{vsi} pode ser obtido através da seguinte equação:

$$\ln K_{vsi} = A + BT + C\Pi + DT^{-1} + ET^{-1} + F\Pi T + GT^2 + H\Pi^2 + I\Pi T^{-1} + J \ln(\Pi T^{-1}) + K(\Pi^2) + L\Pi^{-1} + M T^2 \Pi^{-1} + N \Pi T^{-2} + O \Pi^{-3} + Q T^3 + R \Pi^3 T^{-2} + S T^4 \quad (2.3)$$

onde Π é a pressão em psia, T a temperatura em °F e A,B,C,..., são coeficientes tabelados para cada componente (Sloan e Koh, 2008).

Sabendo a composição do gás do sistema a ser estudado, é possível determinar as pressões de formação de hidratos para diferentes temperaturas, utilizando as equações (2.2) e (2.3). De maneira análoga é possível determinar a temperatura de formação a uma dada pressão.

O método K_{vsi} é anterior ao conhecimento sobre as estruturas cristalinas dos hidratos, apresentando assim uma grande imprecisão. É termodinamicamente impossível que um conjunto de gráficos K_{vsi} sirva para ambas as estruturas (SI e SII), devido ao fato de que possuem diferentes energias de formação. Por exemplo, o K_{vsi} a uma dada temperatura para o metano em uma mistura com formadores de estrutura I não pode ser o mesmo para metano em uma mistura com formadores de estrutura II, pois há uma grande diferença nas estruturas cristalinas. Diferentes estruturas cristalinas resultam em diferentes valores de x_{Si} . O método K_{vsi} foi o primeiro método preditivo de formação de hidratos. Apesar da sua imprecisão, foi um importante passo para os avanços nessa área.

Posteriormente, Poetmann et al. (1989) realizaram cálculos de K_{vsi} levando em consideração as diferentes estruturas dos hidratos (SI e SII). Na mesma época e baseados na termodinâmica estatística, Mann et al. (1989) plotaram diversos gráficos K_{vsi} para uma ampla faixa de temperatura e pressão tanto para a estrutura SI quanto para a estrutura SII, mas esse método não ganhou muita aceitação na indústria.

2.2.2 Gráficos de gravidade de gás e correlações empíricas

Katz (1945) desenvolveu um segundo método no qual foi gerado um gráfico onde é possível estimar a pressão de formação de hidrato através de uma dada temperatura e de uma massa relativa, definida pela razão entre as massas moleculares do gás e do ar. O trabalho original também permitia a determinação do limite de formação de hidratos devido à expansão dos gases naturais, como no estrangulamento de um gás passando por uma válvula. Na Figura 2-1 pode-se observar o gráfico do trabalho de Katz.

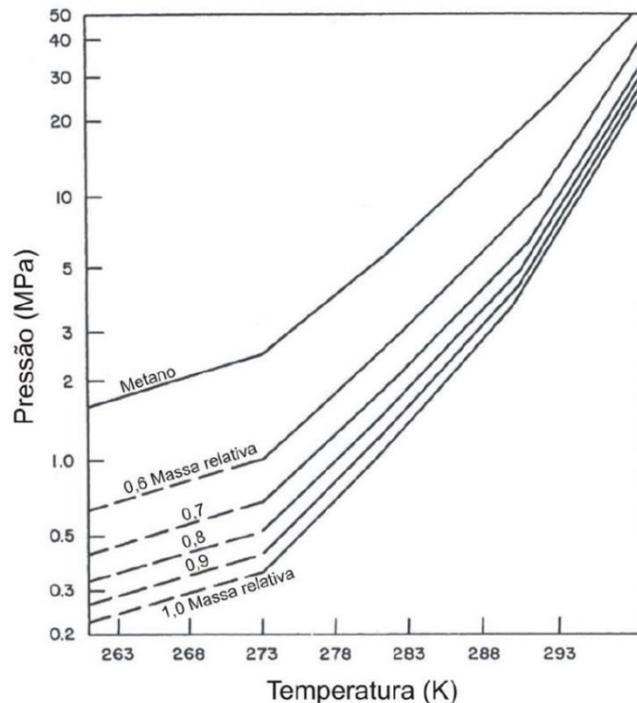


Figura 2-1 – Carta de massa relativa
Fonte: Adaptado de Sloan e Koh, 2008

Através deste gráfico, sabendo-se a massa relativa do gás e a pressão é possível ler diretamente a temperatura de formação do hidrato, ou vice-versa.

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

As técnicas desenvolvidas por Katz permitiram que a indústria pudesse prever as condições de formação de hidratos para misturas, sem a necessidade de métodos mais sofisticados. Um dos problemas do trabalho de Katz é que moléculas diferentes embora possuindo um peso molecular similar apresentam condições de equilíbrio de hidratos distintas, entretanto o modelo prevê os mesmos resultados. Subsequentemente, a área de pesquisa de hidratos focou-se na determinação das estruturas cristalinas do hidrato.

Devido ao fato de que o uso de gráficos para uma grande quantidade de cálculos é muito intenso e demorado, pesquisadores tentaram constantemente encontrar correlações com base em análise de regressões. Seguindo esta metodologia, outras relações que utilizam a massa específica do gás foram

desenvolvidas. Uma destas correlações bastante conhecida é a de Kobayashi et al. (1987). O método é válido somente para gases não ácidos e para um intervalo de temperatura de 274,26 – 288,70 K, pressões de 0,44 – 10,34 MPa e gravidade de 0.552 – 0.9.

Até recentemente, diversas outras correlações foram desenvolvidas como Bahadori (2008), Bahadori e Vuthaluru (2009), Ghiasi (2012).

2.2.3 Modelos Termodinâmicos

Com a determinação das estruturas cristalinas dos hidratos, métodos preditivos mais rigorosos foram formulados para prever as suas propriedades termodinâmicas. Barrer e Stuart (1957 apud Sloan e Koh, 2008) inicialmente sugeriram uma abordagem utilizando a termodinâmica estatística para determinar as propriedades do hidrato. De maneira similar, mas mais bem-sucedida, van der Waals e Platteuw (1959) propuseram as fundações do método utilizado atualmente para modelar termodinamicamente os hidratos. Este método é talvez o melhor exemplo do uso da termodinâmica estatística para prever propriedades macroscópicas, como pressão e temperatura, fazendo uso de propriedades microscópicas como o potencial intermolecular.

A vantagem desse método em relação à exatidão é que, a princípio, ele permite ao usuário prever as propriedades da mistura através dos parâmetros individuais de compostos formadores de hidratos. Como há somente oito componentes dos gases naturais que são capazes de formar hidratos (apesar de haver um infinito número de misturas de gases naturais), o método representou uma tremenda economia em esforços experimentais para a indústria do gás natural (Shanazar et al., 2014).

Na elaboração do modelo sugerido por Van der Waals e Platteuw (1959), foram assumidas quatro hipóteses baseadas na estrutura dos compostos de inclusão. Tais hipóteses são:

1. A contribuição das moléculas responsáveis pela estrutura cristalina para a energia livre é independente da ocupação da cavidade. Essa hipótese também implica que a oclusão da molécula não distorce a cavidade, ou seja, considera que a molécula de gás é suficientemente pequena a ponto de não distorcer a

cavidade. Na época, pouco era conhecido sobre o assunto e acreditava-se no retículo cristalino como uma estrutura rígida, mantidas as ligações de hidrogênio, seria coerente a hipótese da pouca influência das moléculas de soluto sobre os modos vibracional e eletrônico das moléculas de solvente.

2. Em cada cavidade nunca pode haver mais de uma molécula ocluída.
3. Não há interações entre as moléculas hóspedes, o que significa que a energia de cada molécula ocluída é independente do número e do tipo das outras moléculas hóspedes.
4. Os efeitos quânticos não são considerados, a estatística clássica é válida.

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

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^\Pi = \Delta\mu_W^\Pi \quad (2.4)$$

onde, μ_W^H é o potencial químico da água na fase hidrato, μ_W^β é o potencial químico da água no hidrato vazio que pode ser considerado metaestável, pois o hidrato necessita possuir uma molécula ocluída para se tornar estável e por último, μ_W^Π é o potencial químico da água em outro estado de equilíbrio, que pode ser água líquida, gelo ou ambos.

Segundo o modelo de Parrish e Prausnitz (1972), a diferença de potencial químico da água na fase hidrato é dada por:

$$\Delta\mu_W^H(T,P) = -RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (2.5)$$

Sendo R a constante universal dos gases, T a temperatura, ν_i o número de cavidade do tipo i por molécula de água no retículo cristalino do hidrato e Y_{ki} é a probabilidade de uma molécula k ser ocluída em uma cavidade do tipo i .

A probabilidade de uma determinada molécula ser ocluída em uma cavidade k é dada por um modelo similar ao de adsorção de gás de Langmuir.

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

onde $f_k(T, P)$ é a fugacidade da molécula hospede k e a constante de Langmuir, C_{ki} , do modelo é definido como sendo:

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

onde, $\omega(r)$ é o potencial da célula esfericamente simétrica, k a constante de Boltzmann e r a posição radial.

Estudos feitos através da difração de raios-x em hidratos gasosos demonstraram a esfericidade das cavidades e suas paredes constituídas por um grande número de átomos. Desta maneira, concluiu-se que o campo de forças que atua sobre uma molécula gasosa em sua cavidade seria aproximadamente simétrico. Conseqüentemente, a energia potencial de uma molécula de soluto afastada a uma distância r do centro de sua cavidade foi descrita pelo potencial esfericamente simétrico proposto por Lennard-Jones. Os resultados obtidos através destas considerações foram satisfatórios para gases monoatômicos e moléculas esféricas.

McKoy e Sinanoglu (1963) e Child (1964) aperfeiçoaram o método desenvolvido por van der Waals e Platteeuw fazendo o uso de diferentes potenciais intermoleculares, como o potencial de Kihara. Pesquisadores da universidade de Rice, como Marshall et al. (1964) e Nagata e Kobayashi (1966a, b), primeiramente ajustaram os parâmetros dos hidratos através de dados experimentais para o metano, nitrogênio, e argônio. Parrish e Prausnitz (1972) mostraram em detalhes como esse método pode ser estendido para todos os gases naturais e hidratos com mais de um composto formador.

O potencial de Kihara (ϕ) é definido como:

$$\phi(r) = \infty \quad \text{para } r < 2a \quad (2.8)$$

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

onde r é a distância entre os centros da molécula ocluída e da molécula de água, a é o raio do núcleo esférico, σ é a distância entre núcleos na posição de energia potencial nula e ϵ é chamada de profundidade do poço.

O potencial da célula $\omega(r)$ pode ser encontrado através do cálculo da média das energias potenciais entre a molécula ocluída e cada molécula de água localizada na superfície da cavidade esférica. Ou seja:

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

onde,

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

sendo z o número de coordenação da cavidade, R o raio da cavidade e r a distância entre a molécula ocluída e o centro da cavidade. Desta maneira, é possível efetuar o cálculo da constante de Langmuir equacionada anteriormente.

Esforços feitos para melhorar as considerações originais propostas por van der Waals e Platteeuw foram detalhados em uma revisão feita por Holder et al. (1988). Wagner et al. (1985) e depois Anderson e Prausnitz (1986) apresentaram melhorias para a modelagem na presença de inibidores. Robinson e Ng (1976) introduziram parâmetros de interação entre as moléculas hospedeiras em seu esquema preditivo, que mais tarde foram reunidos por Nolte et al. (1985). Na Universidade de Heriot-Watt, o grupo de Tohidi e Danesh geraram outra extensão ao modelo de van der Waals e Platteeuw, com ênfase em sistemas contendo óleo e condensados (Avlonitis et al., 1989; Avlonitis, 1994; Tohidi et al., 1994a).

O modelo desenvolvido por van der Waals e Platteeuw acoplado a uma equação de estado é utilizado para modelar a fase hidrato em programas de *flash*

desenvolvidos por diversos pesquisadores (Bishnoi et al., 1989; Cole e Goodwin, 1990; Edmonds et al., 1994; Tohidi et al., 1995 a; Ballard, 2002; Mahabadian et al., 2016). Esses cálculos de *flash* predizem o equilíbrio entre a fase hidrato e as outras fases presentes no sistema.

Rossi (1990) utilizou a equação de estado de Peng-Robinson para o cálculo das fugacidades dos componentes na fase líquida e gasosa e com esses dados alimentou o modelo de van der Waals e Platteeuw para o cálculo das condições de formação de hidratos para sistemas contendo metano puro e para misturas gasosas. Ele também avaliou as condições de equilíbrio de hidratos na presença de inibidores como metanol e MEG, foi utilizado o modelo UNIQUAC para o cálculo da atividade da água na presença destes inibidores.

Zuo e Stenby (1997) utilizaram a equação de estado de Patel–Teja para o cálculo das solubilidades dos gases em água e aplicaram van der Waals e Platteeuw para prever as condições de equilíbrio de hidratos. Javanmardi et al. (1998, 2001) utilizaram o modelo de vdW-P para sistemas com gases puros e misturas de soluções eletrolíticas. Diversas misturas contendo eletrólitos (NaCl, KCl e CaCl₂) foram testadas, o modelo também analisou gases com alta solubilidade em água, como por exemplo o CO₂.

Outros trabalhos também avaliaram o efeito dos eletrólitos na formação de hidratos. Em um estudo mais recente nesta área, Shabani et al. (2007) através de vdW-P desenvolveram um método de predição das condições de equilíbrio de hidratos na presença de soluções eletrolíticas. O modelo utilizado foi o de aproximação esférica média de Ghotbi-Vera (SGV-MSA) para o cálculo da atividade da água na presença de eletrólitos.

Yoon et al. (2002) elaboraram um modelo generalizado baseado em van der Waals e Platteeuw para gases puros e misturas. A equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) modificada pela regra de mistura de Huron-Vidal de segunda ordem (MHV2) foi aplicada para o cálculo da fugacidade de todos os componentes tanto na fase líquida quanto na fase gasosa.

Uma equação de estado eletrolítica foi utilizada por Vu et al. (2002) para levar em consideração o efeito do sal em sistemas contendo metanol. Foram estudadas as condições de formação para hidratos de metano e dióxido de carbono.

Devido à natureza não polar dos gases naturais, como metano e etano, a sua solubilidade em água é bem pequena. Entretanto, para gases ácidos como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio ocorre o contrário. Sun e Chen (2005) apresentaram um novo método para a modelagem destes gases, considerando a dissolução dos gases na água e a reação de hidrólise devido à essa dissolução

Kakitani (2014) realizou um trabalho em que desenvolveu um modelo termodinâmico para a predição das condições de formação dos hidratos baseado na teoria de sólido ideal de van der Waals e Platteeuw. Para os cálculos de equilíbrio da fase hidrocarboneto foi utilizada a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Foram realizadas medidas experimentais para metano puro e para uma mistura metano (90% em mol) e dióxido de carbono (10% em mol). Os testes foram efetuados em duas bancadas distintas, mas ambos baseados no método isocórico. Os resultados experimentais e numéricos obtidos foram comparados com dados da literatura para validar o modelo termodinâmico proposto, o aparato experimental e o procedimento adotado. Em geral, os resultados apresentaram boa concordância entre os dados experimentais e os da modelagem numérica.

Devido ao fato de que a formação de hidratos é um problema para a indústria do petróleo, faz-se uso de técnicas que previnem a formação do mesmo através do uso de substâncias chamadas de inibidores. Os principais tipos de inibidores termodinâmicos utilizados são álcoois e glicóis. Estes compostos são chamados de associativos, pois eles formam ligações de hidrogênio e é justamente esta característica deles que fazem que eles inibam a formação de hidratos.

Espécies que formam ligações de hidrogênio geralmente exibem um comportamento termodinâmico não usual. As fortes interações atrativas entre as moléculas da mesma espécie (auto associação) ou entre moléculas diferentes (associação cruzada), podem afetar fortemente as propriedades dos fluidos e devem ser consideradas no desenvolvimento de um modelo termodinâmico confiável. As equações de estado cúbicas, bastante difundidas na indústria do petróleo, não apresentam um termo que contabilize de forma explícita a associação química e, portanto, apresentam pobre desempenho quando utilizadas para modelar sistemas complexos. Por isso, ultimamente em pesquisas que envolvem hidratos e sistemas de inibidores termodinâmicos, faz-se o uso de equações que possuam o termo

associativo. Uma equação de estado que está sendo bastante utilizada na área é a Cubic-Plus-Association, também conhecida como CPA.

2.3 ESTUDOS DAS CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS UTILIZANDO A CPA

A Cubic-Plus-Association, CPA, foi apresentada inicialmente por Kontogeorgis et al. (1996) e, segundo os autores, foi desenvolvida para lidar com sistemas complexos de uma maneira matematicamente mais simples que outras equações que consideram as forças associativas.

A equação de estado CPA é composta pela soma de dois termos. É a combinação da equação de estado clássica Soave-Redlich-Kwong (SRK) com um termo de associação química similar ao da equação SAFT. Desta maneira, quando aplicada a sistemas mais simples, onde não há associação, a CPA, recai para a SRK.

Inicialmente, a equação de estado CPA foi aplicada com sucesso em sistemas contendo álcoois e água. Voutsas et al. (1997) e Yakoumis et al. (1997) aplicaram o mesmo modelo na modelagem de misturas binárias contendo álcool e hidrocarbonetos. Em 1999, Kontogeorgis et al. (1999) e Voutsas et al. (1999) testaram a equação em sistemas ternários contendo água, álcool e alcanos obtendo resultados bem próximos aos dados experimentais. Ao longo dos últimos anos, muitos outros trabalhos vêm sendo publicados utilizando a equação CPA. Foram apresentados bons resultados na aplicação desta equação em sistemas contendo polímeros e solventes (Kontogeorgis et al., 2000), sistemas multicomponentes contendo água, glicol, álcool e alcanos (Derawi et al., 2003), ácidos orgânicos (Derawi et al., 2004) e aminas (Kaarsholm et al., 2005) entre outros de importância para indústria de óleo e gás. Kontogeorgis e Folas (2010) apresentaram ainda uma série de aplicações da CPA na indústria de óleo e gás e na indústria química. Foram apresentados resultados de predição de equilíbrio de formação de hidratos, equilíbrio de hidrocarbonetos em presença de água e em misturas de gases ácidos.

Ao longo dessa seção, serão apresentados alguns trabalhos que utilizaram a CPA como equação de estado para modelar as outras fases em equilíbrio com a fase hidrato. A maioria destes trabalhos foi desenvolvida no *Center for Gas Hydrate*

Research do Instituto de Engenharia de Petróleo da Universidade de Heriot-Watt em Edimburgo na Escócia.

Haghighi et al. (2009a, 2009b) desenvolveram dois trabalhos onde apresentaram o estudo das condições de formação de hidrato na presença de inibidores.

No primeiro artigo, estudaram dois sistemas diferentes. Um composto por metano puro, água e etileno glicol, e um segundo sistema constituído de gás natural, água e etileno glicol. Foi realizada uma abordagem experimental, onde utilizaram soluções com concentração de etileno glicol variando de 10% até 50% em massa, já a temperatura e a pressão variaram entre 258,85-293,55 K e 1,855-37,448 MPa. Os dados experimentais obtidos foram comparados aos dados presentes na literatura e também aos resultados numéricos obtidos através do uso da CPA como equação de estado acoplada ao modelo de van der Waals e Platteeuw. Foi observado uma boa concordância entre os pontos obtidos experimentalmente e os calculados através da modelagem termodinâmica.

O segundo artigo é muito similar ao primeiro, a única diferença é que utilizaram metanol como inibidor termodinâmico no lugar do etileno glicol. Neste trabalho, também foi calculado a diminuição da temperatura de congelamento da mistura aquosa através da adição do álcool. As soluções de metanol nos experimentos variaram de 10% até 60% de concentração em massa, já a temperatura e pressão variaram entre 242,55-290,2 K e 2,021-36,343 MPa, respectivamente. Assim como no trabalho anterior, os resultados obtidos foram satisfatórios.

Chapoy et al. (2010) apresentaram um artigo em que analisaram as condições de equilíbrio de hidratos para três sistemas diferentes, um contendo metano e água e outros dois contendo diferentes misturas gasosas e água. Para a análise experimental, foi utilizado uma metodologia analítica, fazendo-se uso de espectrometria de absorção a laser. Os pontos de equilíbrio foram levantados para pressões e 5 MPa a 40 MPa, e temperaturas entre 250,55K e 288,15K. Os dados obtidos experimentalmente foram utilizados para validar os resultados preditivos obtidos através da equação de estado CPA e van der Waals e Platteeuw, nos comparativos também foram utilizados dados obtidos da literatura.

Chapoy et al. (2012a) apresentaram um estudo do equilíbrio de fases com a presença de hidratos em um sistema composto de água deionizada e CO₂ com

elevado índice de pureza (fração mássica de 0,99995). Foram realizados experimentos a uma pressão de 13,9 MPa e temperaturas entre 253,15 K e 277,5 K. Os autores também fizeram uma análise preditiva do equilíbrio de fases, utilizando três equações de estado diferentes: Valderama-Patel-Teja, CPA e SRK. Os resultados obtidos experimentalmente e através da modelagem termodinâmica foram comparados com outros dados da literatura. Concluiu-se no âmbito geral que Valderama-Patel-Teja apresentou melhores resultados, seguido pela CPA e depois pela SRK.

Chapoy et al. (2012b) , estudaram um sistema composto de gás natural, água e inibidores termodinâmicos, assim como nos trabalhos de Haghghi et al. (2009a, 2009b), mas com a diferença que neste trabalho há a presença de soluções salinas além do MEG, ou seja, há uma mistura de inibidores. O artigo apresenta o cálculo do coeficiente de atividade da água à temperatura de 298,15K e à pressão atmosférica para cinco soluções ternárias (MEG–H₂O–NaCl, MEG–H₂O–CaCl₂, MEG–H₂O–MgCl₂, MEG–H₂O–KCl, MEG–H₂O–NaBr) e também para misturas dos diversos sais citados acima. Para a determinação do coeficiente de atividade, utilizaram a equação de estado CPA combinada com um termo eletrostático do modelo de Debye-Huckel. A interação entre os sais e os inibidores termodinâmicos pode ser desconsiderada para concentrações de inibidores menores que 20% em massa. A atividade da água também foi determinada experimentalmente através de um medidor de umidade eletrolítico resistivo e os dados obtidos foram comparados com os dos métodos preditivos. Além da modelagem matemática, foram feitos experimentos com pressões que variaram de 1,75 MPa a 24,74 MPa e temperaturas de 248,25 K a 286,65 MPa.

Em 2012, foram lançados também outros dois trabalhos relacionados aos hidratos e à CPA, mas diferentemente dos trabalhos anteriores, eles não foram desenvolvidos para a indústria do petróleo.

Herslund et al. (2012) estudaram o equilíbrio de fases na formação de hidratos de um sistema ternário constituído de CO₂, N₂ e H₂O. A CPA foi utilizada para modelar as fases fluidas e van der Waals e Platteuw para a fase hidrato. Para o cálculo dos coeficientes de Langmuir foram implementados dois modelos diferentes, o primeiro utiliza uma abordagem de mecânica estatística baseado no teorema de Lennard-Jones-Devonshire, utilizando o potencial esférico da célula de Kihara. Já o segundo modelo é baseado na teoria de adsorção de Langmuir. Pela presença de dois gases

formadores de hidrato, quatro parâmetros foram ajustados para o primeiro modelo e dezesseis para o segundo. Esse ajuste foi realizado através de dados encontrados na literatura. Assumiu-se que para concentrações molares iniciais de CO₂ menores do que 15% forma-se hidratos de estrutura sII e para valores acima a sI é formada. Os valores obtidos através da modelagem termodinâmica foram validados com dados da literatura. Com os parâmetros ajustados, o modelo I prevê uma faixa de transição da estrutura sI para sII entre 12% e 16% molar de CO₂ (há também uma dependência da temperatura). O modelo II prevê que a estrutura sI é estável para frações molares de CO₂ na fase vapor na ordem de 0,001 a 0,2. Uma vez que existe uma disparidade entre os diferentes dados da literatura para este sistema, não foi possível concluir qual dos dois modelos apresentou melhor desempenho.

Nikbakht et al. (2012) estudou a utilização de hidratos em sistemas de refrigeração. O artigo apresenta as condições de dissociação de hidrato de três diferentes fluidos refrigerantes R-134a, R-141b e R-152a. A CPA é utilizada para a modelagem da fase fluida e van der Waals Platteuw da fase hidrato. Os parâmetros do potencial de Kihara dos fluidos refrigerantes foram estimados através de um esquema de otimização implícito minimizando a diferença do potencial químico da água na fase hidrato e fluida. A faixa de temperatura analisada foi de 272 K a 288 K, os resultados obtidos foram comparados a dados experimentais disponíveis na literatura e mostraram-se satisfatórios.

Na mesma linha que o artigo de Nikbakht et al. (2012), Karamoddin et al. (2013) publicaram uma análise das condições de equilíbrio para a formação de hidratos de clorodifluormetano e 1,1,1,2 – tetrafluoretano. A faixa de trabalho foi de 278 K a 290 K para o primeiro sistema e de 280 K a 285 K para o segundo sistema. Para a modelagem das fases líquida e gasosa foram utilizadas as equações de estado de Valderama-Patel-Teja, CPA e SRK, já para a fase hidrato usou-se o modelo de van der Waals e Platteeuw. Os parâmetros de interação binária e do potencial de Kihara foram otimizados através dos dados experimentais. Todos os métodos preditivos apresentaram resultados satisfatórios em relação ao observado experimentalmente.

Chapoy et al. (2013) investigaram um sistema composto por etileno, propileno e água. No trabalho, eles comparam os resultados da modelagem utilizando a CPA com os de Valderama-Patel-Teja combinada com as regras de mistura NDD. Foram utilizados dados de solubilidade e pontos de dissociação do hidrato encontrados na

literatura para a regressão dos parâmetros dos modelos. Realizaram também experimentos utilizando a metodologia isocórica e os resultados obtidos foram comparados com os da literatura e os da modelagem termodinâmica.

Zarenezhad et al. (2013) realizaram um trabalho onde a fase fluida era modelada pela CPA, mas diferentemente dos outros trabalhos apresentados anteriormente, na modelagem da fase hidrato foi utilizado o equacionamento proposto por Chen-Guo. Neste artigo é realizado um estudo do equilíbrio de fases de hidrato de CO₂ e de H₂S, o coeficiente de fugacidade calculado pela equação de estado é corrigido devido ao efeito eletrostático da hidrólise dos gases através da relação de Pitzer-Debye-Huckel. Foram realizados também experimentos para validar os resultados obtidos matematicamente, as temperaturas analisadas foram de 273 K a 300 K e as pressões de 7 bar a 100 bar. De maneira geral, os modelos utilizados apresentaram um desvio médio de 3,32% em relação ao experimental, sendo esse valor bem abaixo do desvio apresentado por equações de estado mais comuns, como as cúbicas por exemplo.

Herslund et al. (2014a, 2014b) voltaram a publicar dois trabalhos referente à captura de dióxido de carbono através do hidrato. Na primeira publicação, é apresentado um processo para a captura de CO₂ após a combustão. Foram estudados dois tipos de processos, um com a utilização de ciclopentano como promotor de hidratos e o outro sem. No processo onde não se adiciona nenhum produto que promova a formação de hidratos, operando isotermicamente a 280 K, foram necessários três estágios de formação e separação. A pressão mínima requerida no primeiro cristalizador foi de 24,9 MPa e no final de todo o processo consegue-se recuperar o CO₂ com uma pureza de 97% molar a uma pressão de 3,65 MPa e temperatura de 280K. Já quando utiliza-se o ciclopentano na concentração de 5% molar (em relação à vazão de alimentação), o número total de estágios torna-se quatro, mas o primeiro opera a uma pressão de 1,04 MPa e 285 K. A pureza final obtida foi de 95% molar. A modelagem do hidrato foi feito de van der Waalse Platteeuw e dos fluidos através da CPA.

No segundo artigo apresentado por Herslund et al. (2014 b), também há a presença de compostos promotores de hidratos. Este estudo apresenta tanto dados experimentais quanto a modelagem termodinâmica para o equilíbrio de formação de hidratos de CO₂ na presença de tetrahidrofurano e ciclopentano. É demonstrado

experimentalmente que a adição de aproximadamente 5% molar de tetrahidrofurano como promotor de hidratos na fase líquida de um sistema contendo ciclopentano reduz a pressão de formação do hidrato em até 20%. Este efeito de queda de pressão deve-se ao fato de que o tetrahidrofurano desloca o ciclopentano das cavidades maiores da estrutura de hidrato sII a partir do efeito sinérgico. O efeito sinérgico mais pronunciado (maior queda de pressão) é previsto em cenários onde metade do ciclopentano na fase hidrato é substituído pelo tetrahidrofurano. A modelagem termodinâmica foi feita da mesma maneira que no artigo anterior.

Burgass et al. (2014) levantaram informações sobre as condições de equilíbrio para a formação de hidratos de CO₂ a temperaturas menores que 263,15K devido à baixa quantidade de estudos realizados nesta faixa de temperatura. O intervalo de temperatura e pressão escolhido foi de 223,15 K a 263,15 K e de 1,0 MPa a 10,0 MPa, respectivamente. Foram realizados testes experimentais e modelagem termodinâmica utilizando a CPA. Tanto os dados obtidos experimentalmente quanto os resultados do método preditivo foram comparados aos encontrados na literatura.

Ferrari et al. (2016) investigaram o equilíbrio de fases para a formação de hidratos de dióxido de carbono em sistemas com a presença de inibidor termodinâmico, etanol, e sem a presença do mesmo. Foi realizado tanto uma abordagem experimental quanto a utilização de modelos preditivos como van der Waals e Platteeuw para modelar a fase hidrato e a CPA para o cálculo das condições dos fluidos. Os parâmetros do potencial de Kihara foram estimados utilizando dados experimentais e da literatura. O método experimental empregado é o isocórico. As temperaturas analisadas foram de 275,65 K até 281,65 K e as pressões variaram até 3,5 MPa.

Mohammadreza et al. (2016) investigaram o desenvolvimento de um novo algoritmo *flash* para o cálculo de condições de equilíbrio na presença de hidratos. Foram realizados experimentos com sistemas multicomponentes para a validação do novo modelo proposto e os resultados obtidos foram satisfatórios. O algoritmo é baseado na minimização da energia livre de Gibbs e na equação de Rachford-Rice reformulada. A equação de estado utilizada na modelagem das fases fluidas é a CPA, com a parte física advindo da equação de Peng-Robinson e o modelo de van der Waals e Platteeuw é aplicado na modelagem da fase hidrato.

A Tabela 2-1 resume os artigos apresentados nessa subseção que utilizam a CPA para modelos de equilíbrio envolvendo hidratos.

Tabela 2-1 - Resumo dos artigos estudados sobre hidratos que utilizam a CPA

Artigo	Área de aplicação	Componentes ocluídos no hidrato	Inibidores	Modelagem termodinâmica
Haghighi et al. (2009a)	Garantia de escoamento	Metano Gás natural	Etilenoglicol	VdW-P CPA
Haghighi et al. (2009b)	Garantia de escoamento	Metano Gás natural	Metanol	VdW-P CPA
Chapoy et al. (2010)	Garantia de escoamento	Metano Misturas gasosas	Não	VdW-P CPA
Chapoy et al. (2012a)	Garantia de escoamento	Dióxido de carbono	Não	VdW-P CPA SRK V-P-T
Chapoy et al. (2012b)	Garantia de escoamento	Gás natural	MEG + NaCl MEG + CaCl ₂ MEG + MgCl ₂ MEG + KCl MEG + NaBr MEG + misturas salinas	VdW-P CPA + D-H
Herslund et al. (2012)	Captura de gases	Dióxido de carbono + nitrogênio	Não	VdW-P CPA
Nikbakht et al. (2012)	Refrigeração	R-134a R-141b R-152a	Não	VdW-P CPA
Karamodin et al. (2013)	Refrigeração	Clorodifluormetano 1,1,1,2 – tetrafluoretano	Não	VdW-P CPA SRK V-P-T
Zarenezhad et al. (2013)	Garantia de escoamento	Dióxido de carbono Sulfeto de hidrogênio	Não	Chen-Guo CPA + P-D-H
Chapoy et al. (2013)	Garantia de escoamento	Etileno + propileno	Não	VdW-P CPA V-P-T+NDD
Burgass et al. (2014)	Garantia de escoamento	Dióxido de Carbono	Não	VdW-P CPA
Herslund et al. (2014 a)	Captura de gases	Dióxido de Carbono Ciclopentano	Não	VdW-P CPA
Herslund et al. (2014 b)	Captura de gases	Dióxido de Carbono Ciclopentano THF	Não	VdW-P CPA
Ferrari et al. (2016)	Garantia de escoamento	Dióxido de Carbono	Etanol	VdW-P CPA
Mohammadreza et al. (2016)	Garantia de escoamento	Metano Etano Propano Isobutano n-Butano Dióxido de Carbono Nitrogênio Ciclopentano Benzeno Tolueno Sulfeto de hidrogênio Meta-xileno	Não	VdW-P CPA

2.4 CONSIDERAÇÕES

Após a presente Revisão Bibliográfica, pode-se observar que a grande maioria dos trabalhos de modelagem termodinâmica na presença de hidratos trata a fase hidrato através do modelo de van der Waals e Platteeuw (1959). As demais fases presentes no equilíbrio juntamente com a fase hidrato têm sido abordadas através de equações de estado; na grande maioria dos trabalhos essa equação de estado é uma cúbica. O uso de outra equação de estado, como a CPA, para cálculos de equilíbrio dessa natureza foi investigado basicamente nos trabalhos do grupo de pesquisa Center for Gas Hydrate Research de Heriot-Watt. A equação de estado CPA captura interações intermoleculares, como as associações, que as equações cúbicas não estão habilitadas a representar. A correta representação termodinâmica dessas interações intermoleculares é fundamental para uma modelagem mais precisa desse tipo específico de equilíbrio. Sendo assim, ainda existe uma lacuna na literatura quanto ao uso da CPA nos cálculos de equilíbrios de fases envolvendo hidratos. O presente trabalho pretende colaborar no sentido de continuar investigando o uso dessa equação de estado específica nesse tipo de modelagem.

3 FORMULAÇÃO TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES

No presente capítulo, são descritas as relações termodinâmicas necessárias na modelagem matemática de equilíbrio de fases da formação de hidratos. Inicialmente, será apresentado uma introdução aos critérios que definem o equilíbrio termodinâmico em sistemas multifásicos. Após feita essa análise, serão definidas e trabalhadas algumas das variáveis de uso conveniente em cálculos de equilíbrio.

3.1 DETERMINAÇÃO DO ESTADO TERMODINÂMICO DE UM SISTEMA

Inúmeras variáveis podem ser utilizadas na determinação de um estado termodinâmico de um sistema, porém para sistemas multifásicos é conveniente descrever cada fase α através da sua temperatura, pressão e composição. De maneira simbólica, qualquer variável termodinâmica intensiva C que constitui esta fase pode ser determinada em função destes parâmetros.

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

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

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

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

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

O potencial químico de uma substância pode ser calculado através da seguinte relação:

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

onde S_i^α e V_i^α são a entropia e o volume parcial molar da substância i na fase α , respectivamente. Esta relação apresentada acima é conhecida como relação de Gibbs-Duhem. Ela é importante, pois através dela verifica-se que caso a pressão e a temperatura são mantidas constantes, o primeiro somatório da equação (3.3) reduz-se a zero. Sendo a energia livre total igual a:

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

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

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

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

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

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

3.2 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: $\mu^\alpha = \mu^\beta$ para quaisquer fases α e β

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

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

onde $\Gamma_i(T)$ é uma função dependente apenas da temperatura e varia de acordo com a substância e f_i^α é a fugacidade do composto i na fase α . Para a compreensão do conceito de fugacidade, pode-se pensar nela como sendo uma espécie de “pressão corrigida”. De fato, a fugacidade possui as mesmas unidades que a pressão e uma substância transfere-se de uma fase com maior fugacidade para uma fase com menor, até que elas se igualem no equilíbrio. Para demonstrar que as fugacidades se igualam no equilíbrio, parte-se da igualdade do potencial químico de uma fase α e β , e a equação (3.8) torna-se:

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

Como Γ_i não depende da fase e sim da temperatura e nas condições de equilíbrio essa grandeza é a mesma para ambas as fases, simplificando a equação acima tem-se que:

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

Este critério será utilizado mais adiante nas rotinas de cálculo *flash*

3.3 .COEFICIENTES DE FUGACIDADE E ATIVIDADE

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

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

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

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

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

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

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

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

Ou

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

A equação acima mostra que a razão entre as frações molares nas fases α e β é igual à razão entre os seus respectivos coeficientes de fugacidade. Esta razão é denominada de constante de equilíbrio entre as fases e é representada pelo símbolo $K_i^{\alpha\beta}$. Como pode ser observado, conhecendo-se os coeficientes de fugacidade de cada fase, é possível calcular as composições das mesmas.

É interessante demonstrar que as variações na fugacidade de uma substância estão relacionadas diretamente a variações no potencial químico. Analisando-se a equação (3.8) para um sistema que possui duas fases, não necessariamente em equilíbrio, mas à mesma temperatura, chega-se as seguintes equações:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} \right) \quad (3.16)$$

$$\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} = \exp \left(\frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{RT} \right) \quad (3.17)$$

Introduzindo um terceiro potencial químico relacionado a um estado de referência μ_i^0 , tem-se

$$\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} = \left(\exp \frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^0 - (\mu_i^\beta - \mu_i^0)}{RT} \right) = \left(\exp \frac{\Delta\mu_i^{\alpha-0} - \Delta\mu_i^{\beta-0}}{RT} \right) \quad (3.18)$$

onde $\Delta\mu_i^{\alpha-0}$ e $\Delta\mu_i^{\beta-0}$ são as diferenças do potencial químico nas fases α e β em relação ao estado de equilíbrio. A introdução deste estado de equilíbrio será necessária na descrição do potencial químico da água na fase hidrato.

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

$$a_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{f_i} \quad (3.19)$$

Nesta equação, f_i é a fugacidade da substância i em um estado puro, à mesma pressão e temperatura que se encontra na fase α . Substituindo a equação (3.13) para ambas as fugacidades na equação (3.19), tem-se

$$a_i^\alpha = \frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{\phi_i} \quad (3.20)$$

Aplicando a definição da atividade, equação (3.19), na definição da fugacidade, equação (3.8), tem-se

$$\mu_i^\alpha = \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i a_i^\alpha) \quad (3.21)$$

e

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (3.22)$$

Portanto

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln(a_i^\alpha) \quad (3.23)$$

A equação anterior pode ser escrita em termos dos coeficientes de fugacidade.

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln\left(\frac{x_i^\alpha \phi_i^\alpha}{\phi_i}\right) \quad (3.24)$$

3.4 VARIAÇÕES NO POTENCIAL QUÍMICO

No modelo implementado neste trabalho, existe o equilíbrio entre três fases: uma fase rica em água, a fase hidrato e por último uma fase rica em gás formador de hidrato (é importante ressaltar que este gás pode se apresentar na forma condensada).

Seguindo o critério de equilíbrio, é necessário que o potencial químico da água na fase líquida e hidrato sejam iguais. Na obtenção destes potenciais químicos (que dependem da temperatura e pressão), parte-se de um estado comum da água (P_0, T_0) e percorre-se dois caminhos diferentes (Parrish, Prausnitz, 1972). Para isso, utiliza-se uma pequena variação da relação de Gibbs-Duhem para uma substância pura (Equação(3.4)), mostrada conforme a equação a seguir (Sandler, 1999):

$$d\left(\frac{\mu_i(T,P)}{RT}\right) = -\frac{H_i(T,P)}{RT^2}dT + \frac{V_i(T,P)}{RT}dP \quad (3.25)$$

Integrando,

$$\frac{\mu_i(T,P)}{RT} - \frac{\mu_i(T_0,P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_i}{RT^2}dT + \int_{P_0}^P \frac{V_i}{RT}dP \quad (3.26)$$

As integrais em T e P são integrais ao longo de um caminho conectando o ponto (P_0, T_0) ao ponto (P, T) no plano. Como o potencial químico é uma função de estado, o resultado da integral independe do caminho utilizado.

Para o cálculo do potencial químico da água em ambas as fases, segue-se os seguintes passos. Inicialmente adota-se um estado de referência, fixado em $P_0 = 0$ bar e $T_0 = 273,15$ K, e nestas condições define-se a água como estando em um estado hipotético β , onde existiria o cristal de hidrato completamente vazio. O potencial químico deste estado hipotético é diferente do potencial químico da água pura à mesma pressão e temperatura, e esta diferença é computada através de uma constante $\Delta\mu_0$. Ou seja,

$$\frac{\mu_W^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \frac{\mu_W^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} \quad (3.27)$$

Através da equação (3.26), calcula-se a variação do potencial químico entre o estado de referência (P_0, T_0) e o ponto $P (P, T)$ para a água pura e para a fase β , conforme demonstrado abaixo:

$$\frac{\mu_W^L(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^L(T_0,P_0)}{RT_0} = -\int_{T_0}^T \frac{H_W^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_W^L}{RT} dP \quad (3.28)$$

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

Substituindo as equações acima na equação (3.27),

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

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

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

Escrevendo a outra diferença $V_W^L - V_W^\beta$ como $\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)$, tem-se:

$$\frac{\mu_W^L(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP \quad (3.32)$$

Para representar a diferença de potencial químico entre a água pura e o hidrato na equação anterior é necessário somar a variação de potencial químico que a fase β sofre como resultado da oclusão das moléculas de gás. Essa diferença está representada abaixo:

$$\frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^\beta(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} \quad (3.33)$$

De forma que H representa a fase hidrato. Agora, substituindo a equação acima na equação (3.32),

$$\frac{\mu_W^L(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} \quad (3.34)$$

Deve-se considerar também a variação do potencial químico da água devido à presença de inibidores e de gás dissolvido. Com isto, a água passar de uma fase pura L para uma mistura α . Essa diferença de potencial químico é calculada conforme o conceito de atividade, equação (3.23).

$$\frac{\Delta\mu_W^{\alpha-L}}{RT} = \frac{\mu_W^\alpha}{RT} - \frac{\mu_W^L}{RT} = \ln(a_W^\alpha) \quad (3.35)$$

Finalmente, substituindo a equação acima na equação (3.34), tem-se a diferença de potencial químico entre a água e o hidrato em uma temperatura T e pressão P :

$$\frac{\mu_W^\alpha(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (3.36)$$

Esta equação será utilizada como critério de verificação da existência de hidrato em uma dada temperatura e pressão. Se o lado direito da equação 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. Reescrevendo a equação (3.36),

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\alpha}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (3.37)$$

4 MODELAGEM NUMÉRICA

Este capítulo está subdividido em quatro seções. A primeira apresenta as equações de estado utilizadas na modelagem das outras fases em equilíbrio com a fase hidrato. A segunda apresenta a modelagem da solução eletrolítica, caso haja a presença de sais na fase aquosa. A terceira apresenta a teoria de van der Waals e Platteuw, que serve basicamente para calcular a variação do potencial químico da água conforme haja a formação do hidrato. Por último, a quarta seção apresenta a rotina de cálculos completa do modelo, o que inclui as equações, os parâmetros usados e a sequência de cálculos.

4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO

Na termodinâmica, uma equação de estado é uma relação matemática entre as grandezas termodinâmicas de estado, entre funções de estado de um sistema termodinâmico. Mais especificamente, uma equação de estado é uma equação termodinâmica que descreve o estado da matéria sob um dado conjunto de condições físicas. É uma equação constitutiva a qual provê uma relação matemática entre duas ou mais funções de estado associadas com a matéria, tais como sua temperatura, pressão, volume, energia interna ou entropia (Perrot e Pierre, 1998). Equações de estado são úteis em descrever as propriedades de fluidos, misturas de fluidos, sólidos. Neste trabalho, a principal utilidade delas é o cálculo da fugacidade das fases em equilíbrio com a fase hidrato.

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

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (4.1)$$

onde v é o volume molar, b e a são parâmetros dependentes da temperatura, da pressão e do ponto crítico da substância considerada. O parâmetro b pode ser calculado da seguinte maneira:

$$b = 0,08664R \frac{T_c}{P_c} \quad (4.2)$$

O parâmetro $a(T)$ é dado por:

$$a(T) = 0,42748 \frac{RT_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (4.3)$$

Sendo

$$\alpha(T) = \left(1 + m_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (4.4)$$

$$m_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (4.5)$$

O parâmetro ω é o fator acêntrico, termo este dependente somente da substância. Os valores dos parâmetros T_c , P_c e ω dos compostos utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Tabela de parâmetros da equação SRK

Substância	T_c (k)	P_c (bar)	ω
Água	647	220,64	0,344
Metano	190,56	45,99	0,012
Etano	305,556	48,299	0,1064
Propano	369,83	42,51	0,153
Isobutano	408,14	36,50	0,183
Nitrogênio	126,2	33,9	0,0377
Dióxido de carbono	304,25	73,9	0,223
Metanol	512,64	80,84	0,559
Etanol	514	63	0,635
MEG	720	82	0,175

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

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (4.6)$$

E,

$$a(T) = \sum_{i,j} \sqrt{a_i a_j} x_i x_j (1 - k_{ij}) \quad (4.7)$$

onde k_{ij} são chamados de parâmetros de iteração binária. Os valores de k_{ij} utilizados neste trabalho foram otimizados ajustando o modelo desenvolvido aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) disponíveis na literatura e podem ser vistos na seção de resultados. Foi arbitrado que estes parâmetros iriam variar linearmente com a temperatura, ou seja, assumiriam a forma $aT + b$. A função objetivo minimizada para a determinação dos k_{ij} otimizados está descrita abaixo.

$$F_{obj} = \sum_i^n \left(\frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right)^2 \quad (4.8)$$

A equação da SRK na forma em que foi escrita anteriormente necessita de uma explicitação do volume como uma função da temperatura e da pressão. Muitas vezes é mais conveniente trabalhar com ela em função do fator de compressibilidade Z , como pode ser vista abaixo.

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^3)Z - AB = 0 \quad (4.9)$$

Sendo,

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (4.10)$$

E,

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad (4.11)$$

Onde Z é definido por:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (4.12)$$

Para uma dada temperatura e pressão, a equação (4.9) possui uma ou três raízes reais. No primeiro caso, a raiz indica um 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 não pode ser observado na prática.

A partir do fator de compressibilidade, pode-se obter o coeficiente de fugacidade através da SRK,

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B}(A_i - B_i) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (4.13)$$

onde A_i e B_i dependem de cada substância e são dados por:

$$A_i = \frac{2}{a} \left[\sqrt{a_i} \left(\sum_j x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right) \right] \quad (4.14)$$

E,

$$B_i = \frac{b_i}{B} \quad (4.15)$$

4.1.2 Cubic-Plus-Association

Espécies que formam ligações de hidrogênio geralmente exibem um comportamento termodinâmico não usual. Essas interações podem afetar fortemente as propriedades dos fluidos e devem ser consideradas na elaboração de um modelo

termodinâmico confiável. O desenvolvimento da Cubic-Plus-Association (CPA) foi motivado justamente para modelar de forma mais precisa os fluidos em que este tipo de fenômeno está presente, como por exemplo, na água e nos álcoois.

A CPA é uma equação de estado mista, pois combina a equação cúbica da SRK com teorias de associação entre moléculas. É importante salientar que para compostos não associativos, a CPA se reduz novamente para SRK. Em termos do fator de compressibilidade Z , ela possui a seguinte forma:

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{associação} \quad (4.16)$$

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

$$Z^{SRK} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+b)} \quad (4.17)$$

Já a contribuição do termo associativo é dada por:

$$Z^{associação} = \sum_i x_i \sum_i \rho_i \sum_{A_i} \left[\left(\frac{1}{X_{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X_{A_i}}{\partial \rho_i} \right] \quad (4.18)$$

onde X_{A_i} é a fração molar da molécula i que não está ligada através do sítio A . Outra maneira de enunciar a CPA é através da seguinte equação, explícita na pressão:

$$P = \frac{RT}{v-B} + \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (4.19)$$

Na equação acima, pode-se observar que os primeiros dois termos do lado direito da igualdade são idênticos aos da SRK. Eles são os responsáveis por modelar a parte “física” da CPA, isto é, descrevem o fluido como uma coleção de partículas livres e com uma fraca atração entre elas (Kontogeorgis e Folas, 2010). O terceiro termo, chamado de parte associativa, leve em consideração a forte atração que há

entre os sítios positivos e negativos entre as 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 principal termo na parte associativa da CPA são as frações de sítios não associados, X_{A_i} . O cálculo deste termo depende do esquema de associação que será adotado no modelo, que deve ser condizente com a geometria e com a distribuição de carga nas moléculas que fazem parte da fase fluida. Este esquema basicamente apresenta 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 os seguintes compostos: água, dióxido de carbono, etanol, metanol e MEG. Os modelos de sítios de associação destas substâncias podem ser vistos na Figura 4-1. Foi adotado neste trabalho o esquema 4C para a água e o MEG e o esquema 2B para os álcoois. Já em relação ao dióxido de carbono, as suas moléculas não realizam auto associação, mas possuem sítios positivos que podem se associar aos sítios negativos de outras moléculas. Foi considerado a presença de dois sítios positivos nas moléculas de dióxido de carbono, seguindo o modelo proposto por Tsvintzellis et al. (2011).

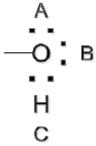
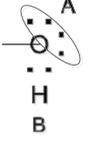
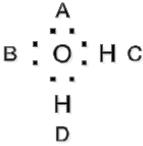
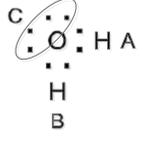
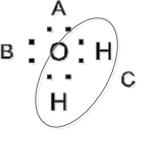
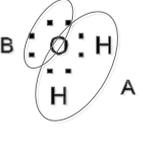
	Esquema	Frações de sítios
Álcool 	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Água 	4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	3B ^a	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	2B	$X^A = X^B$ $X_1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

Figura 4-1 – Esquemas de associação para água e álcool
 Fonte : (KONTOGEOGIS; FOLAS, 2010), com adaptações

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

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{V} \sum_j x_j \sum_j X_{B_j} \Delta^{A_j B_j}} \quad (4.20)$$

onde, $\Delta^{A_j B_j}$ está relacionado à energia de associação ($\varepsilon^{A_j B_j}$) e ao volume de associação ($\beta^{A_j B_j}$) entre os sítios A_j e B_j por

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (4.21)$$

Os parâmetros binários $\varepsilon^{A_i B_j}$, b_{ij} , $\beta^{A_i B_j}$ são constantes obtidas a partir do seu ajuste com curvas de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários. A função g é dada pela função de distribuição radial do modelo fluido de esferas rígidas.

$$g = \frac{1}{1 - 1.9 \frac{B}{4v}} \quad (4.22)$$

4.1.2.2 Fugacidade

Da mesma maneira que pode-se calcular a fugacidade através da SRK, é possível calcular a mesma através da CPA.

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\partial A^{SRK} / RT}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial A^{associação} / RT}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \ln Z \quad (4.23)$$

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

$$\left(\frac{\partial A^{SRK} / RT}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = F_n + F_B B_i + F_D D_i \quad (4.24)$$

Com

$$F_n = -\ln \left(1 - \frac{B}{V} \right) \quad (4.25)$$

$$F_B = -ng_B - \frac{D(T)}{T} f_B \quad (4.26)$$

Sendo

$$g_B = \frac{1}{V-B} \quad (4.27)$$

$$f_B = -\frac{f + Vf_V}{B} \quad (4.28)$$

$$f_V = -\frac{1}{RV(V+B)} \quad (4.29)$$

$$D(T) = \sum_{i,j} n_i n_j a_{ij} \quad (4.30)$$

$$F_D = -\frac{\ln(1+B/V)}{RTB} \quad (4.31)$$

Os parâmetros individuais B_i e D_i são dados por

$$B_i = \frac{2\sum_j n_j b_{ij} - B}{n} \quad (4.32)$$

$$D_i = 2\sum_j n_j a_{ij} \quad (4.33)$$

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

$$\left(\frac{\partial A^{\text{Assoc}} / RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i n_i (1 - X_{A_i}) \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (4.34)$$

Onde as derivadas de $\ln(g)$ são:

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial B} B_i \quad (4.35)$$

E,

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial B} = 0,475V \left(\frac{1}{V - 0,475B} \right)^2 \quad (4.36)$$

4.2 MODELAGEM DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Quando há a presença de eletrólitos, a fugacidade dos compostos não eletrolíticos é calculada combinando a equação de estado com a contribuição eletrostática de Debye-Hückel, levando em consideração o efeito do sal (Aasberg-Petersen et al., 1991)

$$\ln \phi_i = \ln \phi_i^{EOS} + \ln \gamma_i^{EL} \quad (4.37)$$

sendo ϕ_i o coeficiente de fugacidade do componente i , ϕ_i^{EOS} o coeficiente de fugacidade de i calculado pela equação de estado, negligenciando o efeito causado pelos eletrólitos, e γ_i^{EL} é a contribuição do termo eletrostático. Utilizando o coeficiente de atividade de Debye-Hückel, o segundo termo do lado direito da equação acima é descrito através da seguinte maneira:

$$\ln \gamma_i^{DH} = \frac{2AM_m h_{is}}{B^3} f(BI^{1/2}) \quad (4.38)$$

onde M_m é a massa molar da mistura desconsiderando o sal, h_{is} é o coeficiente de interação entre o sal dissolvido e o composto não eletrolítico. A função $f(BI^{1/2})$ é obtida através da seguinte equação:

$$f(BI^{1/2}) = 1 + BI^{1/2} - \frac{1}{(1 + BI^{1/2})} - 2 \ln(1 + BI^{1/2}) \quad (4.39)$$

O parâmetro I é a força iônica. Já A e B são dados por

$$A = \frac{1,327757 \cdot 10^5 d_m^{1/2}}{(n_m T)^{3/2}} \quad (4.40)$$

$$B = \frac{6,359696 d_m^{1/2}}{(n_m T)^{1/2}} \quad (4.41)$$

Na equação acima, d_m é a densidade da mistura e n_m é a constante dielétrica da mistura e pode ser calculada como demonstrado abaixo, em ambos os casos desconsidera-se o sal.

$$n_m = x_w n_w \quad (4.42)$$

x_w e n_w são a fração molar e constante dielétrica da água pura, respectivamente. As constantes dielétricas dos compostos não eletrolíticos que estão dissolvidos na água podem ser desconsiderados.

O parâmetro de interação binária, h_{is} , entre os compostos e os diferentes sais pode ser calculado através da equação abaixo segundo (Haghighi, 1995):

$$h_{is} = (A + BT + CW + DW^2 + ETW) / 1000 \quad (4.43)$$

onde T é a temperatura em graus Celsius e W é a concentração de sal em porcentagem mássica. A, B, C, D e E são constantes ajustadas. Em Haghighi (1995), são apresentadas as seguintes listas de parâmetros para a interação entre água, metano, dióxido de carbono, NaCl e CaCl₂, Tabelas 4-2 e 4-3.

Tabela 4-2 – Constantes referentes aos sais para o cálculo do coeficiente de interação com a água

Sal	A	B	C	D	E
NaCl	-1.393E+1	1.305E-2	1.621E-1	-8.987E-3	-1.171E-6
CaCl ₂	-5.986E+0	8.057E-3	-3.575E-1	-2.281E-3	6.778E-4

Tabela 4-3– Constantes referentes aos sais para o cálculo do coeficiente de interação com os gases

Gás - Sal	A	B	C	D	E
CH ₄ - NaCl	2.567E+2	-4.447E-1	-7.447E+0	8.202E-2	1.115E-2
CH ₄ - CaCl ₂	9.915E+1	-1.414E-1	-5.017E-1	-8.176E-6	7.240E-6
CO ₂ - NaCl	2.157E+2	-5.179E-1	-5.563E+0	-1.663E-2	1.738E-2
CO ₂ - CaCl ₂	7.831E+1	-1.463E-1	-2.631 E-1	-4.413E-3	1.597E-3

O feito da presença de eletrólitos na fugacidade dos álcoois e glicóis será desconsiderado neste trabalho. Segundo Haghghi (1995), para concentrações mássicas de inibidores menores de 20 %, este efeito pode ser negligenciado.

4.3 TEORIA DE VAN DER WAALS E PLATTEUW

A teoria de van der Waals e Platteuw (1959) foi desenvolvida originalmente como uma aplicação dos princípios da mecânica estatística para o cálculo de equilíbrio dos hidratos. Através dela é possível realizar o cálculo da variação de potencial químico em função das variáveis pressão, temperatura e fugacidade dos componentes.

Nesta teoria, o hidrato é idealizado como sendo um conjunto de cavidades formadas por moléculas de água. É considerado que não há a deformação destas cavidades devido à oclusão de uma molécula de gás e que a mesma somente interage com as moléculas de água da cavidade correspondente. As moléculas ocluídas em cavidades vizinhas não interagem entre si.

Aplicando alguns métodos da mecânica estatística (Sloan e Koh, 2008) e as devidas idealizações é possível escrever a variação do potencial químico da água de um estado de retículo cristalino vazio β para um estado de hidrato H como sendo:

$$\Delta\mu_W^{H-\beta} = RT \sum_k v_k \ln \left(1 - \sum_i Y_{ik} \right) \quad (4.44)$$

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 Y_{ik} é a probabilidade de uma molécula de gás i ser ocluída por uma cavidade do tipo k e pode ser escrita como:

$$Y_{ik} = \frac{C_{ik} f_i^\alpha}{1 + \sum_i C_{ik} f_i^\alpha} \quad (4.45)$$

onde f_i^α é a fugacidade do gás i na fase α . Está implícito na derivação da equação acima que a fugacidade do gás é igual em todas as fases e na fase hidrato. Além disso, C_{ik} é a chamada constante de Langmuir e é dada através da seguinte equação:

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_k - a_i} \exp\left(-\frac{w_{ik}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (4.46)$$

onde 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 as moléculas de água na 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. Existem outros 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. Mas, como essa simplificação de que o potencial depende apenas de r leva a resultados satisfatórios e simplifica consideravelmente os cálculos, ela é adotada aqui.

O potencial $w_{ik}(r)$ é escolhido, seguindo Parrish e Prausnitz (1972), como sendo o de kihara:

$$w_{ik}(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_k^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a_i}{R_k} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_k^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a_i}{R_k} \delta^5 \right) \right] \quad (4.47)$$

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

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} \right] \quad (4.48)$$

Os três parâmetros ε , σ e a_i necessários para o cálculo das constantes de Langmuir são ajustados para reproduzirem curvas de equilíbrio de hidrato. Assim como os valores de k_{ij} utilizados neste trabalho, os parâmetros de Kihara também foram otimizados. Para isto, ajustou-se o modelo desenvolvido aos dados

experimentais de pressão de dissociação de hidratos puros disponíveis na literatura. Vale ressaltar que os parâmetros foram calculados somente para hidratos formados a partir de um gás puro e não para misturas de gases. Os valores obtidos através desta otimização estão apresentados no Capítulo de Resultados. A função objetivo minimizada na determinação destes parâmetros segue abaixo:

$$F_{obj} = \sum_i^n \left(\frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 \quad (4.49)$$

4.3.1 Potencial químico da água

Como mostrado anteriormente, a forma da equação de igualdade entre o potencial químico da água entre a fase líquida α e a fase hidrato H é

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\alpha}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (4.50)$$

É possível utilizar a teoria de vdW-P para o lado esquerdo da equação acima. Para os termos do lado direito, são feitas algumas simplificações. Como já mencionado anteriormente, o caminho percorrido nas integrais desta 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) , ou seja, processo isotérmico. Depois de (T_0, P) a (T, P) , processo isobárico (Parrish e Prausnitz, 1972)

O cálculo dessas integrais é feito com base em algumas simplificações. Primeiro, separa-se o integrando na primeira integral da equação (4.50) conforme:

$$\Delta H_W^{L-\beta}(T,P) = \Delta H(T_0, P_0) + \Delta H(T,P) \quad (4.51)$$

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

$$\Delta H(T, P) = \int_{T_0}^T \Delta C_p(T', P) dT' \quad (4.52)$$

Conforme proposto por Munk et al.(1988), a diferença entre calores específicos das fases L e β pode ser simplificado como

$$\Delta C_p(T, P) = \Delta C_{p0} + \Delta C_p(T - T_0) \quad (4.53)$$

onde ΔC_{p0} e ΔC_p são duas constantes obtidas de Chapoy et al.(2012):

$$\Delta C_p(T, P) = -37,32 + 0,179(T - T_0) \quad (4.54)$$

A água tanto na fase líquida quanto na fase β é, para fins práticos, incompressível (Sloan e Koh, 2007). Deste modo, a integral sobre a pressão na equação (4.50) pode ser reescrita como

$$\int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP = \frac{\Delta V_{W_0}^{L-\beta}}{RT} (P - P_0) \quad (4.55)$$

$\Delta V_{W_0}^{L-\beta}$ é uma constante que representa a diferença entre os volumes molares da água na fase líquida pura e β , ela é independente da pressão. A Tabela 4-4 apresenta os parâmetros do estado de referência.

Tabela 4.4 – Parâmetros no estado de referência entre o hidrato vazio e a água líquida

Estrutura do Hidrato	$\Delta\mu_0$ [J/mol]	ΔH_0 [J/mol] ^a	ΔV_0 [m ³ /mol] ^b
sl	1297	-4620,5	4,6E-3
sII	937	-4984,5	5,0E-3

^a Para a região de gelo somar 6009,5 J/mol ao valor de ΔH_0

^b Para a região de gelo subtrair 1,601E-3 m³/mol do valor de ΔV_0

4.4 ALGORÍTMO DO MODELO TERMODINÂMICO

De uma maneira sucinta, o procedimento de cálculo adotado no algoritmo do presente trabalho é descrito como segue. São informados, como dados de entrada, o número de moles absoluto dos componentes e a temperatura. O algoritmo procede então para achar a pressão na qual há equilíbrio entre todas as fases. A pressão encontrada pelo algoritmo corresponde à pressão onde a formação de hidrato se torna iminente, ou seja, para qualquer valor superior ao calculado tem-se uma massa de hidrato finita no sistema em equilíbrio.

Vale a pena ressaltar que no cálculo *flash* implementado neste trabalho, sempre haverá duas fases, uma rica em água (α) e a outra rica em gás formador de hidratos (β). A metodologia de cálculo é a mesma independente do estado em que se encontra cada fase (líquido, sólido ou vapor).

O algoritmo de cálculo encontra-se representado na Figura 4-2. A seguir, serão descritos os cálculos realizados em cada uma das etapas.

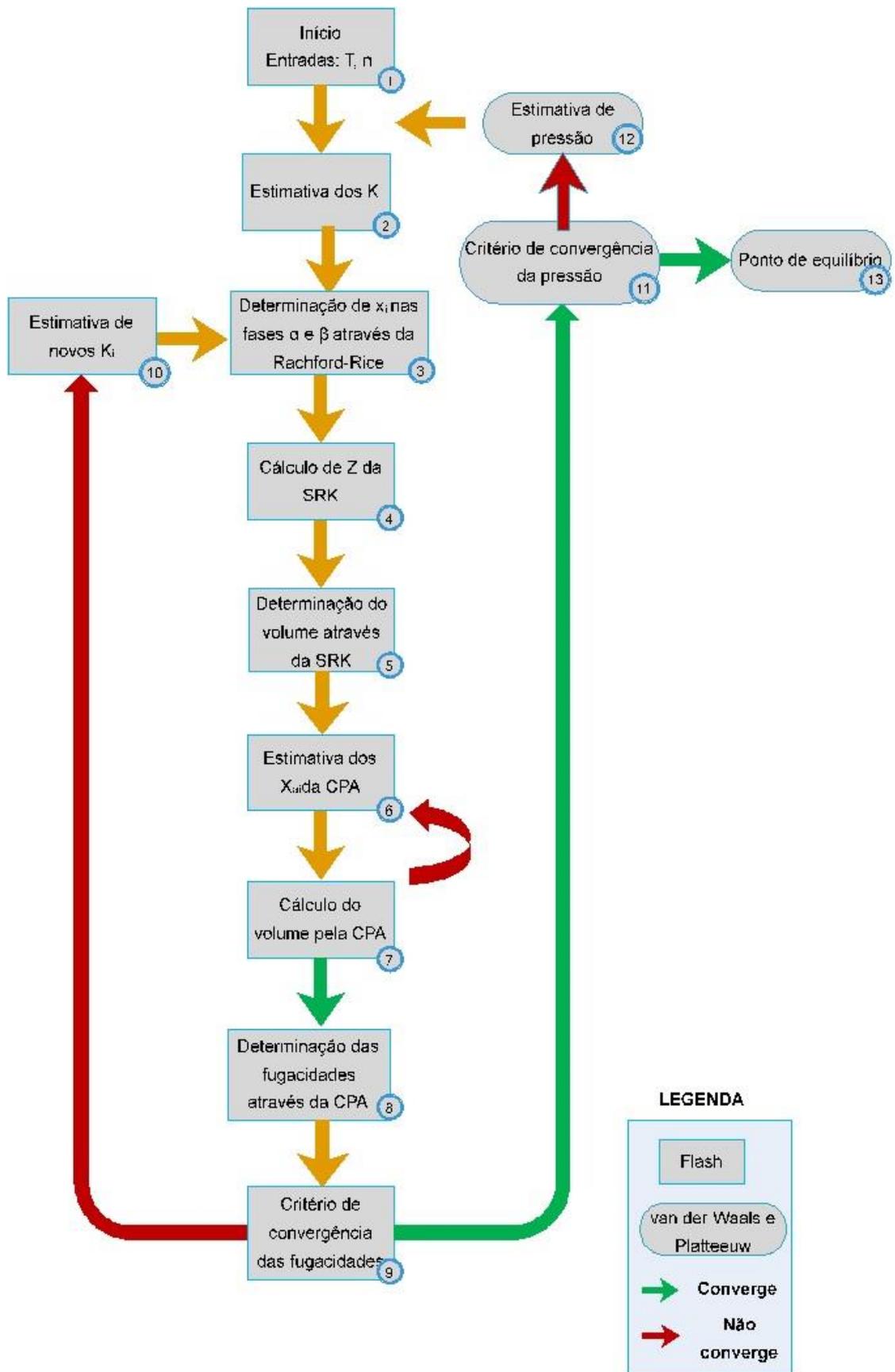


Figura 4-2– Algoritmo de cálculo

No início, em (1), o programa lê como entrada a temperatura e o número de moles total de cada um dos componentes. Depois de receber estas informações, é dado como entrada uma estimativa de pressão. Na etapa (2), é realizado um chute inicial para os valores das constantes de equilíbrio entre as fases (K_i). Com os valores destas constantes, calcula-se o número de moles de cada substância em cada fase (etapa 3) através da equação de Rachford-Rice (Smith et al.,2004):

$$\sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \lambda (K_i - 1)} = 0 \quad (4.56)$$

onde λ é a razão entre o número de moles total na fase β dividido pelo número total de moles de entrada e z_i é numericamente igual a n_i/n . Neste modelo, a equação de Rachford-Rice é resolvida de maneira analítica, e o valor de λ que apresenta significado físico é o que fica entre o seguinte intervalo:

$$\frac{1}{1 - K_{max}} = \lambda_{min} < \lambda < \frac{1}{1 - K_{min}} \quad (4.57)$$

onde K_{max} é constante do componente que possui o maior valor de K e o K_{min} , analogamente, é do componente que possui o menor valor.

Fica implícito desta maneira que o número de moles de hidrato é zero, que é exatamente na condição iminente de formação. Usando a definição de λ , é possível mostrar que:

$$z_i = n_i / n = \lambda x_i^\beta + (1 - \lambda) x_i^\alpha \quad (4.58)$$

onde, x_i^β e x_i^α são as frações molares do componente i na fase β e α , respectivamente. Usando a relação (4.58) e a definição de K_i , tem-se:

$$x_i^\alpha = \frac{Z_i}{1 + \lambda(k_i - 1)} \quad (4.59)$$

E também,

$$x_i^\beta = k_i x_i \quad (4.60)$$

Após estimar as composições da fase α e da fase β , a equação cúbica (4.9) é resolvida e encontra-se os valores do fator de compressibilidade, Z (bloco 4).

Com os valores de Z estimados, é possível calcular o volume total de cada fase na etapa (5),

$$V' = \frac{Zn'RT}{P} \quad (4.61)$$

onde n' é o número total de moles da fase. Em (6), o sistema de equações não lineares para o cálculo das frações de sítios não associados (X_{A_i}) é resolvido com base no volume calculado no passo anterior. Ou seja, o volume de cada fase, calculado através da SRK, na etapa (5) é uma estimativa inicial para o cálculo das frações de sítios não associados. Por razões de clareza, exemplifica-se aqui como ficaria o equacionamento para o cálculo destas frações, para o sistema água, etanol e dióxido de carbono. O mesmo raciocínio é implementado para os outros compostos associativos, de acordo com esquema escolhido para cada. Observe que o esquema associativo implementado para o metanol é o mesmo do etanol (3B), já o MEG possui o mesmo esquema associativo da água (4C).

Para os sítios A_1 e B_1 ($X_{A_1} = X_{B_1}$) da água e C_1 e D_1 ($X_{C_1} = X_{D_1}$), de acordo com o esquema 4C (Figura 4.1), tem-se:

$$X_{A_1} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{C_1} \Delta^{A_1 C_1} + x_3 X_{B_3} \Delta^{A_1 B_3}) \right]^{-1} \quad (4.62)$$

$$X_{C_1} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{A_1} \Delta^{A_1 C_1} + 2x_2 X_{A_2} \Delta^{C_1 A_2} + x_3 X_{A_3} \Delta^{C_1 A_3}) \right]^{-1} \quad (4.63)$$

Considerando que o dióxido de carbono só realiza associação cruzada ($X_{A_2} = X_{B_2}$),

$$X_{A_2} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{C_1} \Delta^{A_2 C_1} + x_3 X_{B_3} \Delta^{A_2 B_3}) \right]^{-1} \quad (4.64)$$

Por último, os sítios A_3 e B_3 do etanol, de acordo com o esquema 2B (Figura 4.1),

$$X_{A_3} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{C_1} \Delta^{A_3 C_1} + x_3 X_{B_3} \Delta^{A_3 B_3}) \right]^{-1} \quad (4.65)$$

$$X_{B_3} = \left[1 + \rho^{-1} (2x_1 X_{A_1} \Delta^{B_3 A_1} + 2x_2 X_{A_2} \Delta^{B_3 A_2} + x_3 X_{A_3} \Delta^{B_3 A_3}) \right] \quad (4.66)$$

Nestas equações, $\rho = n' / V'$ com n' e V' se referindo ao número de moles e ao volume de cada fase. Também temos que:

$$\Delta^{A_i B_j} = g(V_m)^{ref} \left[\exp\left(\varepsilon_{CPA}^{A_i B_j} (RT)^{-1}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (4.67)$$

O sistema de equações descritas acima é resolvido através do método de Newton para sistemas não lineares. A convergência do sistema é atingida quando

$$\frac{\|X_{N+1} - X_N\|}{\|X_N\|} < 10^{-6} \quad (4.68)$$

Ou seja, quando a razão entre o módulo da diferença das duas iterações consecutivas (a nova e a anterior) for menor que 10^{-6} vezes o valor da solução anterior. Segue, nas tabelas 4-5, 4-6 e 4-7, os parâmetros necessários para o cálculo dos X_{A_i} da CPA obtidos de Tzivintzelis et al. (2011).

Tabela 4.5 – Parâmetros da CPA para substâncias puras

Componente	a_0 (l ² bar/mol ²)	b (l/mol)	c_1	ϵ (bar l/mol)	β
Água	1,2277	0,0145	0,6736	166,55	0,0692
Metanol	4,0531	0,0310	0,4310	245,91	0,0161
Etanol	8,6716	0,0491	0,7369	215,32	0,0080
MEG	10,8190	0,0514	0,6744	197,52	0,0141

Tabela 4.6 – Parâmetros binários de associação cruzada entre o dióxido de carbono e os demais compostos

Componente	ϵ_{cross} (bar l/mol)	β_{cross}
Água	83,28	0,0911
Metanol	122,96	0,0108
Etanol	107,66	0,0263
MEG	98,76	0,0034

Voltando ao fluxograma da Figura 4-2, uma vez calculados os valores de X_{A_i} , um novo volume é estimado resolvendo a equação da CPA no passo (7).

$$P = \frac{RT}{v-B} + \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (4-19)$$

onde a pressão P é conhecida. O método utilizado para a solução desta equação também é analítico e possui quatro raízes distintas; é escolhida a raiz que mais se aproxima ao volume calculado pela SRK.

Avançando ao bloco (8), com os valores de V e X_{A_i} , são calculados os coeficientes de fugacidade através das equações (4.23), (4.24) e (4.34). Com estes coeficientes, são calculados os valores da fugacidade a partir da seguinte relação:

$$f_i = P x_i \phi_i \quad (3.13)$$

Como há a presença de sal dissolvido na água, é necessário corrigir o valor da fugacidade da água e do gás no estado líquido através do equacionamento mostrado anteriormente na seção 4.2 de modelagens de soluções eletrolíticas. O modelo utilizado é o de Debye-Hückel.

No próximo passo (9), são calculados os critérios de convergência das fugacidades através dos valores de r_i , sendo:

$$r_i = \frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} \quad (4.69)$$

Estas razões devem valer exatamente 1 no equilíbrio entre as fases, como foi mostrado anteriormente. Assim, o critério de convergência (Smith et al.,2004) é:

$$s = \sum_i \ln^2(r_i) \quad (4.70)$$

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

Caso o critério de convergência não seja satisfeito, é calculado no bloco (10) novos valores de K_i através da equação (3.15), ou seja, da razão entre os coeficientes de fugacidade de um determinado componente na fase α e o coeficiente de fugacidade do mesmo na fase β . Após encontrado os novos valores de K_i , reinicia-se os cálculos a partir do passo (3), a pressão é mantida a mesma. Se o valor de s atingir o critério de convergência, a equação do potencial químico da água é calculada:

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (4.71)$$

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

$$f(P) = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}}{RT} \quad (4.80)$$

O objetivo aqui é buscar uma pressão na qual $f(P) = 0$. Cada vez que uma nova pressão é candidata à solução da equação (4.80) pelo método da secante (bloco

(12)), calcula-se todo o *flash* novamente, a partir do bloco (2). Isso é necessário porque a fugacidade do composto formador de hidratos e a atividade da água a_W^α , alimentam a equação (4.80).

Se dois valores consecutivos de $f(P)$, definida na equação (4.80), satisfazem

$$\frac{|f_{N+1} - f_N|}{|f_N|} < 10^{-6} \quad (4.81)$$

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 (bloco (13)).

5 RESULTADOS

Neste capítulo, serão analisados os resultados obtidos através da modelagem termodinâmica descrita no Capítulo 3. Inicialmente, será apresentada uma validação do cálculo *flash* bifásico através de cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e da solubilidade de gases em líquidos. Em seguida, serão exibidas as simulações numéricas envolvendo hidratos (*flashes* trifásicos) formados a partir de gases puros (metano, etano, propano, isobutano, dióxido de carbono e nitrogênio) com a presença ou não de inibidores termodinâmicos (metanol, etanol, MEG, NaCl e CaCl₂), incluindo sistemas em que há a presença de uma mistura de inibidores. Será realizada também uma análise comparativa entre o poder de inibição do metanol, etanol e MEG. Por último, serão apresentados os resultados obtidos para hidratos formados a partir de misturas gasosas binárias e ternárias também na presença ou não de inibidores (*flashes* trifásicos).

Com a finalidade de verificar a consistência dos resultados obtidos através do modelo termodinâmico implementado, foram realizadas comparações em relação aos dados experimentais disponíveis na literatura e também ao *software* CSMGem desenvolvido pelo *Center for Hydrate Research* da Colorado School of Mines.

5.1 CÁLCULO *FLASH* BIFÁSICO

O cálculo das solubilidades dos gases na água é essencial para a modelagem termodinâmica dos equilíbrios de fase envolvendo hidratos. Por exemplo, a concentração de metano na água a 303 K e 10 MPa é da ordem de 10^{-3} (fração molar), duas ordens de grandeza menor em magnitude em relação à sua fração molar na fase hidrato, de aproximadamente 0,15. Essa grande diferença de concentração sugere que a formação e o crescimento dos hidratos aconteçam preferencialmente na interface gás-água, onde o metano estaria mais disponível para ser incorporado na fase hidrato em crescimento (Sloan e Koh, 2008). Então, para se modelar com precisão os equilíbrios de fase que envolvem hidratos, é necessário conhecer as concentrações dos gases nas diferentes fases.

Além disso, é importante conhecer a solubilidade dos gases nos diferentes inibidores termodinâmicos, como por exemplo metanol, etanol e MEG. A reciclagem destes inibidores é comum devido à grande quantidade utilizada para controlar a formação de hidratos, e para alguns gases eles atuam como um solvente melhor que a água. Então, para projetar, operar e otimizar uma desidratação efetiva do sistema, é fundamental saber a quantidade de gás dissolvida em função da temperatura e pressão. Em particular, o conhecimento da quantidade de dióxido de carbono dissolvido na água inibida é útil para o processo de regeneração dos inibidores, uma vez que o dióxido de carbono é responsável pela formação de carbonatos (precipitação de sal) e decréscimo de pH, podendo ocasionar corrosão (Serpa et al., 2013).

Outro aspecto importante a ser analisado em relação aos inibidores termodinâmicos é a sua partição entre a fase líquida e a fase gasosa, dado que uma fração do inibidor injetado irá para a fase gasosa e não irá contribuir efetivamente para a inibição do sistema. Deste modo, é essencial para a predição das condições de formação de hidratos na presença destes inibidores, um cálculo preciso da fração molar dos mesmos presente na fase líquida e na fase gás.

Devido aos motivos citados anteriormente, viu-se a necessidade de implementar uma rotina de cálculo *flash* bifásico eficiente como primeira etapa no processo da modelagem do equilíbrio de fases envolvendo hidratos, e para isso foi necessário realizar a otimização dos parâmetros de interação binária da equação de estado CPA (k_{ij}) entre os componentes implementados no modelo. Como foi explicado na metodologia, os k_{ij} utilizados foram otimizados ajustando o modelo desenvolvido aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) disponíveis na literatura. A referida otimização foi realizada num programa computacional a parte escrito em Matlab. Foi também arbitrado que estes parâmetros iriam variar linearmente com a temperatura e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5-1. Nessa mesma tabela, são mostrados os desvios médios absolutos (DMA) entre a solubilidade experimental (colunas das “Referências”) e calculada com a CPA para cada sistema binário. Os sistemas bifásicos analisados são constituídos pelos gases formadores de hidratos implementados neste trabalho (metano, etano, propano, isobutano, dióxido de carbono e nitrogênio), pela água e pelos inibidores termodinâmicos implementados (metano, etanol e MEG).

Tabela 5-1 – Parâmetros de interação binária (k_{ij}) otimizados

Sistema Binário	Faixa de Temperatura (K)	Referência	k_{ij}	DMA (%)
CH ₄ + H ₂ O	275,11 – 313,11	Chapoy et al. (2004a)	$0,0031003 \cdot T - 0,92164$	4,02
C ₂ H ₆ + H ₂ O	273,15 – 288,15	Mohammadi et al. (2004)	$0,00128567 \cdot T - 0,33745866$	1,97
C ₃ H ₈ + H ₂ O	277,62 – 368,16	Chapoy et al. (2004b)	$0,00142238 \cdot T - 0,39703507$	6,23
C ₄ H ₁₀ + H ₂ O	274,95 – 293,30	Mohebbi et al. (2012)	$0,00178696 \cdot T - 0,6804982$	6,41
CO ₂ + H ₂ O	278,22 – 318,23	Valtz et al. (2004)	$0,00148276 \cdot T - 0,34008911$	7,90
N ₂ + H ₂ O	274,19 – 363,02	Chapoy et al. (2004c)	$0,00422692 \cdot T - 1,42113815$	2,28
CH ₃ OH + H ₂ O	308,15 – 338,15	McGlashan and Williamson (1976)	$-5,93573319E - 5 \cdot T - 3,67236006E - 2$	2,67
C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	303,40 – 363,15	Pemberton et al. (1978)	$0,00040499 \cdot T - 0,17603792$	8,45
C ₂ H ₆ O ₂ + H ₂ O	373,15 – 470,39	Kamihama et al. (2012)	$0,0005185 \cdot T - 0,22698023$	4,39
CH ₄ + CH ₃ OH	200,00 – 330,00	Hong et al. (1987)	$3,4907361E - 5 \cdot T + 3,58103088E - 2$	4,57
CH ₄ + C ₂ H ₅ OH	313,40 – 333,40	Cai et al. (2015)	$-3,82689329E - 5 \cdot T + 2,19777803E - 2$	1,42
CH ₄ + C ₂ H ₆ O ₂	283,20 – 303,20	Wang et al. (2003)	$-0,0016686 \cdot T + 0,26336672$	2,85
C ₂ H ₆ + CH ₃ OH	240,00 – 298,15	Zeck et al. (1986)	$0,000122429133315 \cdot T + 0,0143678319817$	6,31
C ₂ H ₆ + C ₂ H ₅ OH	313,40 – 333,40	Suzuki et al. (1990)	$7,38881175E - 5 \cdot T - 1,74674248E - 2$	13,73
C ₂ H ₆ + C ₂ H ₆ O ₂	283,20 – 303,20	Wang et al. (2003)	$0,0009149 \cdot T - 0,11310666$	9,72
C ₃ H ₈ + CH ₃ OH	313,55 – 327,95	Joung et al. (2004)	$0,00184984 \cdot T - 0,55002008$	11,74
C ₃ H ₈ + C ₂ H ₅ OH	313,58 – 349,78	Joung et al. (2004)	$-5,19866661E - 5 \cdot T + 3,89782764E - 2$	5,27

$C_3H_8 + C_2H_6O_2$	298,15 – 398,15	Jou et al. (1991)	$0,00018529 \cdot T + 0,04026127$	1,97
$C_4H_{10} + CH_3OH$	298,15 – 323,15	Kretschmer e wiebe (1952)	$0,00012128 \cdot T - 0,01190412$	0,20
$C_4H_{10} + C_2H_5OH$	283,15 – 323,15	Kretschmer e wiebe (1951)	$0,0002292 \cdot T - 0,01190412$	0,32
$CO_2 + CH_3OH$	230,00 -330,00	Hong e Kobayashi (1998)	$-0,00011456 \cdot T - 0,06193372$	7,70
$CO_2 + C_2H_5OH$	288,00 – 323,00	Dalmolim et al. (2006)	$-1,42158348E - 4 \cdot T + 1,84942047E - 1$	2,56
$CO_2 + C_2H_6O_2$	288,15 – 318,15	Gui et al. (2011)	$-0,00036073 \cdot T + 0,20389652$	3,40
$N_2 + CH_3OH$	223,15 – 300,00	Weber et al. (1984)	$5,76504005E - 5 \cdot T + 5,23901482E - 2$	2,34
$N_2 + C_2H_5OH$	298,02 – 398,02	Fischer et al. (2001)	$-0,00019172 \cdot T + 0,05462973$	2,96
$N_2 + C_2H_6O_2$	323,15 – 398,15	Zheng et al. (1998)	$0,00107242 \cdot T + 0,07301257$	41,31

Todos os parâmetros otimizados apresentaram resultados satisfatórios, com exceção do sistema nitrogênio e MEG, onde o desvio médio absoluto apresentado foi de 41,31%. Devido ao fato de que não foram encontrados outros trabalhos referentes ao equilíbrio líquido-vapor para este sistema, não foi possível analisar se tal discrepância deve-se a limitações do modelo ou eventuais erros experimentais na medição da solubilidade do nitrogênio em MEG. Erros e discrepâncias são comumente observados entre diferentes trabalhos experimentais disponíveis na literatura devido à baixa solubilidade apresentada por estes gases nos sistemas analisados, dificultando deste modo a sua medição. O parâmetro de interação binária entre o isobutano e o MEG não foi otimizado, pois não foram encontrados na literatura dados referentes ao equilíbrio líquido-vapor para este sistema.

Após a obtenção dos parâmetros de interação binária, foi verificada a eficácia dos mesmos perante dados experimentais diferentes aos utilizados na otimização. Devido ao fato do dióxido de carbono ser um gás ácido e responsável pelo decréscimo de pH, além de ocasionar a formação de carbonatos, será apresentado uma maior ênfase aos seus resultados nesta seção. Abaixo, seguem os resultados obtidos na determinação da solubilidade do dióxido de carbono em água (Figura 5-1), MEG (Figura 5-2), metanol (Figura 5-3) e etanol (Figura 5-4).

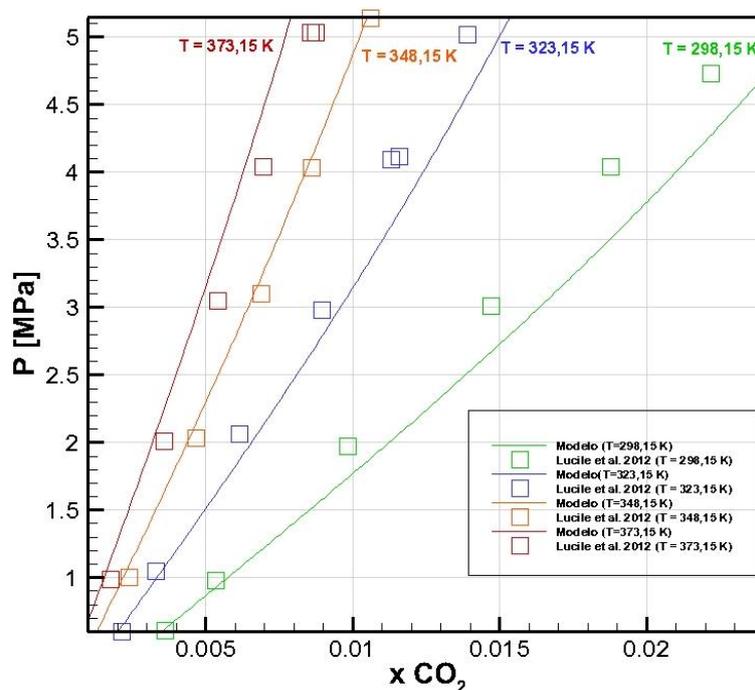


Figura 5-1 – Solubilidade do dióxido de carbono em água.

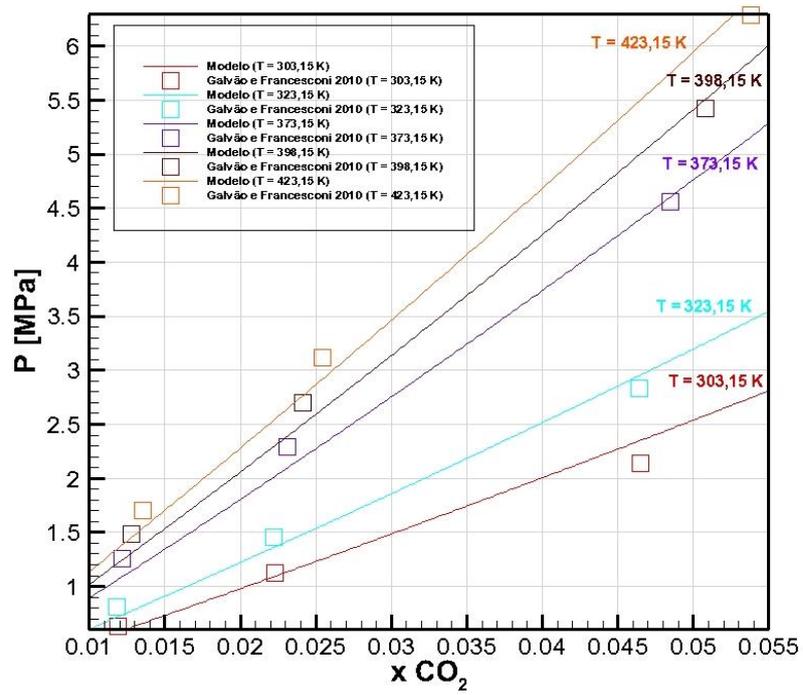


Figura 5-2 – Solubilidade do dióxido de carbono em MEG.

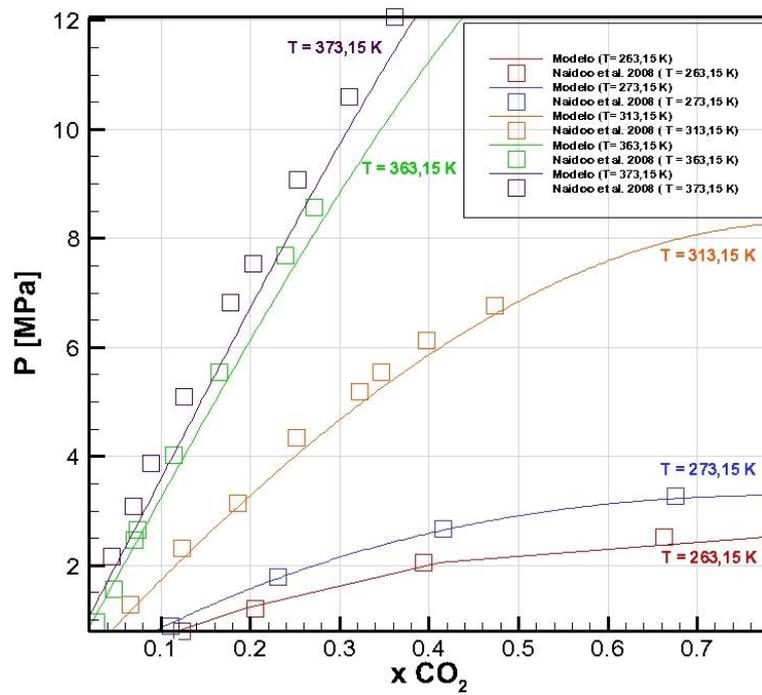


Figura 5-3 – Solubilidade do dióxido de carbono em metanol.

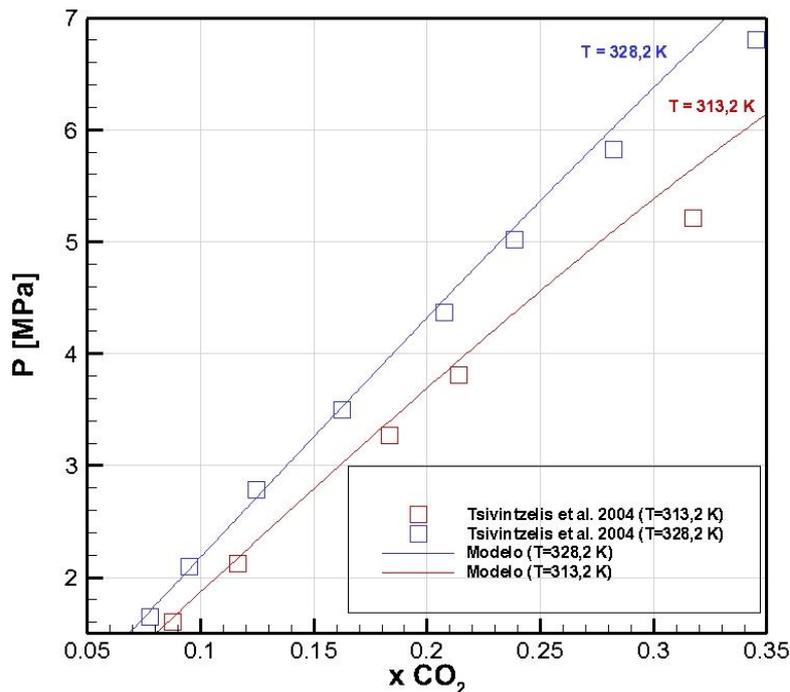


Figura 5-4 – Solubilidade do dióxido de carbono em etanol.

Analisando as Figuras 5-1, 5-2, 5-3 e 5-4, pode ser observado que o dióxido de carbono é mais solúvel em metanol, seguido pelo etanol, depois MEG e por último a água. Para explicar este fenômeno, é necessário observar a estrutura das moléculas. Todos os compostos citados acima possuem grupos hidroxilas, através dos quais podem realizar ligações de hidrogênio, o que leva a uma interação mais forte entre as moléculas do próprio solvente. A solubilização de um soluto gasoso em um solvente líquido pode ser dividida em dois passos: primeiro, as interações entre as moléculas do solvente devem ser quebradas para propiciar cavidades onde as moléculas do soluto podem se acomodar; segundo, as cavidades formadas no primeiro passo são então preenchidas com as moléculas do soluto e novas interações entre as moléculas do solvente e do soluto são geradas (Gui et al., 2011). Como o metanol e o etanol possuem uma quantidade menor de grupos hidroxilas em relação à água e ao MEG, possuem uma estrutura menos compacta, propiciando um maior número de cavidades para acomodar as moléculas de soluto. Vale ressaltar que esta análise é somente válida para condições que não são próximas ao ponto de ebulição dos solventes. Segundo o trabalho realizado por Schüller et al. (2012), a solubilidade do dióxido de carbono em metanol diminui rapidamente com o aumento de temperatura, tornando-se inferior à solubilidade do dióxido de carbono em água em

pressão ambiente a uma temperatura de 326 K, devido ao fato do ponto de ebulição do metanol ser 338 K.

No sistema dióxido de carbono e água, é evidenciado um maior desvio na solubilidade calculada em relação aos dados experimentais, 8,14%. Já o sistema dióxido de carbono e etanol apresenta o menor desvio, 3,37%. Os sistemas dióxido de carbono e metanol e dióxido de carbono e MEG, apresentam DMAs de 7,44% e 7,60%, respectivamente. Pode-se concluir que todos os sistemas analisados apresentaram uma boa concordância em relação aos valores experimentais.

Dando sequencia à apresentação dos resultado da solubilidade dos demais gases formadores de hidratos em diferentes solventes, a Figura 5-5 apresenta a solubilidade do metano em água, a Figura 5-6 – Solubilidade do nitrogênio em metanol, a Figura 5-7 – Solubilidade do propano em etanol, a Figura 5-8 – Solubilidade do isobutano em etanol e a Figura 5-9 – Solubilidade do etano em MEG.

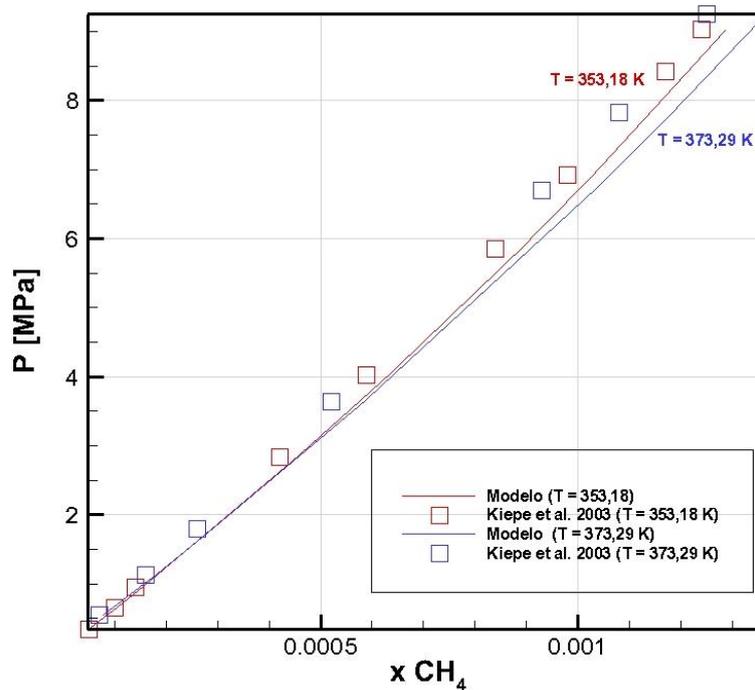


Figura 5-5 - Solubilidade do metano em água.

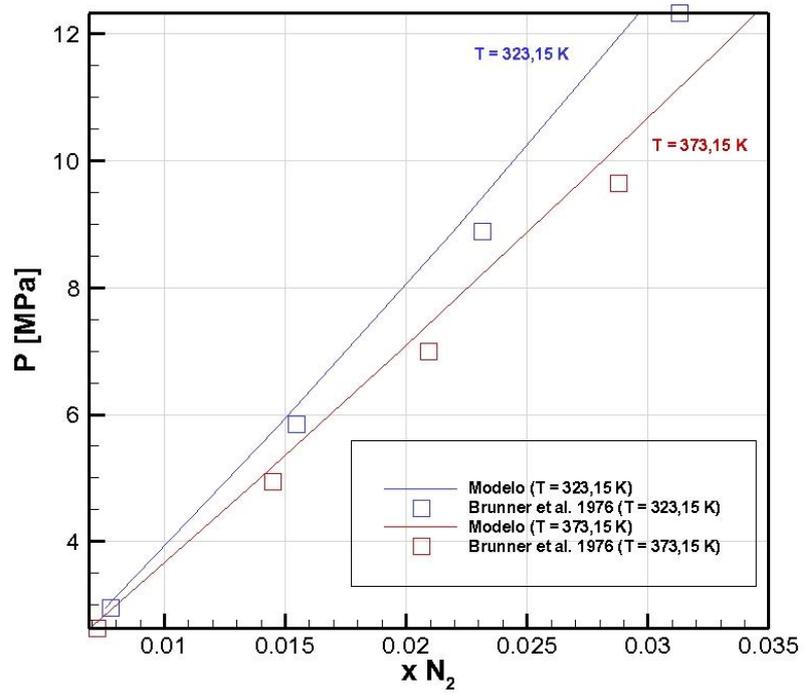


Figura 5-6 – Solubilidade do nitrogênio em metanol.

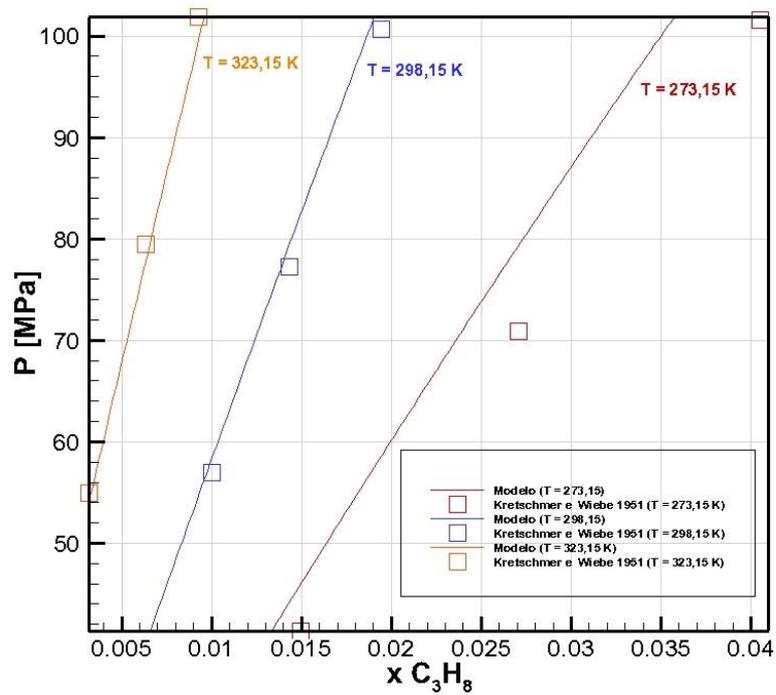


Figura 5-7 – Solubilidade do propano em etanol.

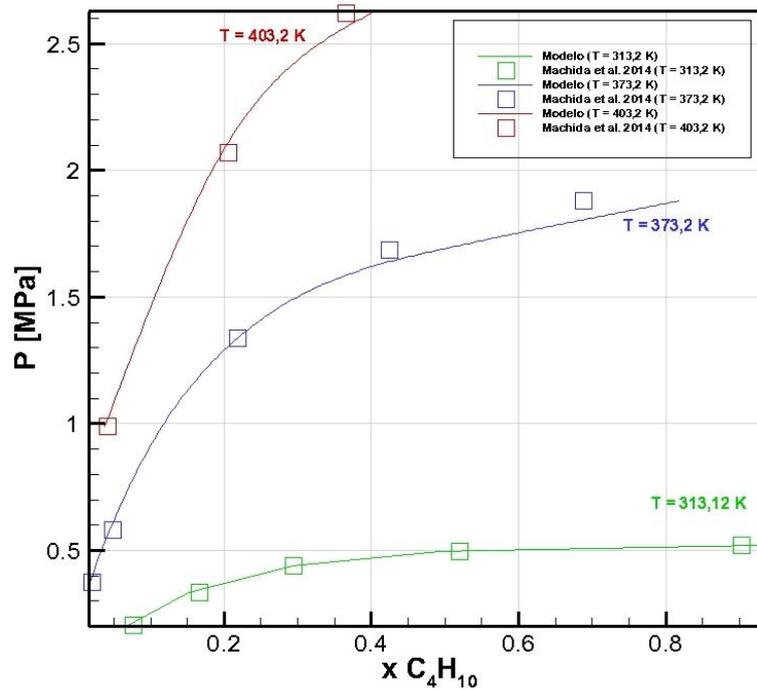


Figura 5-8 – Solubilidade do isobutano em etanol.

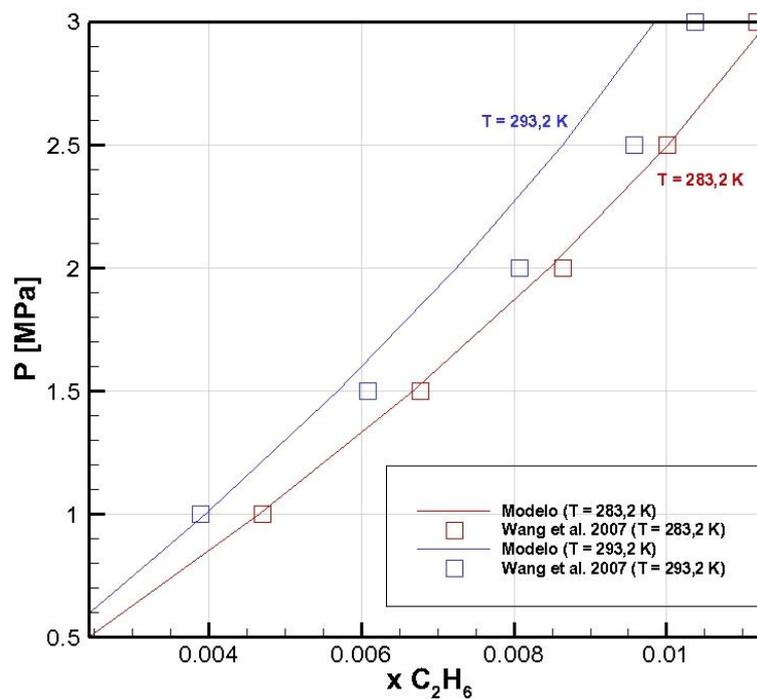


Figura 5-9 – Solubilidade do etano em MEG.

É possível observar em todos os resultados de solubilidade de gases em líquidos, uma diminuição da mesma com o aumento da temperatura. Isso se deve ao fato de que com o aumento da temperatura há um aumento da energia cinética das

moléculas do sistema, ou seja, há uma maior movimentação das moléculas gasosas e quebra das ligações intermoleculares, fazendo com que as moléculas gasosas escapem do solvente.

O menor DMA exibido é para o sistema propano e etanol, 6,02%. Já o maior DMA apresentado é para o sistema metano e água (12,09%), onde pode ser constatado através dos dados experimentais que a solubilidade do metano praticamente não variou com o aumento de temperatura. Os sistemas binários nitrogênio e metanol, isobutano e etanol e por último etano e MEG, apresentaram DMAs de 7,36%, 8,25% e 9,71%, respectivamente. Todos os resultados apresentaram-se satisfatórios.

Por último, nas Figuras 5-10, 5-11, 5-12 serão apresentados os gráficos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para as misturas de água e inibidores termodinâmicos.

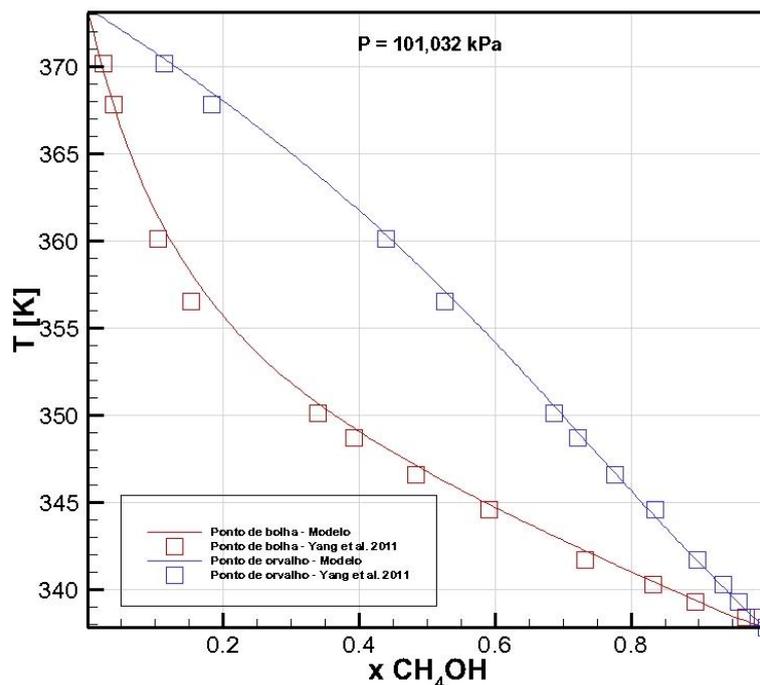


Figura 5-10 – ELV metanol e água.

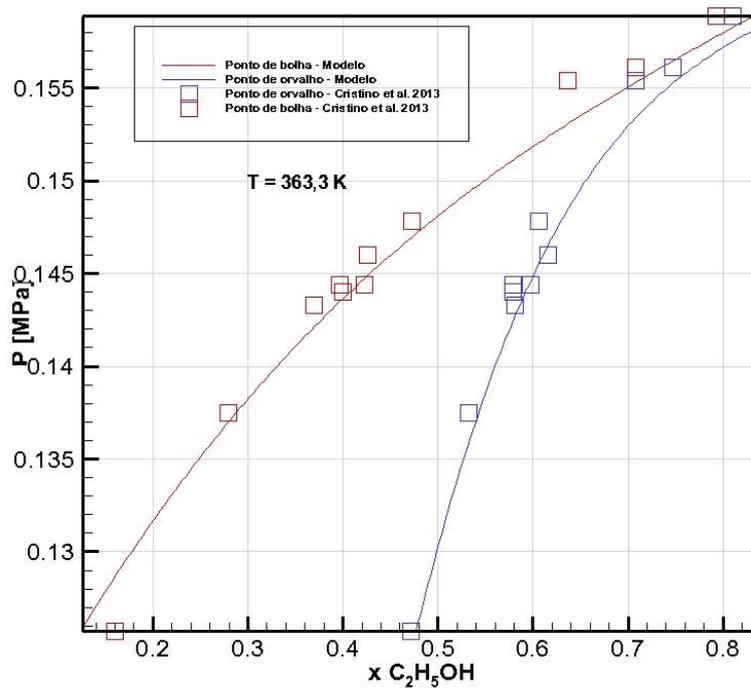


Figura 5-11 - ELV Etanol e água.

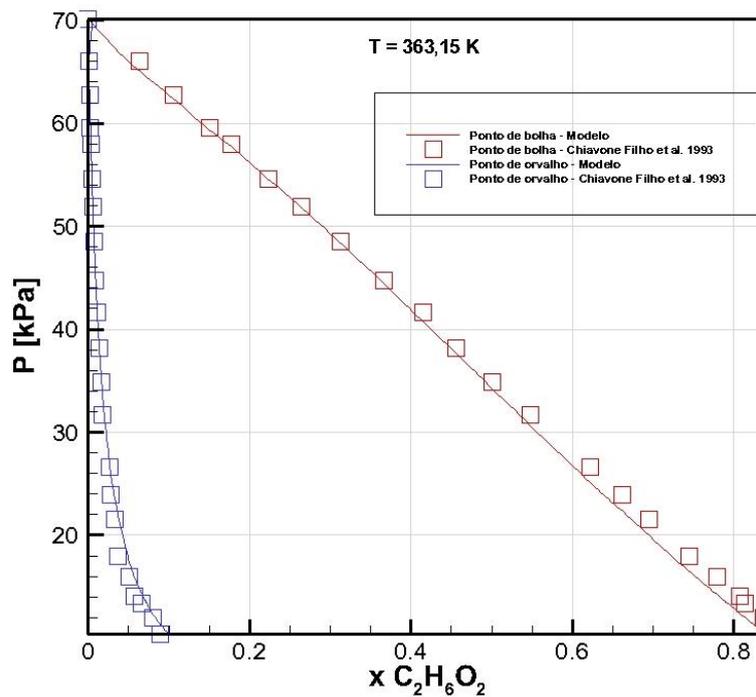


Figura 5-12 – ELV MEG e água.

Os resultados obtidos para o ELV entre os inibidores termodinâmicos e a água também exibem uma boa concordância em relação aos dados experimentais da literatura. O menor DMA é observado para o sistema metanol e água (4,11%) e o

maior para o sistema MEG e água (6,93%). O desvio calculado para o sistema etanol e água é de 5,78%.

Os erros apresentados na validação do cálculo *flash* bifásico podem ser atribuídos a eventuais diferenças nas condições de P e T analisadas em relação às faixas de temperatura e pressão em que os parâmetros de interação binária foram otimizados e também a eventuais discrepâncias na medição da solubilidade apresentadas entre os diferentes trabalhos experimentais. De uma maneira geral, pôde-se observar que o *flash* bifásico calculado via CPA é robusto e a necessidade de informações como a solubilidade dos gases formadores de hidratos em água foi suprida. Informações como essas são essenciais para dar-se continuidade aos cálculos de equilíbrio de fases nas condições termodinâmicas favoráveis à formação da fase hidrato, surgindo assim os equilíbrios trifásicos, como abordado na próxima seção.

5.2 HIDRATOS DE GASES PUROS

Após a implementação do cálculo *flash* bifásico, foi introduzida no programa a modelagem da fase hidrato através do equacionamento proposto por van der Waals e Platteeuw (1959). Como explicado anteriormente, o modelo proposto por van der Waals e Platteeuw (1959) se baseia na igualdade dos potenciais químicos da água nas suas diferentes fases presentes no sistema (incluindo a fase hidrato). Um termo importante deste equacionamento é a variação do potencial químico da água de um estado de retículo cristalino vazio β para um estado de hidrato H ($\Delta\mu^{\beta-H}$), termo este dependente da probabilidade de uma molécula de gás i ser ocluída por uma cavidade do tipo k (Y_{ik}). O cálculo desta probabilidade de oclusão foi baseado na teoria de adsorção de Langmuir e é dependente da energia potencial de interação entre a molécula de gás i e a camada formada pelas moléculas de água na cavidade k ($w_{ik}(r)$). Por fim, para o cálculo deste potencial foi escolhido o potencial de Kihara, que é dependente de três parâmetros (ϵ , σ e a), parâmetros estes que influenciam bastante no resultado da modelagem das condições de formação de hidratos. Como também já foi explicado anteriormente, os parâmetros de Kihara foram otimizados, assim como os k_{ij} . Para isto, ajustou-se o modelo termodinâmico desenvolvido aos

dados experimentais de pressão de dissociação de hidratos disponíveis na literatura. A Tabela 5-2 apresenta os parâmetros de Kihara otimizados.

Tabela 5-2 – Parâmetros de Kihara otimizados.

Gás formador	a [Å]	σ [Å]	ϵ/k
Metano	0,2390535	3,38301732	151,96190887
Etano	0,5692772	3,32970989	178,16841087
Propano	0,68299991	3,3009995253	238,999999
Dióxido de carbono	0,78995436	2,79392769	179,28763607
Nitrogênio	0,29354974	3,29872481	148,15626774

Os parâmetros de Kihara para o isobutano não foram otimizados, os valores utilizados ($\epsilon = 209,58$, $\sigma = 3,6$, $a = 0,7980$) podem ser encontrados em Sloan e Koh (2008). Com os parâmetros de Kihara otimizados, foram levantadas as curvas das condições de formação de hidratos para gases puros, exibidos nas Figuras 5-13, 5-14-, 5-15, 5-16, 5-17, 5-18.

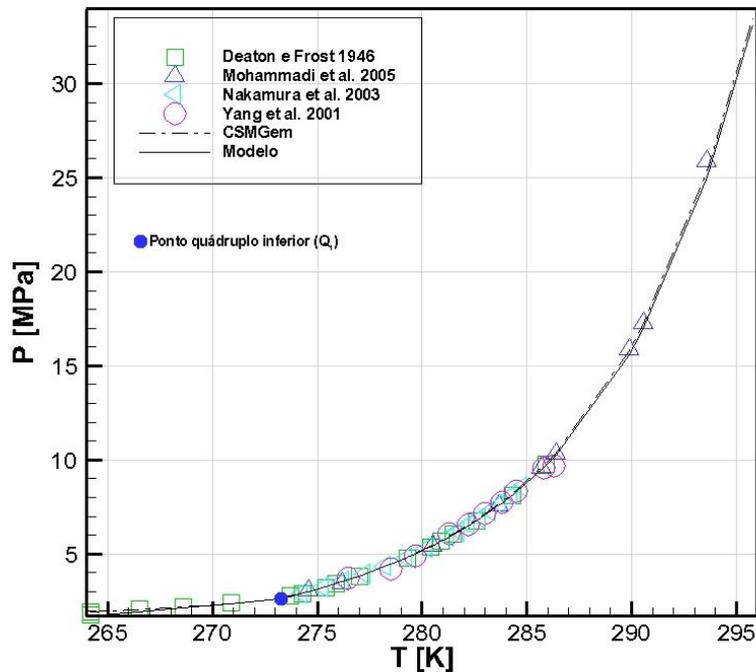


Figura 5-13 – Hidratos de metano. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V) e gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

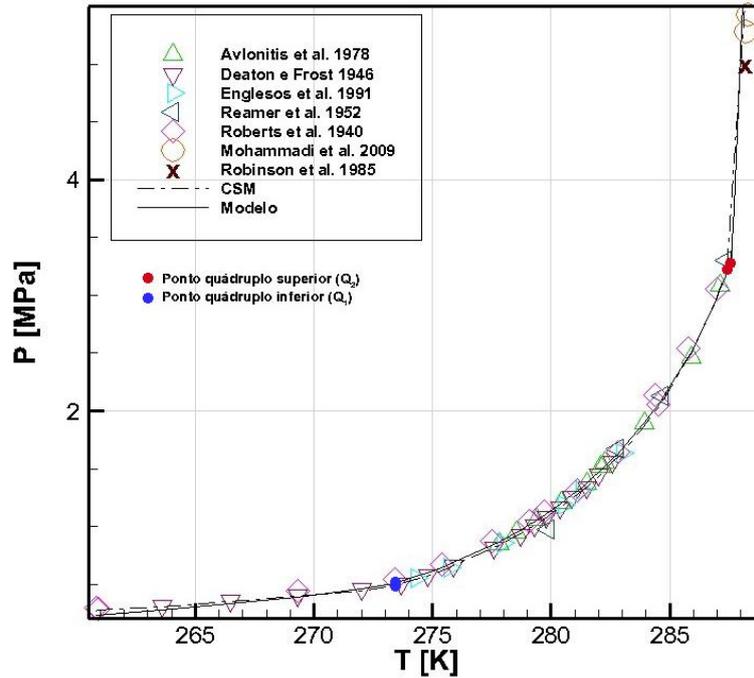


Figura 5-14 – Hidratos de etano. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} -L_V-H).

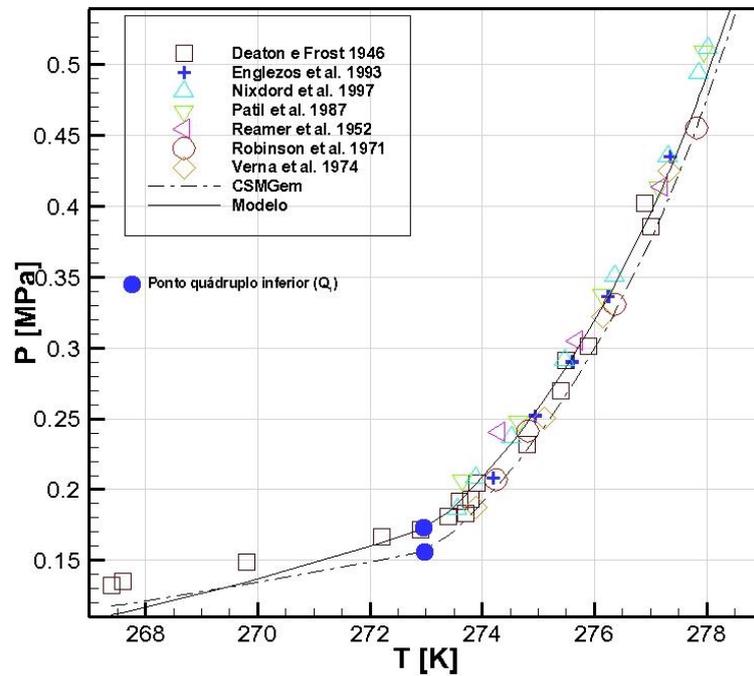


Figura 5-15 - Hidratos de Propano. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V) e gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

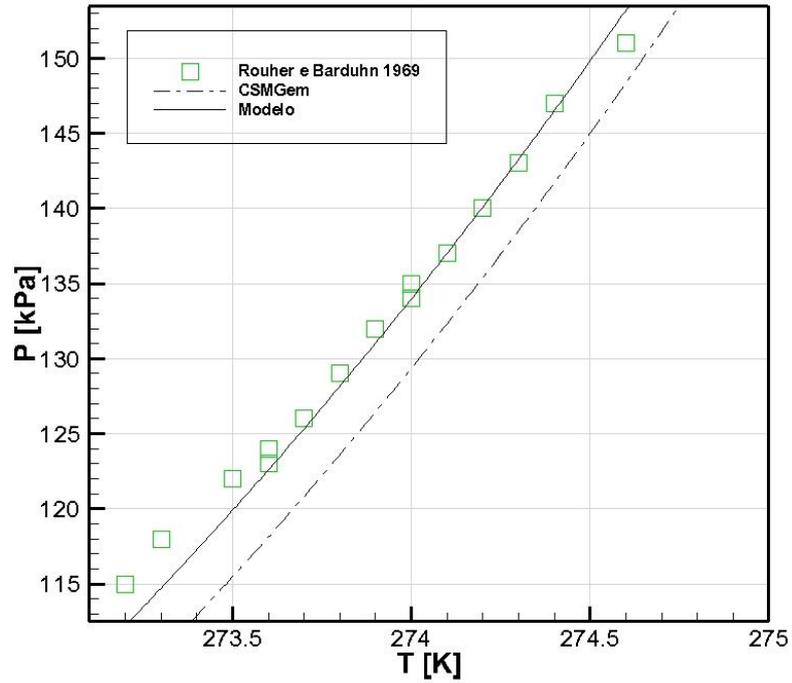


Figura 5-16 – Hidratos de isobutano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).

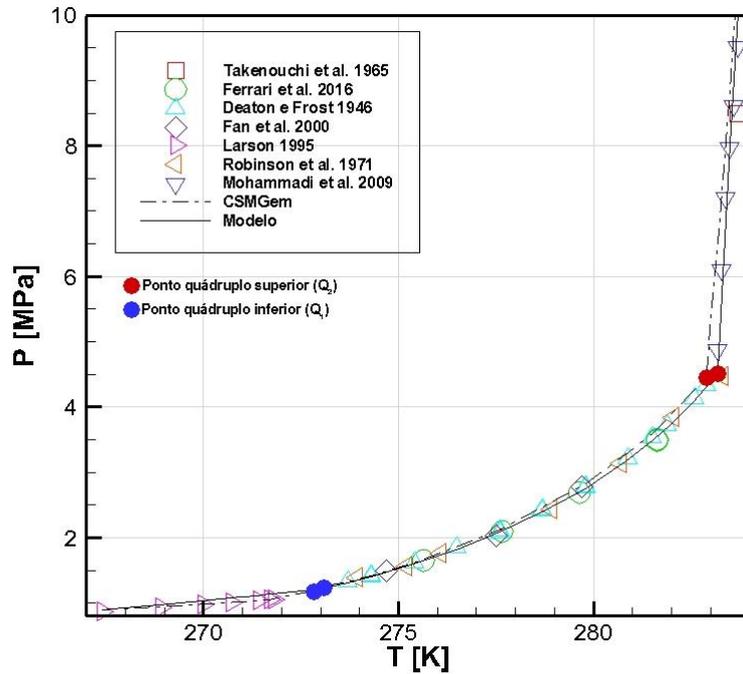


Figura 5-17 – Hidratos de dióxido de carbono. Equilíbrios líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} - L_V -H).

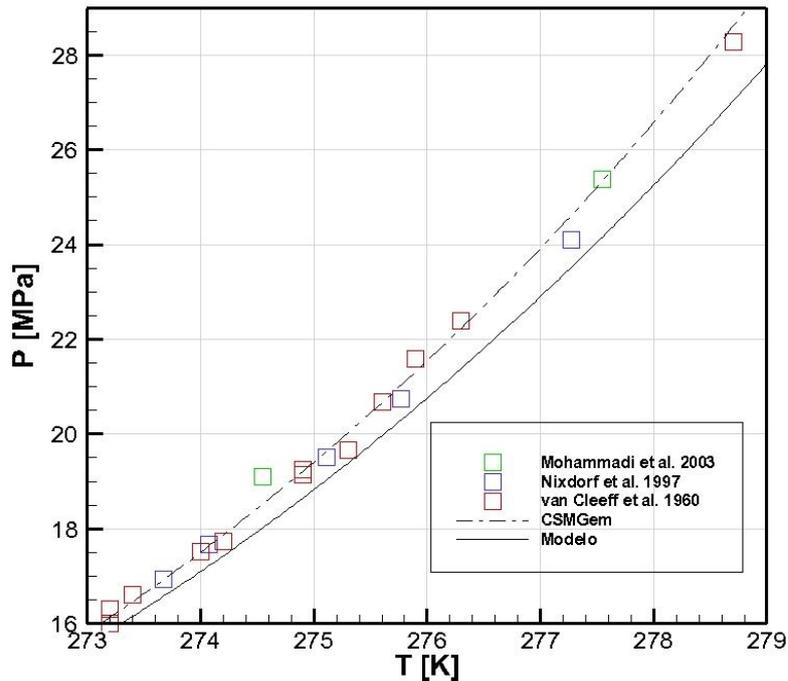


Figura 5-18 – Hidratos de nitrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

Ao analisar os gráficos referentes aos gases metano, etano, propano e dióxido de carbono (Figura 5-13, Figura 5-14, Figura 5-15, Figura 5-16 e Figura 5-17), é possível notar a existência de dois pontos quádruplos, Q₁ e Q₂, respectivamente. O ponto quádruplo é um ponto em que quatro fases existem em equilíbrio (Sloan e Koh, 2008). No ponto Q₁, as quatro fases em equilíbrio são gelo (G), hidrato (H), água líquida (L_{H2O}) e vapor (V). Já no ponto Q₂, as quatro fases em equilíbrio são hidrato (H), água líquida (L_{H2O}), gás condensado (L_v) e vapor (V). Portanto, as curvas apresentadas entre o ponto quádruplo inferior (Q₁) e o ponto quádruplo superior (Q₂) representam o equilíbrio entre três fases, líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V), já as curvas acima do ponto Q₂ representam o equilíbrio líquido-líquido-hidrato (L_{H2O}-L_v-H) e abaixo do ponto Q₁ o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

Os desvios médios absolutos apresentados entre o modelo termodinâmico implementado e o CSMGem em relação aos dados experimentais obtidos na literatura estão dispostos nas tabelas seguintes. A Tabela 5-3 apresenta os desvios para a região líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V) e a Tabela 5-4 para a região gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

Tabela 5-3 – Desvios médios absolutos para o equilíbrio líquido-Hidrato-Vapor (L_{H2O}-H-V).

Gás formador	DMA_{Modelo} (%)	DMA_{CSMGem} (%)
Metano	1,08	1,25
Etano	2,96	3,57
Propano	3,33	6,19
Isobutano	0,87	4,16
Dióxido de carbono	1,40	1,48
Nitrogênio	3,17	0,87

Tabela 5-4 Desvios médios absolutos para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

Gás formador	DMA_{Modelo}(%)	DMA_{CSMGem}(%)
Metano	4,85	1,91
Etano	5,95	2,03
Propano	8,88	10,57
Dióxido de carbono	6,84	1,91

O modelo apresenta uma melhor concordância que o CS MGem para o equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V), com exceção dos hidratos formados a partir do nitrogênio. Para a região gelo-hidrato-vapor (G-H-V), o CS MGem exibe os menores desvios médios absolutos, com a exceção do propano. Isso se deve ao fato de que os parâmetros de Kihara implementados no presente modelo foram otimizados somente para a região líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V). Com a otimização destes parâmetros para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V), os erros devem diminuir significativamente.

Como pode ser observado, a quantidade de dados experimentais acima do ponto quádruplo superior e abaixo do ponto quádruplo inferior é limitada se comparada à região L_{H2O}-H-V, pois há poucos trabalhos disponíveis na literatura que abordam estas condições. Devido às altas pressões apresentadas no equilíbrio L_{H2O}-L_V-H e, portanto, para uma melhor visualização desta região, será dado um enfoque maior para a mesma na próxima seção deste capítulo.

Em mais dos 130 compostos formadores de hidratos conhecidos, em sua grande maioria formam hidratos de estrutura sI, sII e sH (Sloan e Koh, 2008). De maneira generalizada, moléculas menores como a de metano, etano e dióxido de carbono formam estrutura sI, já moléculas maiores como a de propano e isobutano tendem a formar a estrutura sII. Entretanto a estrutura específica de cada hidrato não

depende somente do tamanho das moléculas dos gases formadores, mas também das condições de pressão, temperatura e composição das moléculas hospedeiras. Nas condições apresentadas nos gráficos acima, metano, etano e dióxido de carbono formam estrutura SI e propano, isobutano e nitrogênio formam estrutura SII. Sendo o nitrogênio uma exceção à regra de que moléculas menores formam estrutura SI, pois a molécula de nitrogênio acaba sendo pequena demais para ocupar a cavidade grande da SI, e a estrutura SII tem três vezes mais cavidades pequenas, por volume de sólido, que a estrutura SI.

5.2.1 Equilíbrio líquido-líquido-hidrato (LH₂O-LV-H)

Nas discussões acima, nas condições de formação de hidratos para o dióxido de carbono (Figura 5-17) e etano (Figura 5-14) foram observados alguns pontos de equilíbrio acima do ponto quádruplo superior (Q₂). Nesta seção será dado um maior enfoque para essa região.

O estudo das condições de formação de hidratos em pressões da ordem de 100 MPa, como algumas condições apresentadas anteriormente, é importante, pois durante os processos de perfuração, completação e teste de poços pode ocorrer a invasão de fluidos vindo da formação, dentre eles água e gás. O peso da coluna hidrostática do fluido de perfuração ou completação na exploração de poços em regiões de águas ultraprofundas, pode fazer com que se atinja pressões pontuais extremamente elevadas e aliadas às condições favoráveis de temperaturas e à invasão dos fluidos vindo da formação, pode ocorrer a formação de hidratos.

A Figura 5-19 apresenta um enfoque nas condições de equilíbrio LH₂O-LV-H para o dióxido de carbono, enquanto a Figura 5-20 é referente ao etano.

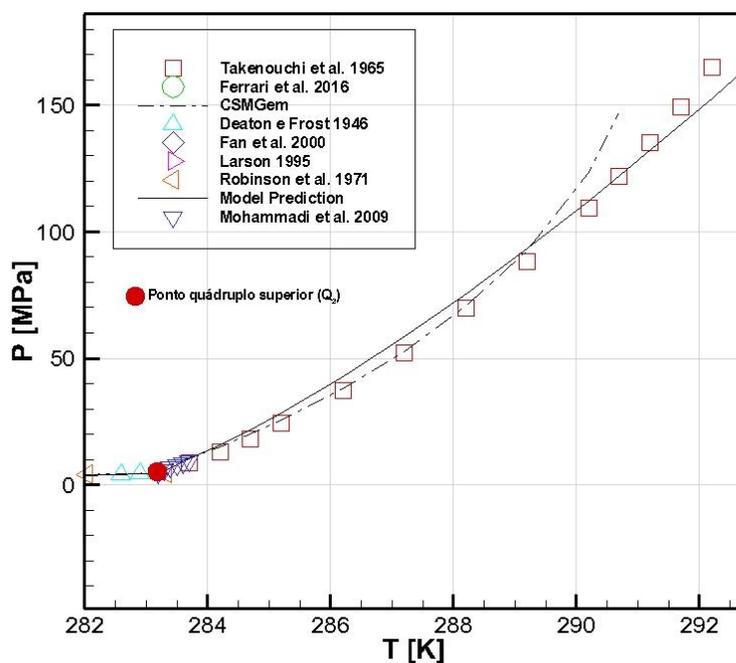


Figura 5-19 - Equilíbrio $L_{H_2O}-L_V-H$ para hidratos de dióxido de carbono.

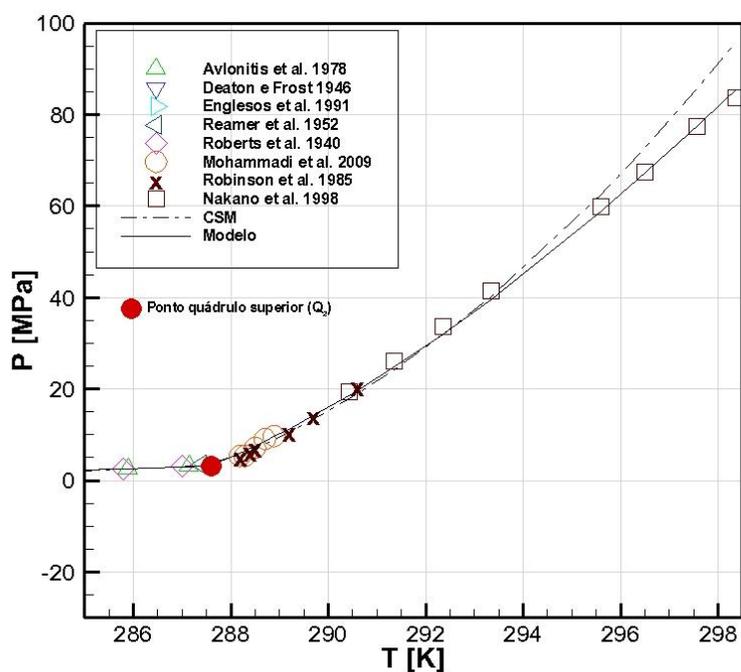


Figura 5-20 – Equilíbrio $L_{H_2O}-L_V-H$ para hidratos de etano.

Para o dióxido de carbono, o modelo apresenta um desvio médio absoluto de 6,98% e o CSMGem um desvio de 8,55%. Em relação ao etano, o desvio médio absoluto calculado para o modelo é de 7,03% e o do CSMGem 6,87%. De modo geral,

o modelo apresenta melhores resultados em comparação ao CSMGem para pressões mais elevadas. Inclusive, como pode ser observado na Fig. 5-19, correspondente ao dióxido de carbono, para temperaturas maiores que 291 K, o software CSMGem não foi capaz de calcular a pressão de equilíbrio, porém o modelo implementado neste trabalho obteve êxito. Uma justificativa para tal fato e um diferencial do modelo implementado é o cálculo do volume da CPA de maneira analítica, diferentemente do cálculo iterativo de Newton-Rapshon normalmente utilizado e até sugerido por Kontogeorgis e Folas (2010).

Assim como no caso apresentado para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V), os parâmetros de Kihara não foram otimizados para esta região. Uma otimização destes parâmetros resultaria numa diminuição dos erros.

5.2.2 Hidratos de gases puros na presença de inibidores

A presença de um inibidor termodinâmico desloca as condições de equilíbrio de hidratos para a esquerda (em um gráfico P versus T). Para uma mesma temperatura, a pressão de equilíbrio de formação de hidratos será maior que a apresentada em um sistema sem inibição, ou para o caso de uma pressão constante a temperatura de equilíbrio será menor que a do sistema sem a presença de inibidor. Isso se deve a uma redução da atividade da água na fase líquida. Inibidores termodinâmicos geralmente são álcoois, glicóis e sais. Os inibidores mais comumente utilizados pela indústria petrolífera são o metanol e o MEG. Nesta seção, serão apresentados equilíbrios de hidratos de gases puros na presença de metanol, etanol, MEG, cloreto de sódio e em misturas entre esses inibidores. A implementação do etanol no programa se deve à grande disponibilidade do mesmo no Brasil, além de haver poucos trabalhos na literatura que abordam este inibidor. Nesta seção, também será discutido de maneira comparativa o poder de inibição do metanol, etanol e MEG.

5.2.2.1 Hidratos de gases puros na presença de álcoois e glicóis

Uma característica importante presente nos álcoois e nos glicóis é a presença do grupo hidroxila que realiza ligações de hidrogênio com as moléculas de água,

minimizando a sua disponibilidade e competindo diretamente com a formação do hidrato (Sloan e Koh, 2008). Esse efeito associativo presente nas soluções alcoólicas e de glicóis faz com que haja uma redução da atividade da água.

Segundo a análise de solubilidade discutida no início desse capítulo, há um aumento da solubilidade de alguns gases, como por exemplo o dióxido de carbono, na presença de soluções alcoólicas e em soluções com MEG, o que favoreceria a formação de hidratos. Mas para concentrações elevadas destes inibidores esse efeito é pequeno em relação ao efeito da minimização da disponibilidade das moléculas de água devido à formação de ligações de hidrogênio entre a água e os álcoois (ou MEG).

Sloan e Koh (2008) reportaram que o aumento na solubilidade dos gases, devido a presença de compostos alcoólicos em solução, ocorre por conta da organização das moléculas de água em redes de solvatação. No entanto, no tocante ao papel da inibição, a formação das redes de solvatação é tida como sendo secundária e de menor importância perante às ligações de hidrogênio entre os álcoois e a água.

Ainda, segundo Sloan and Koh (2008), nos trabalhos realizados por Makogon (1981) e Berecz e Balla-Achs (1983) há a indicação que o metanol pode aumentar a temperatura de formação de hidratos em concentrações mássicas menores que 5% (presumidamente devido ao efeito da organização das moléculas de água em redes de solvatação). Como o enfoque deste trabalho é o estudo destes compostos atuando de maneira a inibir a formação de hidratos, não serão realizadas análises para determinar se eles podem efetivamente atuar como promotores de hidratos.

As Figuras 5-21 e 5-22 apresentam curvas de equilíbrio para hidratos de dióxido de carbono na presença de soluções de etanol e MEG, respectivamente. A Figura 5-23 mostra as condições de formação de hidratos de metano na presença de uma solução de etanol com concentração mássica de 15%.

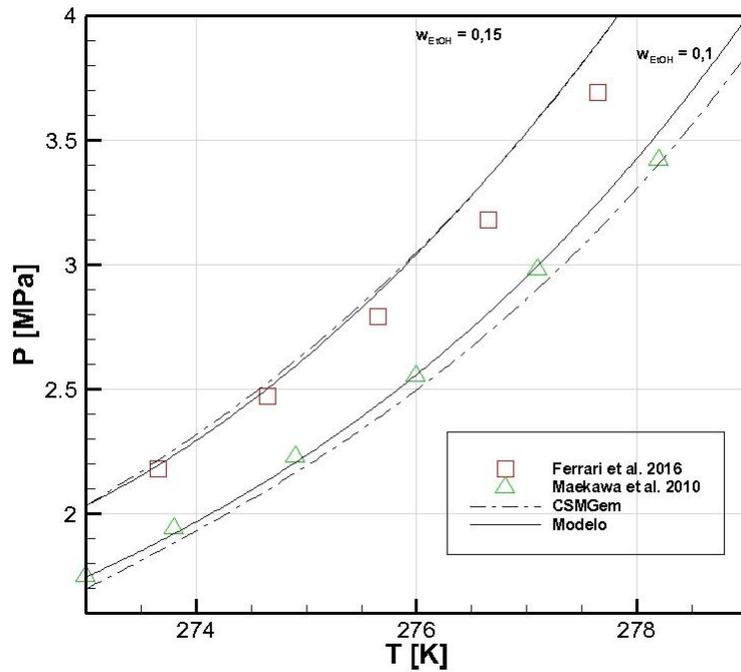


Figura 5-21 - Hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

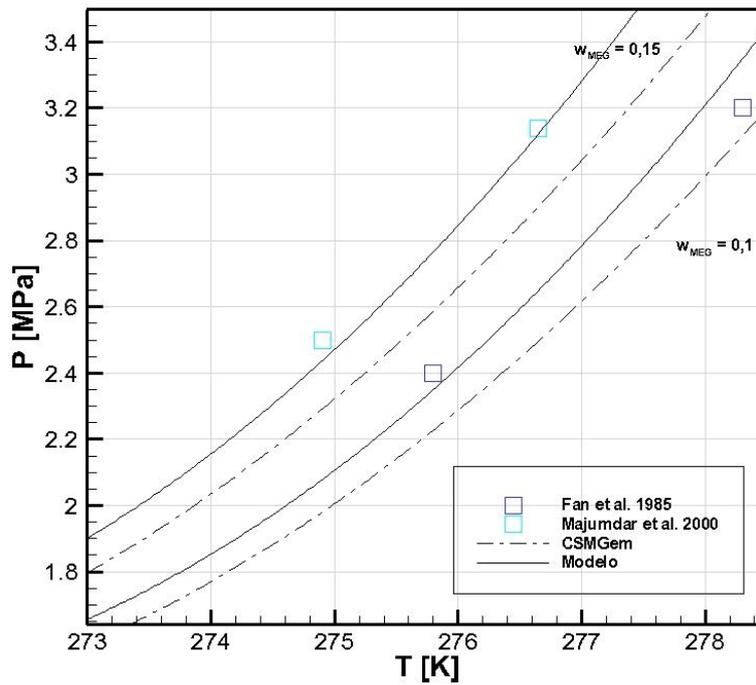


Figura 5-22 – Hidratos de dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

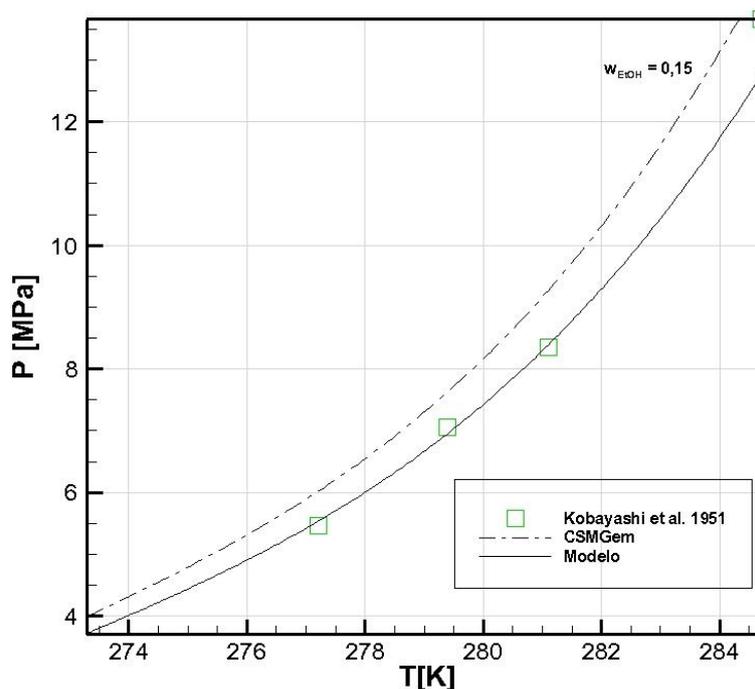


Figura 5-23 – Hidratos de metano na presença de etanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

Como constatado através dos modelos, quanto maior a concentração de inibidor utilizado, maior é a pressão necessária para a formação de hidratos a uma mesma temperatura. Os desvios médios absolutos referentes aos sistemas de dióxido de carbono (Figura 5-21 e Figura 5-22) estão dispostos na Tabela 5-5.

Tabela 5-5 – Desvios médios absolutos para hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol e MEG.

	DMA _{Modelo} (%)	DMA _{CSMGem} (%)
Maekawa (2010) $w_{EtOH} = 0.10$	1,09	2,75
Ferrari et al. (2016) $w_{EtOH} = 0.15$	3,53	3,72
Fan et al. (1985) $w_{MEG} = 0.1$	3,56	6,18
Majumdar et al. (2000) $w_{MEG} = 0.15$	1,57	7,98

O erro médio absoluto apresentado pelo modelo no cálculo do equilíbrio de formação de hidratos de metano na presença de 15% em massa de etanol (Figura 5-23) é de 2,36%, enquanto o do CSMGem é de 8,39%.

A escolha do inibidor termodinâmico que será utilizado depende basicamente de dois fatores: o poder de inibição e o custo. O preço dos inibidores termodinâmicos

mais comuns (metanol e MEG) é relativamente baixo em unidade de volume. Entretanto, uma vez que possa ser necessário uma grande quantidade destes inibidores para suprimir a temperatura de equilíbrio até que ela seja menor que a menor temperatura operacional esperada no sistema, o custo pode se tornar elevado. Considerações referentes a unidades de armazenamento e de regeneração devem ser levadas em conta na escolha do inibidor a ser utilizado (Brustad et al. 2005).

A Figura 5-24 exhibe as condições de formação de hidratos de metano para soluções com concentrações mássicas de 10% de metanol, etanol e MEG.

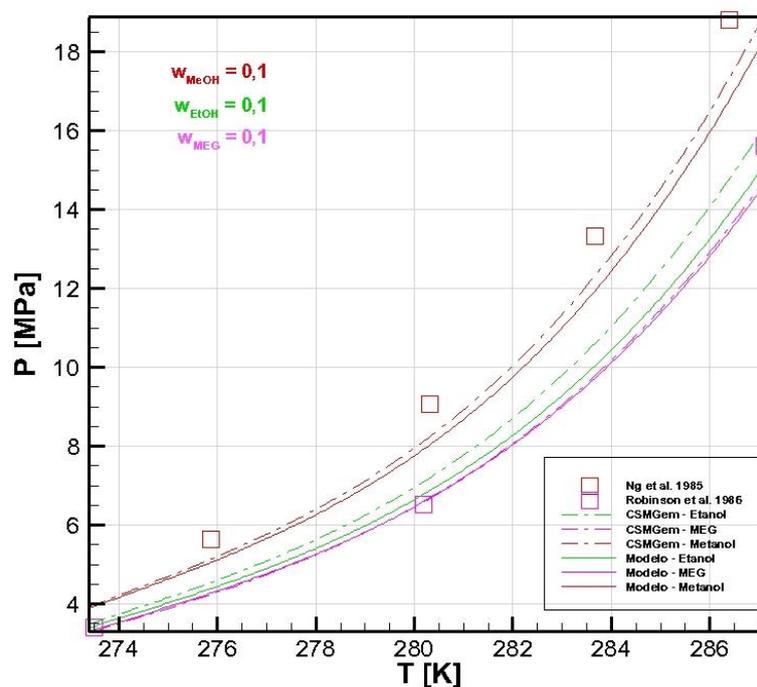


Figura 5-24 – Comparação do poder de inibição entre metanol, etanol e MEG em hidratos de metano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

O DMA nas curvas de formação de hidratos de metano na presença de uma solução de 10% em massa de MEG é de 3,07% para o modelo e 3,25% para o CSMGem. Para uma solução com a mesma concentração de metanol, o desvio exibido pelo modelo é de 9,06% e 8,12% para o CSMGem.

Ao observar a Figura 5-24, pode-se notar que o metanol possui um maior efeito de inibição, seguido pelo etanol e por último o MEG. O poder de inibição apresentado pelo etanol e pelo MEG mostraram-se bem próximos entre si, principalmente nas regiões de menor temperatura, já com o aumento da temperatura,

a diferença entre os efeitos de inibição dos três compostos tende a aumentar gradativamente.

Em Katz et al. (1959), há a indicação de que a habilidade de inibição entre os álcoois está relacionada com a sua volatilidade, ou seja, metanol > etanol > isopropanol. Vale ressaltar também que não foi apresentado no gráfico medidas experimentais para o sistema contendo 10% em massa de etanol devido à falta de dados disponíveis na literatura. Em um trabalho desenvolvido por Kelland (2000), é exposta uma comparação da depressão da temperatura de equilíbrio de formação de hidratos entre diferentes inibidores termodinâmicos, onde o etanol apresentou uma maior habilidade de inibição do que o MEG, assim como a modelagem implementada neste trabalho. Segundo Brustad et al. (2005) quanto menor a massa molar de um inibidor, maior é o poder de inibição do mesmo, conseqüentemente o MEG possui uma melhor performance se comparado com o TEG (trietilenoglicol) e por sua vez o metanol possui uma capacidade de inibição maior que o etanol.

A análise feita por Brustad et al. (2005) apresenta uma concordância com a proposta por Katz et al. (1959), já que tanto o metanol quanto o etanol possuem um grupo hidroxila e a diferença de volatilidade de ambos os compostos está intrinsicamente relacionada ao tamanho de ambas as cadeias carbônicas, ou seja, a sua massa molar.

Os glicóis proporcionam mais oportunidades de realizarem ligações de hidrogênio com a água devido a presença de um grupo de hidroxilas a mais que os álcoois, assim como átomos de oxigênio no caso das moléculas maiores de glicóis. Os glicóis geralmente possuem massas molares maiores e menor volatilidade, fazendo com que eles possam ser recuperados e reciclados de maneira mais efetiva nos equipamentos de processo e transmissão. Para sistemas gás dominantes, MEG é frequentemente preferido em relação ao metanol devido à recuperação (Sloan e Koh, 2008).

Um fator preponderante no grau de inibição de hidratos de um composto é a quantidade de moles deste inibidor presente na solução aquosa. Como pode ser observado, a concentração dos inibidores é dada em fração mássica e não representa diretamente a quantidade de moles destes inibidores presentes na solução aquosa, para o cálculo desta quantidade de moles é necessário levar em consideração a massa molar do inibidor. Ao compararmos soluções de metanol, etanol e MEG a uma

mesma fração mássica, o número de moles de metanol presente na solução será maior que a do etanol e do MEG. Isto se deve ao fato de que o metanol possui a menor massa molar entre os três compostos. Deste modo uma solução com a mesma fração mássica entre os três inibidores, apresentaria uma maior concentração de moles de metanol, seguido pelo etanol e por último o MEG.

Ao realizar simulações das condições de equilíbrio de hidratos adicionando a mesma quantidade de número de moles entre os inibidores, o metanol apresentou um melhor poder de inibição, em seguida veio o MEG e em último lugar o etanol. Esse resultado corrobora com a análise feita anteriormente de que um fator preponderante no poder de inibição é a massa molar. Como o metanol já apresenta um melhor desempenho de inibição levando em consideração uma mesma quantidade de moles, a diferença no poder de inibição cresce ainda mais em relação aos outros dois compostos quando comparado em termos de base mássica. Já a maior quantidade de moles presentes em uma solução de etanol em relação ao MEG, faz com que o poder de inibição do mesmo ultrapasse o do MEG, como pode ser observado na Figura 5-24.

Um outro fator que influencia no número de moles efetivo presente em solução aquosa é a volatilidade. Como citado por Sloan e Koh (2008), em sistemas gás dominantes, o MEG é frequentemente preferido em relação ao metanol. Isso se deve ao fato de que o metanol é um composto bastante volátil, fazendo com que haja grande perda de metanol para a fase gasosa, dificultando assim a sua recuperação. Como o MEG é um composto pouco volátil, isso não ocorre.

5.2.2.2 Hidratos de gases puros na presença de sais

O mecanismo de inibição apresentado pelos sais é de certa maneira diferente da apresentada pelos álcoois e glicóis. O sal ioniza-se em solução e interage com os dipolos da água realizando ligações de Coulomb que são mais fortes que as ligações de hidrogênio ou as forças de van der Waals que causam agrupamento em torno da molécula apolar do soluto. As fortes ligações da água com os íons salinos inibem a formação de hidratos; a água é mais atraída aos íons do que a estrutura do hidrato (Sloan e Koh, 2008).

Como efeito secundário, o agrupamento causa um decréscimo na solubilidade de potenciais moléculas hospedeiras em água, um fenômeno conhecido como “*salting out*”. Tanto o agrupamento causado pelos íons quanto o efeito de “*salting out*” combinados fazem com que haja a necessidade de um maior subresfriamento para superar as mudanças estruturais e ocasionar a formação dos hidratos (Sloan e Koh, 2008).

De maneira geral, os sais apresentam um maior poder de inibição em relação aos álcoois e glicóis devido ao fato de que as ligações de Coulomb são mais fortes que as ligações de hidrogênio. Entretanto, como pode ser observado em alguns experimentos apresentados no trabalho de Guembaroski (2016), essa afirmação pode não ser verdadeira para baixas concentrações de sais e de álcoois em determinadas condições de pressão e temperatura.

A Figura 5-25 apresenta as curvas de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença de diferentes concentrações de cloreto de sódio.

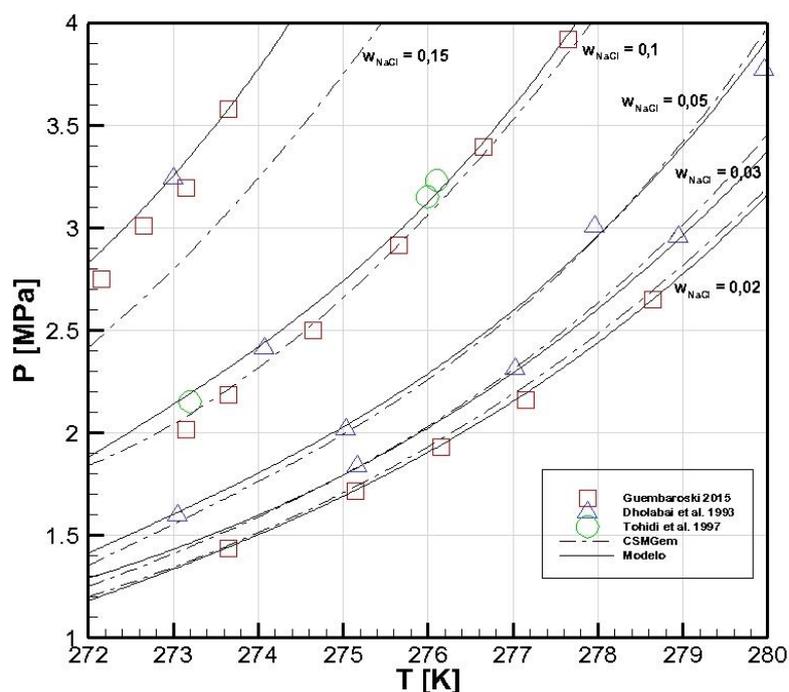


Figura 5-25 – Hidratos de dióxido de carbono na presença de cloreto de sódio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

Os desvios médios absolutos referentes à Figura 5-25 estão expostos na Tabela 5-6.

Tabela 5-6 – DMAs para hidratos de dióxido de carbono na presença de cloreto de sódio.

	DMA _{modelo} (%)	DMA _{CSMGem} (%)
Guembaroski (2016) $w_{NaCl} = 0,02$	0,55	1,85
Dholabai et al. (1993) $w_{NaCl} = 0,03$	0,37	0,63
Dholabai et al. (1993) $w_{NaCl} = 0,05$	1,91	2,67
Dholabai et al. (1993) $w_{NaCl} = 0,10$	1,33	2,67
Tohidi et al. (1997) $w_{NaCl} = 0,10$	1,51	3,25
Guembaroski (2016) $w_{NaCl} = 0,10$	3,73	1,32
Dholabai et al. (1993) $w_{NaCl} = 0,15$	0,92	13,51
Guembaroski (2016) $w_{NaCl} = 0,15$	2,95	12,22

5.2.2.3 Hidratos de gases puros na presença de misturas de inibidores

A água produzida durante o processo de extração do petróleo é rica em sais, principalmente cloreto de sódio, diminuindo assim a tendência de formação de hidratos, mas em muitos casos essa inibição natural não é suficiente para prevenir a formação dos hidratos, tornando de extrema importância o estudo das condições de formação de hidratos na presença de uma mistura de inibidores salinos e alcoólicos (ou glicólicos).

Como explicitado ao longo do capítulo 3 que apresentou a presente modelagem termodinâmica, as fugacidades dos compostos não eletrolíticos calculada pela equação de estado CPA devem ser corrigidas para levar em consideração o efeito ocasionado pela presença dos sais. Essa correção foi implementada para a água e para os gases metano e dióxido de carbono, utilizando o modelo de Debye-Hückel. Em relação aos demais inibidores termodinâmicos, para baixas concentrações, menor que 20% em massa, é seguro assumir que os sais e esses inibidores possuam interações limitadas, entretanto essa suposição é questionável para altas concentrações (Chapoy et al. 2012).

A afirmação explicitada acima ocasionou uma limitação na concentração dos alcóois e glicóis implementados neste trabalho, pois o modelo de Debye-Hückel utilizado é dependente de um fator de interação binário entre o composto não eletrolítico e o sal, h_{is} , e não foi encontrado na literatura os parâmetros necessários para o cálculo deste fator de interação entre os sais e os demais inibidores

termodinâmicos implementados. Os parâmetros para gases diferentes de metano e dióxido de carbono também não foram encontrados.

A Figura 5-26 mostra as curvas de equilíbrio para hidratos de metano na presença de uma mistura de cloreto de sódio e MEG. A concentração mássica de cloreto de sódio permanece constante, 6,45%, e a concentração de MEG é variável. Como pode ser observado, quando maior a concentração de MEG, maior a pressão de equilíbrio a uma dada temperatura. O DMA apresentado pelo modelo para a concentração de 5,77% de MEG é de 3,39%, enquanto o do CSMGem é de 1,62%. Para a concentração de MEG 15,36% o erro exibido pelo modelo é de 7,16%, e o do CSMGem é de 12,37%.

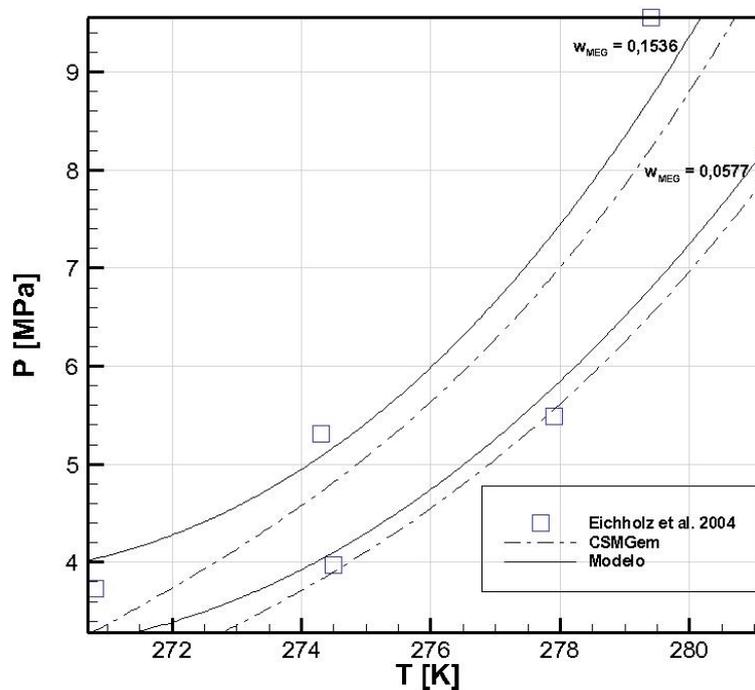


Figura 5-26 – Hidratos de metano na presença de misturas de cloreto de sódio e MEG ($w_{\text{NaCl}} = 6,45\%$). Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H₂O}-H-V).

A Figura 5-27 exhibe as condições de formação de hidratos de metano na presença de cloreto de sódio e também de misturas de cloreto de sódio e metanol. As concentrações em base mássica dos inibidores termodinâmicos variam. Para uma solução contendo uma concentração mássica 3,5% de cloreto de sódio os resultados apresentados pelo modelo e pelo CSMGem ficaram bastante próximos, sendo os DMAs calculados de 1,75% e 1,62%, respectivamente. Em relação à mistura de 5,0%

cloreto de sódio e 3,325% metanol, o DMA observado para o modelo é de 2,89%, enquanto o observado pelo CSMGem é de 1,61%, sendo que o CSMGem não convergiu nos pontos de pressão mais elevada. Para a mistura de maior concentração de inibidores (10% cloreto de sódio e 3,15% metanol em massa), os DMA exibidos são de 9,19% para o modelo e 11,00% para o CSMGem.

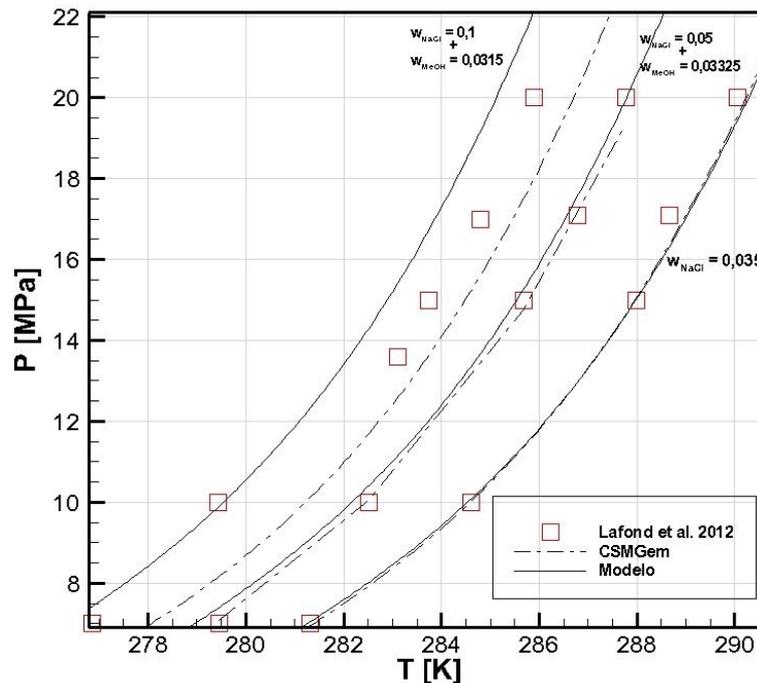


Figura 5-27 – Hidratos de metano na presença de mistura de cloreto de sódio e metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

5.3 HIDRATOS DE MISTURAS GASOSAS

O estudo da formação de hidratos de misturas gasosas é de extrema importância, pois o gás natural encontrado nos reservatórios é uma mistura de diferentes compostos, predominantemente de hidrocarbonetos leves. A sua composição pode variar muito, dependendo de fatores relativos ao reservatório, processo de produção, condicionamento, processamento e transporte. De uma maneira geral, o gás natural é essencialmente composto por metano, com teores acima de 70%, seguido de etano e, em menores proporções, o propano, usualmente com teores abaixo de 2% (ANP, 2017).

A adição de uma pequena quantidade de um hidrocarboneto de maior cadeia em um sistema contendo um gás puro, pode algumas vezes afetar significativamente a pressão de formação dos hidratos. Por exemplo, a adição de 1% de propano em um sistema contendo metano puro gera uma redução de 42% na pressão de formação. Isso se deve ao fato de que há uma mudança na estrutura cristalina do hidrato de SI para SII. Com a mudança da estrutura cristalina, uma significativa diferença nas condições termodinâmicas é requerida para a estabilidade desta nova estrutura (Sloan e Koh, 2008).

O propano só consegue ocupar as cavidades $5^{12}6^2$ da estrutura SII, com uma molécula grande para ocupar qualquer outra cavidade. Em relação ao metano, a razão entre o diâmetro da molécula e da cavidade 5^{12} da estrutura SI (0,86) e da estrutura SII (0,87), diferem por 1,5%. A molécula de metano pura é estabilizada na estrutura SI somente pela estabilidade adicional da molécula na cavidade $5^{12}6^2$. Uma pequena quantidade de propano encorajando a estabilidade da estrutura SII, e a razão similar entre o diâmetro da molécula de metano e da cavidade 5^{12} em ambas as estruturas, possibilitam a formação da estrutura SII (Sloan e Koh, 2008).

Em resumo, o conceito da razão entre o tamanho das moléculas hospedeiras e o tamanho das cavidades, podem propiciar uma compreensão molecular do decréscimo substancial na pressão de equilíbrio ocasionada por uma pequena mudança de composição. A estabilidade da estrutura SII pela presença de uma pequena quantidade de propano resulta na formação da estrutura SII para a maioria dos gases naturais, pois a maioria dos reservatórios contem pequenas quantidades de propano.

Quando compostos formadores de estrutura SI e SII estão presentes na mistura, generalizar qual estrutura de hidrato estará presente não é algo trivial. O tipo de hidrato formado irá depender da pressão, temperatura e composição do sistema.

Nessa seção, inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para hidratos formados a partir de uma mistura binária de gases e por último os resultados obtidos para hidratos formados a partir de uma mistura ternária. Assim como no caso dos hidratos formados a partir de gases puros, serão apresentadas análises na presença de inibidores termodinâmicos e de misturas destes inibidores.

Em consequência da predominância do metano na composição do gás natural, grande parte dos trabalhos apresentados na literatura referentes a hidratos

formados a partir de uma mistura gasosa seguem essa mesma tendência. Deste modo, a maioria dos sistemas apresentados neste trabalho possuem o metano como sendo o principal gás presente na mistura. Foi dado um enfoque também em sistemas contendo dióxido de carbono devido às informações de que as reservas disponíveis no Pré-sal brasileiro possuem um elevado teor do mesmo.

5.3.1 Hidratos de misturas gasosas binárias

Até recentemente, era amplamente assumido que uma mistura de dois formadores de hidratos sl resultaria também na formação de hidratos de estrutura sl. Contrariamente a essa hipótese, Von Stackelberg e Jahns (1954) reportaram a formação de estrutura sII em hidratos formados a partir de uma mistura entre sulfeto de hidrogênio e difluoretano. Resultado este interessante, pois ambos como componentes puros formam hidratos de estrutura sl.

As Figuras 5-28 e 5-29 apresentam os resultados obtidos para dois sistemas diferentes, um contendo metano e dióxido de carbono e o outro metano e etano.

A estrutura do hidrato formada pela mistura entre dióxido de carbono e metano demonstrada na Figura 5-28, segue a tendência apresentada pelos seus componentes puros, ou seja, há a formação da estrutura sl. O erro médio absoluto calculado para o modelo e para o CSMGem é de 0,70% e 2,03%, respectivamente. Na Figura 5-29, são exibidas as curvas de equilíbrio de hidratos para a mistura de metano e etano.

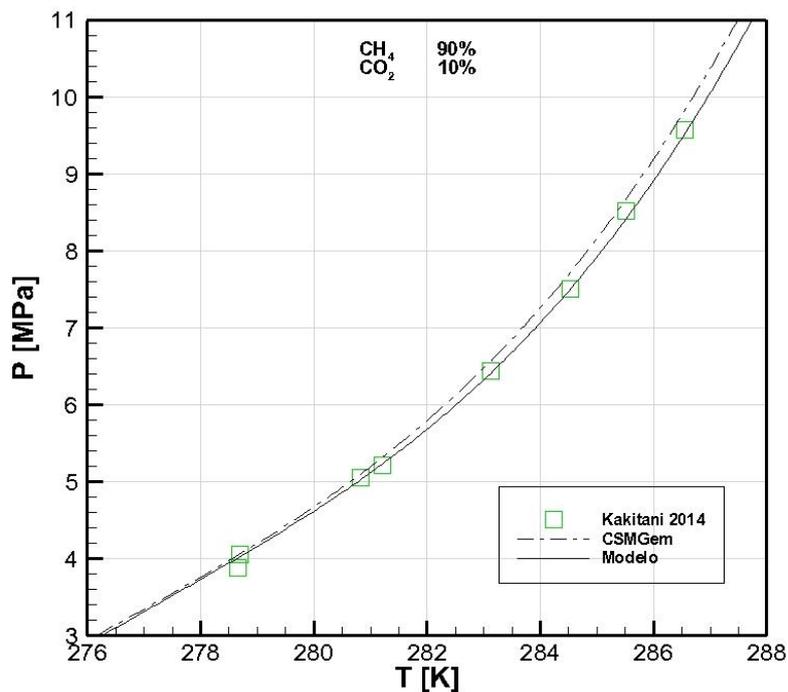


Figura 5-28 – Hidratos de mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

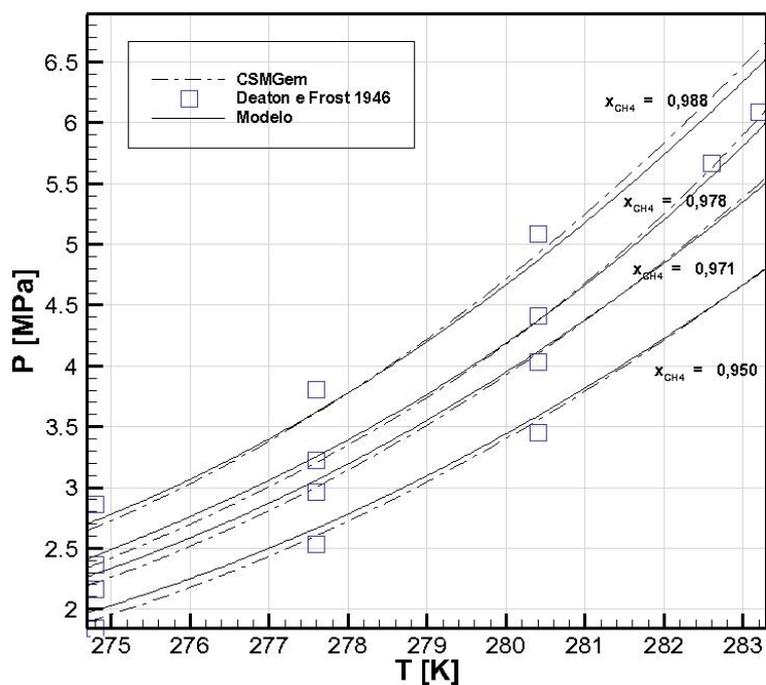


Figura 5-29 – Hidratos de mistura gasosa de metano e etano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

Holder e Hand (1982) reportaram que os resultados experimentais obtidos no trabalho de Deaton e Frost (1946) para hidratos de metano e etano não estavam

compatíveis com a modelagem apresentada por eles assumindo-se estrutura sI e foi levantada a hipótese de haverem erros na medida das composições das misturas feitas por Deaton e Frost (1946). Entretanto, Hendriks et al. (1996) levantou previsões de formação de estrutura sII para o sistema metano e etano, sendo confirmadas posteriormente por Subramanian et al. (2000a) via espectroscopia Raman e NMR. Subramanian et al. (2000a) também determinaram experimentalmente as condições em que ocorre a transição de uma estrutura sI para sII na formação de hidratos de misturas de metano e etano. Essa transição foi observada para uma composição entre 72,2 e 75% em mol de metano na fase vapor a uma temperatura de 274,3 K. Subramanian et al. (2000b) e Ballard e Sloan (2000) discutiram com mais detalhes os efeitos da temperatura, pressão e composição na estrutura a ser formada por hidratos de misturas de metano e etano, reportando inclusive regiões onde há a coexistência de ambas as estruturas sI e sII.

Portanto, a estrutura formada pela mistura metano e etano depende da temperatura, pressão e composição. Este trabalho apresenta uma comparação entre os resultados obtidos experimentalmente por Deaton e Frost (1946) assumindo-se a formação de uma estrutura sII, assim como foi reportado por Hendricks et al. (1996), Subramanian et al. (2000 a,b) e Ballard e Sloan (2000). Os resultados obtidos apresentaram uma boa concordância com o que foi observado experimentalmente. O erro médio absoluto observado, levando em consideração todas as diferentes composições da fase gasosa, é de 3,70% para o modelo e 2,40% para o CSMGem. O modelo apresenta o maior erro médio absoluto (5,79%) para a composição de 95,0% molar de metano, enquanto o CSMGem exibiu o maior erro médio (5,01%) para a composição de 98,8% molar de metano.

Como citado anteriormente, regiões onde hidratos de estrutura sI e sII coexistem foram evidenciadas através da espectroscopia NMR. Uma explicação física para a observação deste fenômeno está relacionada às mudanças de composições. Por exemplo, uma composição molar de 50% de metano e 50% de etano sendo alimentada a uma célula mantida a uma temperatura de 274,2 K irá formar hidratos de estrutura sI a uma pressão de aproximadamente 7,5 atm. Etano sendo a molécula de maior estrutura irá preferencialmente estabilizar as gaiolas grandes da estrutura sI, de modo que a composição do hidrato, em base livre de água, conterà em torno de 22% em mol de metano e 78% em mol de etano. Incrementando a pressão, a

quantidade de hidrato sl no sistema em relação à fase vapor irá aumentar, enriquecendo o vapor com metano. A uma pressão de 10,5 atm, a composição do metano na fase vapor será de aproximadamente de 72% molar, composição esta em que a estrutura sII irá se formar. Neste ponto, chamado de ponto de transição inferior, haverá quatro fases presentes no sistema, água líquida, hidratos sl, hidratos sII e vapor. Aplicando a regra de fases de Gibbs, esse sistema apresenta um grau de liberdade, ou seja, para uma determinada temperatura só haverá uma pressão em que estas quatro fases podem coexistir. Uma região similar é prevista para concentrações maiores de metano, entre 93,5 e 95,5% molar, onde neste caso a estrutura inicial do hidrato seria sII. O ponto onde ocorre esta transição entre a estrutura sII para a estrutura sl é chamado de ponto de transição superior (Subramanian et al., 2000b).

Uma consequência da formação de hidratos de estrutura sII para misturas de metano e etano possui implicação direta no Brasil, pois os gases aprisionados em hidratos encontrados em alto mar no Brasil (*permafrost*) são predominantemente de metano e o resto (0,1-1%) divididos entre etano e parafinas de estruturas maiores (Fontana e Mussumeci, 1994). Em tais casos é geralmente assumido que a estrutura formada seja sl, mas no trabalho elaborado por Subramanian et al. (2000 b), sugere que a estrutura sII é estável na presença de concentrações tão baixas de etano quanto 0,7% molar. Caso os hidratos formados naturalmente sejam de estrutura sII, isso afetaria diretamente a localização do limite de estabilidade dos hidratos em oceanos e sedimentos do *permafrost*. Além disso, a quantidade de metano aprisionada nos hidratos irá mudar devido à mudança da estrutura de sl para sII.

5.3.1.1 Hidratos de misturas gasosas binárias na presença de álcoois e glicóis

Nesta seção, serão acrescentados inibidores alcoólicos e glicólicos nos sistemas compostos por misturas binárias apresentados acima. A Figura 5-30 demonstra as condições de formação de hidratos a partir de uma mistura de metano e dióxido de carbono na presença de MEG, enquanto a Figura 5-31 exhibe as curvas de equilíbrio para hidratos de metano e etano na presença de metanol.

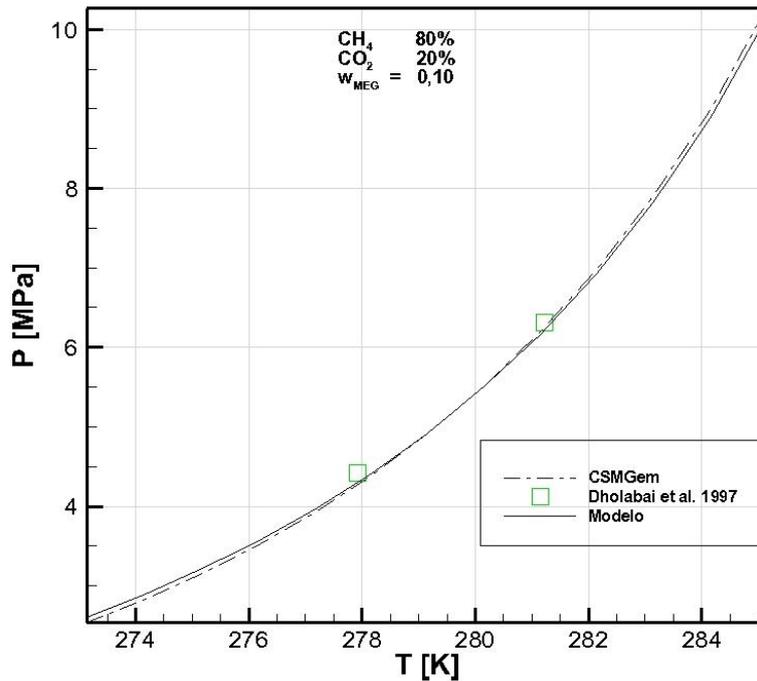


Figura 5-30 – Hidratos de uma mistura gasosa de metano e dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-H-V}$).

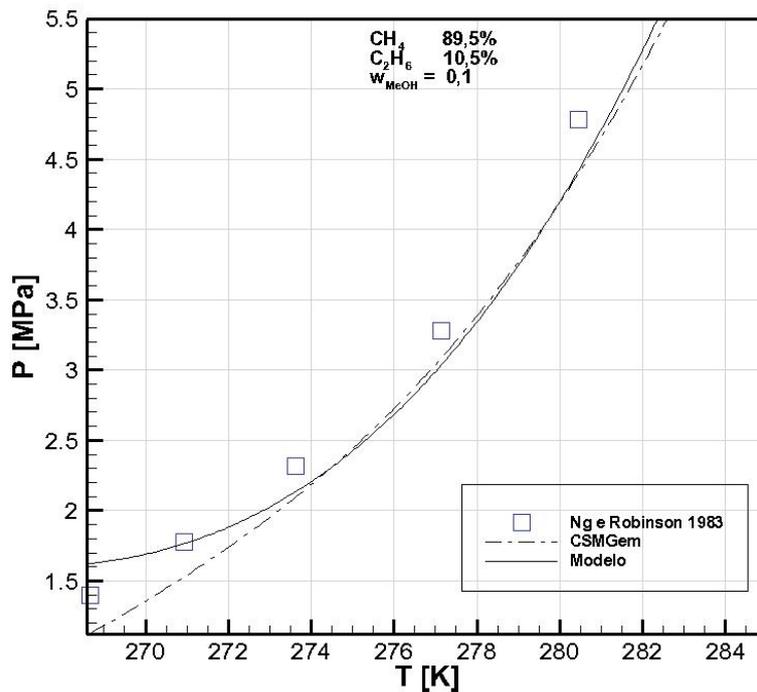


Figura 5-31 – Hidratos de uma mistura gasosa de metano e etano na presença de metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-H-V}$).

O erro médio absoluto observado para o modelo e para o CSMGem referente à Figura 5-30 é de 1,01% e 1,08%, respectivamente. Para a Figura 5-31 o erro médio

apresentado pelo modelo é de 8,05%, enquanto o CSMGem exhibe um erro médio de 11,52%.

Foram selecionadas condições de temperatura, pressão e composição em que as estruturas formadas pelos hidratos fossem as mesmas das apresentadas para os sistemas sem a presença de inibidores. Ou seja, os hidratos formados pela mistura de metano e dióxido de carbono possuem estrutura sI, e os de metano e etano exibem estrutura sII. Apesar disto, uma análise direta do deslocamento das curvas de equilíbrio dos hidratos devido a presença de inibidores não pode ser feita, pois a composição da mistura gasosa destes sistemas difere em relação aos sistemas em que não há a presença de inibidores. Na literatura, não foram encontrados dados referentes à mesma composição da fase gasosa.

5.3.1.2 Hidratos de misturas gasosas binárias na presença de inibidores salinos

A mistura binária gasosa analisada na presença de inibidores salinos foi a de dióxido de carbono e nitrogênio em condições de formação da estrutura sI, sendo o nitrogênio um gás formador de estrutura sII em um sistema puro. Won Lee et al. (2006) estudaram a influência da composição da mistura gasosa na estrutura de hidratos a ser formada para este sistema através de resultados de equilíbrio trifásico (L_{H₂O}-H-V) e de espectroscopia NMR e XRD. Os resultados mostraram que para baixas concentrações de metano a estrutura formada é sII e a mudança para estrutura sI ocorre em alguma concentração entre 25,24% e 28,51% molar de metano.

O sal utilizado na modelagem foi o cloreto de sódio em concentrações mássica de 0,05 e 0,10. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 5-32.

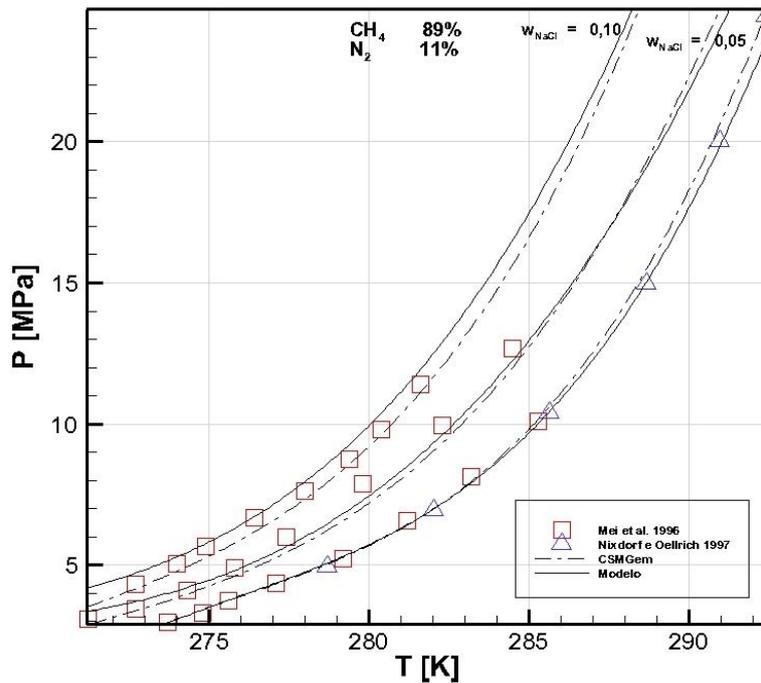


Figura 5-32 – Hidratos de uma mistura de metano e nitrogênio na presença de cloreto de sódio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

Na Figura 5-32, pode ser observado o efeito de inibição de diferentes concentrações de cloreto de sódio em relação ao sistema sem a presença de inibidores. Quanto maior a concentração da solução de cloreto de sódio utilizada, maior será a concentração de íons presente na solução aquosa interagindo com os dipolos presentes nas moléculas de água através de ligações de Coulomb, dificultando deste modo o rearranjo destas moléculas para a formação das estruturas cristalinas dos hidratos. Como efeito secundário, ainda há a diminuição da solubilidade do gás formador de hidratos na solução aquosa, dificultando ainda mais a sua formação.

O DMA calculado para o modelo e para o CSMGem referente à curva de equilíbrio de hidratos sem a presença de cloreto de sódio são de 1,59% e 1,99%, respectivamente. O DMA em relação aos dados experimentais para o sistema contendo uma solução de 5% mássico de cloreto de sódio é de 4,85% para o modelo e 6,26% para o CSMGem. Em relação ao sistema contendo 10% de cloreto de sódio em massa, o erro médio absoluto exibido pelo modelo é de 4,53%, enquanto o CSMGem apresenta um erro médio absoluto de 4,35%.

5.3.1.3 Hidratos de misturas gasosas binárias na presença de misturas de inibidores

As condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono e metano foram estudadas na presença de uma mistura de MEG e cloreto de cálcio (CaCl_2). A concentração da fase gasosa varia entre os pontos experimentais obtidos por Dholabhai et al. (1997), deste modo a comparação com os resultados da modelagem termodinâmica será demonstrada na Tabela 5-7 – Hidratos de misturas de metano e dióxido de carbono na presença de cloreto de cálcio. Pode-se perceber que as temperaturas de equilíbrio analisadas estão abaixo do ponto de fusão da água pura para as mesmas condições de pressão. Assim como as moléculas de glicol e os íons salinos interagem com a água dificultando a organização das estruturas cristalinas das moléculas para a formação de hidratos, a presença destes inibidores também dificultam o arranjo das moléculas para a formação de gelo, diminuindo assim o ponto de congelamento da água. Esse fenômeno é uma propriedade coligativa conhecida como crioscopia.

Tabela 5-7 – Hidratos de misturas de metano e dióxido de carbono na presença de cloreto de cálcio e MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}\text{-H-V}$).

T (K)	x_{CH_4}	x_{CO_2}	x_{MEG} (wt%)	x_{CaCl_2} (wt%)	P_{exp} (MPa)	P_{modelo} (MPa)	P_{CSMGem} (MPa)	$\text{DMA}_{\text{Modelo}}$	$\text{DMA}_{\text{CSMGem}}$
264,77	0,84	0,16	0,05	0,1503	2,274	2,431	1,920	6,92	15,56
269,79	0,826	0,174	0,05	0,1503	3,708	3,055	3,249	17,60	12,37
269,89	0,855	0,145	0,2	0,0502	3,375	3,453	2,836	2,30	15,97
265,78	0,845	0,155	0,2	0,0502	2,102	2,793	1,810	32,80	13,90
								14,92	14,45

Fonte: Pontos experimentais de Dholabhai et al. (1997).

Os desvios absolutos referentes a cada ponto podem ser vistos na Tabela 5-7, assim como o desvio médio absoluto. Os resultados obtidos pela modelagem implementada neste trabalho podem ser melhorados para regiões de baixas temperaturas, como as observadas para este sistema, pois os parâmetros otimizados neste trabalho contemplam somente regiões de temperaturas mais elevadas. Mesmo assim, os resultados obtidos são similares aos resultados do CSMGem.

5.3.2 Hidratos de misturas gasosas ternárias

Com o intuito de modelar misturas gasosas mais realísticas, que se assemelhem ao gás natural, foram realizadas modelagens adicionando mais um composto formador de hidratos à fase gasosa, passando de misturas binárias para ternárias. A Tabela 5-8 apresenta as condições de formação de hidratos para misturas gasosas de metano, etano e propano.

Tabela 5-8 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e propano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

T (K)	x _{CH4}	x _{CO2}	x _{C3H8}	P _{exp} (kPa)	P _{Model} (kPa)	P _{CSMGem} (kPa)	DMA _{Modelo}	DMA _{CSMGem}
277,18	0,823	0,158	0,019	1,660	1,740	1,665	4,82	0,32
280,56	0,808	0,172	0,02	2,461	2,535	2,465	3,00	0,15
283,21	0,802	0,178	0,02	3,397	3,480	3,434	2,45	1,08
288,62	0,798	0,183	0,019	7,241	7,309	7,526	0,93	3,94
							2,80	1,37

Fonte: Pontos experimentais de Bishnoi e Dholabhai (1999).

Os hidratos formados a partir da mistura de metano, dióxido de carbono e propano apresentam estrutura sII. Como já explicado anteriormente, a formação da estrutura sI é desfavorecida pela presença do propano, pois este não pode ocupar nenhuma cavidade da estrutura sI devido ao tamanho da sua molécula. O dióxido de carbono, assim como o propano, tende a ocupar a cavidade maior da estrutura sII, pois a molécula de dióxido de carbono possui um diâmetro maior que a cavidade pequena da estrutura sII. Por último, as razões entre o diâmetro da molécula de metano e a cavidade pequena da estrutura sI e da estrutura sII são bastante próximas. Portanto uma mistura gasosa entre estes compostos tende a ser mais estável na presença da estrutura sII.

A Figura 5-33 exibe uma curva de equilíbrio de hidrato para a mistura entre metano, dióxido de carbono e nitrogênio. A estrutura do hidrato apresentado é a sI, seguindo o mesmo padrão apresentado pelos hidratos formados a partir destes gases em sua forma pura. O DMA apresentado pelo modelo é de 0,66%, o CSMGem exibe um erro médio de 3,75%.

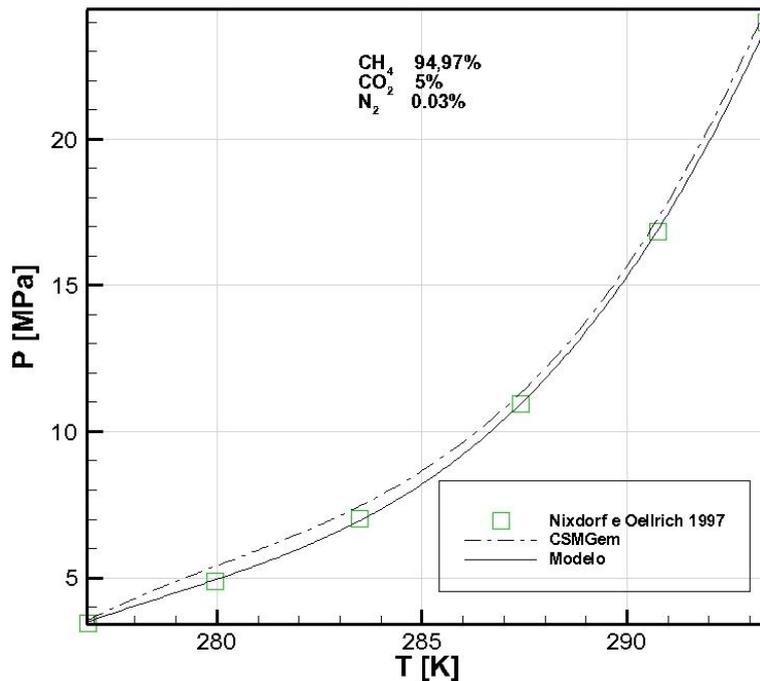


Figura 5-33 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

Ambos os sistemas apresentados serão estudados na presença de inibidores alcoólicos, glicólicos, salinos e de misturas entre os mesmos.

5.3.2.1 Hidratos de misturas gasosas ternárias na presença de álcoois e glicóis

A Figura 5-34 mostra curvas de equilíbrio de formação de hidratos para uma mistura gasosa composta de metano, etano e propano. Assim, como outras misturas compostas por propano, a estrutura apresentada é a sII. As moléculas de etano, do mesmo modo que as de propano, preenchem somente a maior cavidade da estrutura. Neste gráfico, é possível observar as condições de equilíbrio de formação de hidratos para este sistema sem a presença de inibidores e o efeito de inibição proporcionado pela presença de uma concentração mássica de MEG em solução de 10%. O DMA para o modelo e para o CSMGem em relação ao sistema sem inibidor, é de 3,02% e 4,41%, respectivamente. Na presença de inibidor, o DMA exibido pelo modelo é de 5,03%, o CSMGem apresenta um erro médio absoluto de 6,34%.

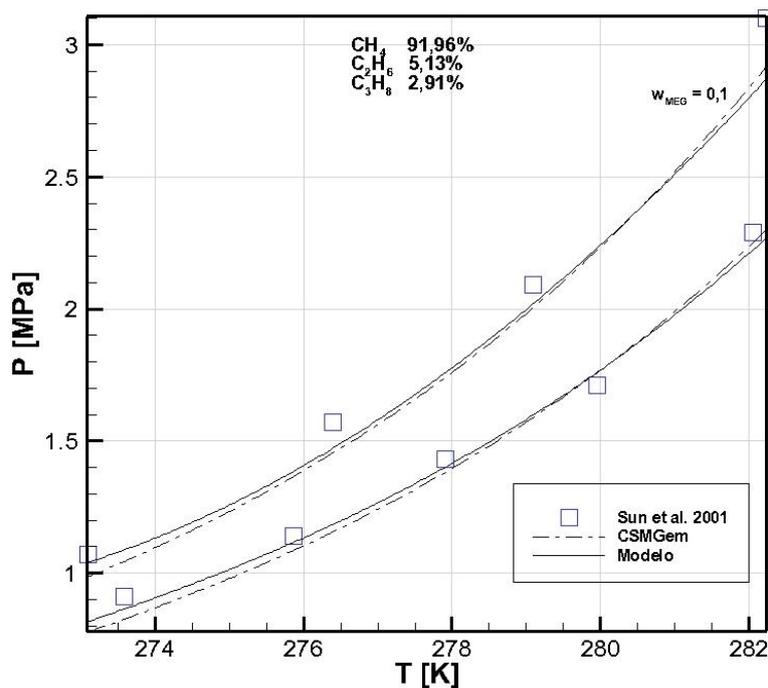


Figura 5-34 – Hidratos de uma mistura de metano, etano, propano na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

A Figura 5-35 apresenta curvas de equilíbrio para hidratos formados a partir de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de soluções de MEG. A estrutura formada é a sl, assim como os hidratos exibidos anteriormente que eram formados a partir da mesma mistura gasosa, mas com composições diferentes. O DMA apresentado para o sistema na presença de uma solução com concentração mássica de 10% de MEG é de 8,29% para o modelo e 22,66% para o CSMGem. Em relação ao sistema com uma concentração de 20% em massa de MEG, o erro médio exibido pelo modelo é de 6,65%, enquanto o CSMGem apresenta um erro médio absoluto de 22,63%.

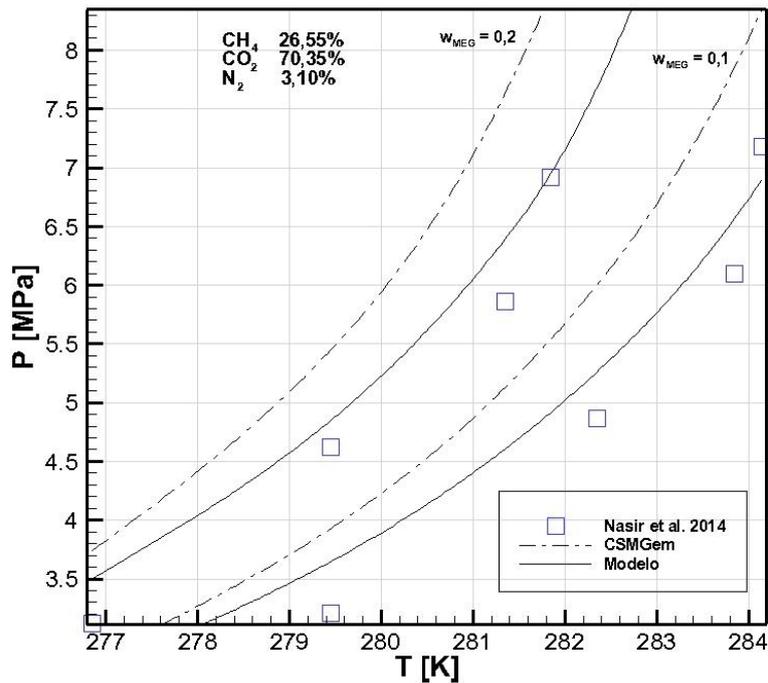


Figura 5-35 – Hidratos de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

A Tabela 5-9 apresenta pontos de equilíbrio de hidratos para misturas de metano, dióxido de carbono e propano na presença de soluções de metanol. Os desvios absolutos, assim como o desvio médio absoluto estão presentes na tabela.

Tabela 5-9 – Hidratos para misturas de metano, dióxido de carbono e propano na presença de soluções de metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

T (K)	x _{CH4}	x _{CO2}	x _{C3H8}	x _{MetOH} (wt%)	P _{exp} (MPa)	P _{modelo} (MPa)	P _{CSMGem} (MPa)	DMA _{Modelo}	DMA _{CSMGem}
277,09	0,83	0,15	0,02	0,1	2,567	2,521	2,502	1,80	2,54
283,18	0,8	0,18	0,02	0,0999	5,635	5,631	5,655	0,07	0,36
285,73	0,79	0,19	0,02	0,0999	8,846	8,571	8,665	3,11	2,04
274,16	0,83	0,15	0,02	0,2	3,189	2,488	2,705	21,98	15,17
277,15	0,81	0,17	0,02	0,2	4,895	3,648	4,045	25,48	17,36
								10,49	7,50

Fonte: Pontos experimentais de Bishnoi e Dholabhai (1999)

5.3.2.2 Hidratos de misturas gasosas ternárias na presença de inibidores salinos

As condições de formação de hidratos formados a partir de misturas gasosas de metano, dióxido de carbono e propano serão novamente exibidos, agora na presença de soluções de cloreto de sódio. A Tabela 5-10 apresenta os pontos experimentais e os calculados através do modelo e do CSMGem, assim como os respectivos desvios absolutos e o desvio médio absoluto.

Tabela 5-10 – Hidratos de misturas de metano, dióxido de carbono e propano na presença de soluções de cloreto de sódio

T (K)	X _{metano}	X _{CO2}	X _{Propano}	X _{NaCl} (wt%)	P _{exp} (MPa)	P _{Model} (MPa)	P _{CSMGem} (MPa)	DMA _{Modelo}	DMA _{CSMGem}
280,78	0,82	0,16	0,02	0,05	3,269	3,404	3,187	4,12	2,50
285,19	0,8	0,18	0,02	0,05	6,025	6,117	5,811	1,52	3,54
288,03	0,79	0,19	0,02	0,05	9,849	9,810	9,407	0,40	4,49
277,73	0,79	0,19	0,02	0,1	2,876	3,247	2,820	12,91	1,94
282,36	0,8	0,18	0,02	0,1	5,633	5,803	5,216	3,02	7,40
274,25	0,78	0,2	0,02	0,2	3,728	3,690	3,132	1,02	15,99
276,9	0,78	0,2	0,02	0,2	5,286	5,202	4,598	1,60	13,01
279,97	0,8	0,18	0,02	0,2001	8,874	8,152	7,448	8,14	16,07
								4,09	8,12

Fonte: Pontos experimentais de Bishnoi e Dholabhai (1999)

5.3.2.3 Hidratos de misturas gasosas ternárias na presença de mistura de inibidores

A Figura 5-36 mostra as condições de formação de hidratos de uma mistura gasosa de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de MEG a uma concentração mássica de 20% e cloreto de cálcio a uma concentração mássica de 10%. O erro médio absoluto apresentado pelo modelo e pelo CSMGem são de 8,01% e 33,02%, respectivamente.

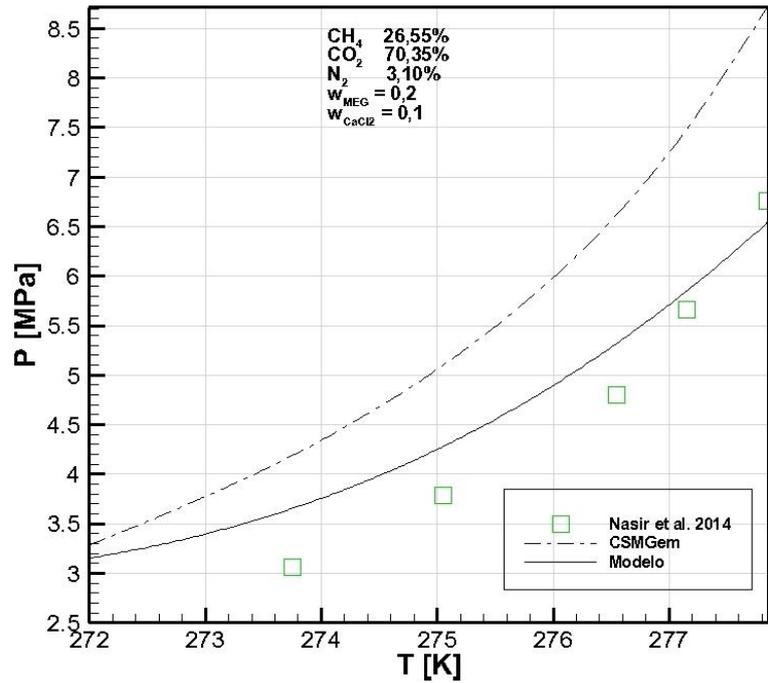


Figura 5-36 – Hidratos de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de uma mistura de MEG e cloreto de cálcio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H₂O}-H-V).

A Tabela 5-11 apresenta pontos de equilíbrio de hidratos para misturas de metano, dióxido de carbono e propano na presença de misturas de metanol e cloreto de sódio. Os desvios absolutos, assim como o desvio médio absoluto estão presentes.

Tabela 5-11 – Hidratos de misturas de metano, dióxido de carbono, propano na presença de misturas de metanol e cloreto de sódio

T (K)	X _{Metano}	X _{CO₂}	X _{Propano}	X _{Metanol} (wt%)	X _{NaCl} (wt%)	P _{exp} (MPa)	P _{Model} (MPa)	P _{CSMGem} (MPa)	DMA _{Modelo}	DMA _{CSMGem}
285,65	0,794	0,187	0,019	0,05	0,05	8,490	10,284	9,094	21,13	7,11
283,13	0,802	0,178	0,02	0,05	0,05	5,961	6,356	5,819	6,63	2,37
277,5	0,82	0,16	0,02	0,05	0,05	2,672	2,978	2,582	11,44	3,35
280,09	0,794	0,187	0,019	0,1001	0,0999	9,744	8,865	7,376	9,02	24,30
277,3	0,804	0,177	0,019	0,1001	0,0999	5,767	5,469	4,666	5,17	19,08
274,78	0,821	0,159	0,02	0,1001	0,0999	3,853	3,734	3,195	3,08	17,08
279,66	0,81	0,172	0,018	0,1	0,1	8,590	9,408	6,916	9,53	19,49
278,9	0,807	0,175	0,018	0,1	0,1	8,161	8,223	6,104	0,76	25,20
279,88	0,805	0,177	0,018	0,1	0,1	9,452	10,569	7,226	11,82	23,55
279,96	0,798	0,183	0,019	0,1497	0,0498	8,250	7,001	6,793	15,14	17,66
277,5	0,804	0,176	0,02	0,1497	0,0498	5,632	4,701	4,500	16,52	20,09
273,81	0,824	0,156	0,02	0,1497	0,0498	3,443	2,884	2,714	16,24	21,18
									10,54	16,71

Fonte: Pontos experimentais de Bishnoi e Dholabhai (1999).

5.4 ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS

De maneira geral, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura para os diversos sistemas analisados. O desempenho do modelo desenvolvido mostrou-se similar em relação ao CSMGem, sendo este último um programa de referência na modelagem de equilíbrios de fases na presença de hidratos. Pode ser observado que o modelo apresentou uma eficiência significativamente melhor em regiões de pressões elevadas, em sistemas inibidos com sais e em sistemas multicomponentes complexos na presença de misturas de inibidores.

Na elaboração do software CSMGem foram implementados diversos métodos para melhorar a acurácia do sistema na modelagem termodinâmica dos hidratos. Uma

das modificações mais importantes é em relação ao modelo originalmente proposto por van der Waals e Platteeuw, onde o hidrato é idealizado como sendo um conjunto de cavidades formadas por moléculas de água e que não há a deformação destas cavidades devido à oclusão de uma molécula de gás. No modelo implementado no CSMGem, esta suposição de solução de sólidos ideais foi removida e implementada uma abordagem que considera a distorção das cavidades dos hidratos devido à oclusão da molécula hospedeira. Para isto, foi definido um volume específico para as cavidades padrões dos hidratos e a atividade da água no hidrato é uma função da diferença de energia entre a cavidade real e a padrão. Um novo método para o cálculo das constantes de Langmuir também foi proposto, tratando os raios das cavidades dos hidratos como sendo uma função do volume do hidrato. Através desta nova abordagem, que permite a distorção do hidrato a partir do seu estado padrão, o autor acredita que uma composição mais precisa do hidrato possa ser obtida (Ballard, 2002).

Um cálculo preciso da fugacidade dos componentes do sistema é essencial para um bom desempenho na determinação das condições de formação dos hidratos. Existem diversos modelos para o cálculo da fugacidade, mas muitos desses modelos apresentam resultados ineficientes para a determinação da fugacidade da fase aquosa na presença de álcoois, glicóis e sais devido às fortes interações intermoleculares apresentadas por estes compostos. Para contornar esse problema e apresentar resultados mais precisos, o CSMGem utiliza duas equações de estado diferentes, uma para a modelagem dos hidrocarbonetos e outra para a fase aquosa, tentando contornar assim as restrições apresentadas pelas equações de estado cúbicas. O cálculo da fugacidade dos hidrocarbonetos tanto na fase líquida quanto vapor é feito através da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, enquanto a modelagem da fase aquosa é baseada em uma modificação da equação de estado de Helgeson combinada com o modelo de atividade de Bromley. A equação de Helgeson descreve o sistema hidrocarbonetos - água, enquanto o modelo de atividade de Bromley considera as interações na fase aquosa devido à presença de sistemas associativos. No entanto, a utilização de duas equações de estado separadas, sacrifica a continuidade entre as fases aquosas e as de hidrocarbonetos. Além disso, na utilização de uma modelagem dedicada somente à fase aquosa, pressupõe-se que a água é o principal componente da fase, portanto a equação de estado somente irá

funcionar para uma determinada faixa de concentração de água. Para o CSMGem esta faixa está entre 0,65 e 1 molar (Ballard, 2002).

Por último, o cálculo *flash* realizado pelo CSMGem baseia-se na minimização da energia livre de Gibbs. Os critérios necessários para um sistema fechado estar em equilíbrio termodinâmico: igualdade de temperatura, pressão e fugacidade de todos os componentes em todas as fases é necessário. Ao resolver um equilíbrio termodinâmico em sistemas mais complexos, onde pode haver a formação de diversas fases, um quarto critério talvez seja necessário, a minimização da energia livre de Gibbs. Isso quer dizer, caso o número de fases presentes no sistema não seja conhecido a priori, a energia livre de Gibbs pode ser utilizada para determinar estas fases. Uma aplicação bastante útil para o estudo da formação de hidratos é utilizar a energia livre de Gibbs para determinar os pontos onde pode haver coexistência de duas estruturas cristalinas distintas de hidratos (Ballard, 2002).

Através da análise dos resultados obtidos e do comparativo realizado com o CSMGem, pode-se perceber a importância da utilização de uma equação de estado que considere as interações associativas entre as moléculas, principalmente para regiões de maiores pressões e para sistemas mais complexos com a presença de compostos associativos, onde as equações de estado cúbicas, tornam-se mais imprecisas e falham em prever a condensação de um gás.

A Cubic-Plus-Association foi desenvolvida por Kontogeorgis et al. (1996) em colaboração com o centro de pesquisa da Shell em Amsterdam. Desde então, diversas outras companhias petrolíferas participaram no desenvolvimento e financiamento do projeto. O objetivo inicial da equipe liderada por Kontogeorgis era desenvolver uma equação de estado que pudesse estender as capacidades das equações cúbicas, para componentes polares e formadores de ligações de hidrogênio, cobrindo desta maneira vários sistemas e compostos de interesse da indústria de óleo e gás (hidrocarbonetos, gases, água, álcoois e glicóis). O novo modelo deveria reduzir-se a uma equação cúbica quando o sistema não apresentasse componentes associativos, devido ao elevado índice de aceitação destas equações na indústria de óleo e gás. Os compostos associativos de principal interesse na elaboração da nova equação de estado eram justamente os álcoois e os glicóis, devido ao uso intensivo dos mesmos para a inibição de hidratos.

As equações cúbicas existentes frequentemente não podem ser estendidas para sistemas multicomponentes complexos (inclusive na descrição de sistemas binários), especialmente quando o equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido são de interesse em uma ampla faixa de temperatura e pressão. Regularmente, vários parâmetros de interação binária são necessários e as capacidades preditivas para tais sistemas complexos são limitadas. Por exemplo, equações de estado cúbicas clássicas, como Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), não conseguem representar de maneira adequada sistemas altamente imiscíveis como água-alcanos e glicóis-alcanos através de um único parâmetro de interação binária, ao contrário da CPA.

A utilização de uma equação de estado associativa como a CPA também contorna as limitações apresentadas pelo CSGem referentes à utilização de duas equações de estados diferentes. Devido aos resultados promissores, e ao fato de que a CPA é uma equação similar e relativamente nova se comparada às equações de estado cúbicas, há ainda muito a ser explorado e a CPA tornou-se a equação utilizada atualmente pelos principais centros de referência em estudo de hidratos no mundo.

É importante ressaltar que o desempenho do modelo termodinâmico aqui apresentado pode ser melhorado através da realização de novas otimizações dos parâmetros de interação binária (k_{ij}) para faixas mais amplas de temperatura e pressão e também dos parâmetros de Kihara (a, σ, ϵ) para as regiões de equilíbrio de gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato ($L_{H_2O}-L_V-H$).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido e implementado em Fortran90 um cálculo de *flash* multifásico para prever as condições de formação de hidratos (pressão e temperatura). Os sistemas analisados, englobaram misturas multicomponentes complexas (hidrocarbonetos, dióxido de carbono, nitrogênio), incluindo misturas de inibidores termodinâmicos (sais, álcoois e glicóis). O modelo utilizado para a modelagem da fase hidrato foi o proposto por van der Waals e Platteeuw (1959), as demais fases presentes no sistema foram modeladas através da equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA).

Um dos diferenciais deste trabalho deve-se justamente ao fato de utilizar a CPA como equação de estado na implementação do cálculo *flash*. Devido ao fato da CPA ser uma equação de estado relativamente nova em comparação com as equações de estado cúbicas, ainda não há muitos trabalhos que a utilizaram para a realização de cálculos *flash* na presença de hidratos. Como pôde ser observado no capítulo de revisão bibliográfica, a maioria dos trabalhos relativos ao uso da CPA na determinação das condições de formação de hidratos foram desenvolvidos no *Center for Gas Hydrate Research* do Instituto de Engenharia de Petróleo da Universidade de Heriot-Watt. A equação apresentou-se bastante satisfatória principalmente na presença de misturas altamente associativas (como álcoois e glicóis) em sistemas com hidrocarbonetos e também para sistemas multicomponentes complexos.

Outro diferencial deste trabalho foi a previsão das condições de formação de hidratos na presença de sistemas multicomponentes complexos, com a presença de misturas de inibidores. Na literatura há poucos trabalhos que realizam a modelagem de hidratos em sistemas com a presença de inibidores termodinâmicos de naturezas química distintas (sais, álcoois e glicóis), cenário este de extrema importância, pois de maneira geral a água produzida é rica em sais (principalmente cloreto de sódio).

Em relação aos inibidores termodinâmicos, vale ainda ressaltar a implementação do etanol, um álcool com elevada disponibilidade no Brasil e que apresenta uma deficiência de estudos disponíveis na literatura referente à sua utilização na inibição de hidratos. No presente trabalho, foi exibido inclusive um comparativo entre o poder de inibição do metanol, etanol e MEG.

É importante destacar também a capacidade da presente modelagem termodinâmica em prever as condições de formação de hidratos para pressões bastante elevadas, como pôde ser observado no equilíbrio líquido-líquido-hidrato ($L_{H_2O}-L_V-H$) para o sistema de dióxido de carbono. As pressões apresentadas chegam a aproximadamente 170 MPa.

De modo geral, os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura para os diversos sistemas analisados.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de aprimorar a modelagem termodinâmica implementada neste trabalho, e gerar um programa computacional mais robusto, preciso e completo. Sugere-se as seguintes melhorias:

- Implementação da minimização da energia livre de Gibbs como sendo um dos critérios de convergência do *Flash*, possibilitando desta maneira resolver um equilíbrio termodinâmico em sistemas onde o número de fases é desconhecido, inclusive determinar pontos onde duas estruturas diferentes de hidratos coexistem.
- Alteração do modelo original proposto por van der Waals e Platteeuw, através de uma abordagem que considera a distorção das cavidades dos hidratos devido à oclusão da molécula hospedeira.
- Implementação de novos compostos e sistemas que simulem a composição do gás natural.
- Otimização dos parâmetros de interação binária através de uma maior base de dados experimentais e para uma faixa mais ampla de pressão e temperatura.
- Otimização dos parâmetros de Kihara para o equilíbrio líquido-líquido-hidrato ($L_{H_2O}-L_V-H$), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e para cada gás em diferentes estruturas de hidratos, por exemplo, para metano na estrutura sI e sII.
- Realização de experimentos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e de solubilidade de gases em líquidos para aumentar a base de dados para otimização dos parâmetros de interação binária e validação dos cálculos de *flash* binários.

- Realização de experimentos para a determinação das condições de formação de hidratos envolvendo misturas gasosas multicomponentes, simulando o gás natural, na presença de inibidores termodinâmicos para a validação do modelo.

REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, Kim; STENBY, Erling; FREDENSLUND, Aage. Prediction of high-pressure gas solubilities in aqueous mixtures of electrolytes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 9, p. 2180-2185, 1991.
- ACTON, F. **Numerical Methods that Work**. 1st. ed. [S.I.]: Mathematical Association of America, 1990.
- ANDERSON, F. E., PRAUSNITZ, J. M., **AIChE J.**, v. 32, p. 1321, 1986.
- 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.
- Gás Natural - ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/gas-natural>. Acesso em: 1 julho de 2017.
- AVLONITIS, D. Multiphase equilibria in oil-water hydrate forming systems. **Mémoire de**, 1988.
- AVLONITIS, D.A., **Chem. Eng. Sci.**, v. 49, p. 1161, 1994.
- AVLONITIS, D.A. et al., **Fourth BHRA International Conference on Multiphase Flow Offshore**, Nice, France, June 15 ,1989.
- BAHADORI, A., Correlation accurately predicts hydrate forming pressure of pure components, **J. Can. Petrol. Technol.**, 47, p. 13–16, 2008.
- BAHADORI, A., VUTHALURU, H.B., A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases, **J. Nat. Gas Chem.**, 18, p. 453–457, 2009.
- BALLARD, A. L.; SLOAN JR, E. D. Structural transitions in methane+ ethane gas hydrates—part II: Modeling beyond incipient conditions. **Chemical engineering science**, v. 55, n. 23, p. 5773-5782, 2000.
- BALLARD, A. **A non-ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-phase Equilibria Program**. Tese (Doutorado) — Colorado School of Mines, 2002.
- BALLARD, A.L., Sloan, E.D., **J. Supramol. Chem.**, v. 2, p. 385, 2002.
- BERECZ, E., BALLA-ACHS, M., Gas Hydrates (Studies in Inorganic Chemistry Vol. 4), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, 1983.
- BISHNOI, P.R. et al., **Fluid Phase Equilib.**, v. 53, p. 97, 1989.

BISHNOI, P. R.; DHOLABHAI, Pankaj D. Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, p. 821-827, 1999.

BRUNNER, E.; HÜLTENSCHMIDT, W.; SCHLICHTHÄRLE, G. Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol+ hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide). **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 19, n. 3, p. 273-291, 1987.

BRUSTAD, Stig et al. Hydrate Prevention using MEG instead of MeOH: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG. In: **Offshore Technology Conference**. Offshore Technology Conference, 2005.

BURGASS, R. et al. Experimental water content measurements of carbon dioxide in equilibrium with hydrates at (223.15 to 263.15) K and (1.0 to 10.0) Mpa. **J. Chem. Thermodynamics**, 69, p. 1-5, 2014.

CAI, Junqing; ZHANG, Junkai; SONG, Wensheng. Vapor–Liquid Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling of the System (Methane+ Cyclohexane+ Ethanol). **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 4, p. 976-982, 2015.

CARSON, D.B., KATZ, D. L., Natural gas hydrates Petroleum Transactions, **AIME**, vol. 146, p. 150-158, 1942.

CHAPOY, Antonin et al. Gas solubility measurement and modeling for methane–water and methane–ethane–n-butane–water systems at low temperature conditions. **Fluid phase equilibria**, v. 220, n. 1, p. 111-119, 2004.

CHAPOY, Antonin et al. Solubility measurement and modeling for the system propane–water from 277.62 to 368.16 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 213-220, 2004.

CHAPOY, Antonin et al. Gas solubility measurement and modeling for the nitrogen+ water system from 274.18 K to 363.02 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 1110-1115, 2004.

CHAPOY, A. et Al. Gas hydrates in low water content gases: Experimental measurements and modelling using the CPA equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, n.296, p. 9–14, 2010.

CHAPOY, A. et al. Clathrate hydrate equilibria in mixed monoethylene glycol and electrolyte aqueous solutions. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 48, p. 7–12, 2012.

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.

CHAPOY, A. et al. Clathrate hydrate equilibria in light olefins and mixed methane-olefins systems. **Fluid Phase Equilibria**, n.337, p. 150–155, 2013.

CHIAVONE-FILHO, Osvaldo; PROUST, Patricio; RASMUSSEN, Peter. Vapor-liquid equilibria for glycol ether+ water systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 1, p. 128-131, 1993.

CHILD, W. C., **J. Phys. Chem.**, n.68, p. 1834, 1964.

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

CRISTINO, A. F. et al. High-temperature vapour-liquid equilibrium for the water-alcohol systems and modeling with SAFT-VR: 1. Water-ethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 341, p. 48-53, 2013.

DALMOLIN, I. et al. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**, v. 245, n. 2, p. 193-200, 2006.

DEATON, W. M.; FROST JR, E. M. **Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines**. Bureau of Mines, Amarillo, TX (USA). Helium Research Center, 1946.

DERAWI, Samer O. et al. Application of the CPA equation of state to glycol/hydrocarbons liquid-liquid equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 209, n. 2, p. 163-184, 2003.

DERAWI, Samer O. et al. Application of the CPA equation of state to organic acids. **Fluid phase equilibria**, v. 225, p. 107-113, 2004.

DHOLABHAI, P.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, R. Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 38, p. 650–654, 1993

DHOLABHAI, Pankaj D.; PARENT, J. Scott; BISHNOI, P. Raj. Equilibrium conditions for hydrate formation from binary mixtures of methane and carbon dioxide in the presence of electrolytes, methanol and ethylene glycol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 141, n. 1-2, p. 235-246, 1997.

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

EICHHOLZ, C. et al. Experimental investigation and calculation of methane hydrate formation conditions in the presence of ethylene glycol and sodium chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 4, p. 847-851, 2004.

ENGLEZOS, P.; BISHNOI, P. R. Experimental study on the equilibrium ethane hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 7, p. 1655-1659, 1991.

FAN, S.-S. et al. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of CO₂ and CO₂-rich gas mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 78, n. 2, p. 173-178, 2000.

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

FONTANA, Rogerio Luiz; MUSSUMECI, Alexandre. Hydrates offshore Brazil. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 715, n. 1, p. 106-113, 1994.

GALVÃO, A. C.; FRANCESCONI, A. Z. Solubility of methane and carbon dioxide in ethylene glycol at pressures up to 14MPa and temperatures ranging from (303 to 423) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 5, p. 684-688, 2010.

GHIASI, M.M., Initial estimation of hydrate formation temperature of sweet natural gases based on new empirical correlation, **J. Nat. Gas Chem.**, 21, 508–512, 2012.

GUEMBAROSKI, A. Z. **Estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores termodinâmicos**. Dissertação (Mestrado) — UTFPR, Curitiba, 2016.

GUI, Xia; TANG, ZhiGang; FEI, Weiyang. Solubility of CO₂ in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2420-2429, 2011.

HAGHIGHI, H. et al. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing. **Fluid Phase Equilibria**, n.276, p. 24–30, 2009.

HAGHIGHI, H. et al. Phase equilibria for petroleum reservoir fluids containing water and aqueous methanol solutions: Experimental measurements and modelling using the CPA equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, n.278, p. 109–116, 2009.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. **Ind. Eng. Chem.**, v. 26, n. 8, p. 851–855, 1934.

HENDRIKS, E. M. et al. Hydrate structure stability in simple and mixed hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1-2, p. 193-200, 1996.

HERSLUND, P. J. et al. Phase equilibrium modeling of gas hydrate systems for CO₂ capture. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 48, p. 13–27, 2012.

HERSLUND, P. J. et al. Phase equilibrium modeling of gas hydrate systems for CO₂ capture. **Fluid Phase Equilibria**, n. 375, p. 89–103, 2014.

HERSLUND, P. J. et al. Measuring and modelling of the combined thermodynamic promoting effect of tetrahydrofuran and cyclopentane on carbondioxide hydrates, **Fluid Phase Equilibria**, n. 381, p. 20–27, 2014.

HONG, Jane H. et al. The measurement and interpretation of the fluid-phase equilibria of a normal fluid in a hydrogen bonding solvent: the methane–methanol system. **Fluid phase equilibria**, v. 38, n. 1-2, p. 83-96, 1987.

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

HOLDER, G. D.; HAND, J. H. Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixtures. **AIChE Journal**, v. 28, n. 3, p. 440-447, 1982.

HORLDER, G. D. et al., **Rev. Che. Eng.**, v. 5, p. 1, 1988.

JAVANMARDI, Jafar; MOSHFEGHIAN, Mahmood; MADDOX, Robert N. Simple method for predicting gas-hydrate-forming conditions in aqueous mixed-electrolyte solutions. **Energy & fuels**, v. 12, n. 2, p. 219-222, 1998.

JAVANMARDI, Jafar; MOSHFEGHIAN, Mahmood; MADDOX, Robert N. An accurate model for prediction of gas hydrate formation conditions in mixtures of aqueous electrolyte solutions and alcohol. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, n. 3, p. 367-373, 2001.

JOU, F.-Y.; OTTO, F. D.; MATHER, A. E. The solubility of propane in 1, 2-ethanediol at elevated pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 25, n. 1, p. 37-40, 1993.

JOUNG, Seung Nam et al. High-Pressure Vapor– Liquid Equilibrium Data and Modeling of Propane+ Methanol and Propane+ Ethanol Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 49, n. 3, p. 426-429, 2004.

KAARSHOLM, Mads et al. Extension of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to amines. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 12, p. 4406-4413, 2005.

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

KAMIHAMA, Naoki et al. Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol+ water+ ethylene glycol and its constituent three binary systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 339-344, 2012.

KARAMODDIN, M. et al. Experimental measurement of phase equilibrium for gas hydrates of refrigerants, and thermodynamic modeling by SRK, VPT and CPA EOSs. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 65, p. 213–219, 2013.

KATZ, D. L., **Trans. AIME**, 160, 140, 1945.

KATZ, D.L.; CORNELL, D.; KOBAYASHI, R.; POETTMANN, F.H.; VARY, J.A.; ELENBAAS, J.R.; WEINAUG, C.F. **The Handbook of Natural Gas Engineering**. New York: McGraw Hill Book Co, 1959.

KELLAND, M. A., Chemicals for Gas Hydrate Control, Conference: Hydrater - oljeindustriens usynlige problembarn? NTNU, Trondheim 2000

KIEPE, Jörn et al. Experimental determination and prediction of gas solubility data for methane+ water solutions containing different monovalent electrolytes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 21, p. 5392-5398, 2003.

KNOX, W. G.; HESS, M.; JONES, G. E., Jr.; SMITH, H. B., Jr. **Chem. Eng. Prog.** V. 57, p. 66-71, 1961

KOBAYASHI, R. Gas hydrate formation with brine and ethanol solutions. In: **Proc. 30th Ann. Convention Natural Gasoline Assoc. Amer.** 1951. p. 27-31.

KOBAYASHI, Riki Gene et al. Phase Behavior of Water/Hydrocarbon Systems (1987 PEH Chapter 25). **Petroleum Engineering Handbook**, 1987.

KOH, C., WESTACOTT, R., ZHANG, W., HIRACHAND, K., CREEK, J., SOPER, A. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194–197, p. 143–151, 2002.

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

KONTOGEORGIS, G. M. et al., Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 158–160:201–209, 1999.

KONTOGEORGIS, G. M.; Application of the sCPA equation of state for polymer solutions. **Computational and Theoretical Polymer Science**, v. 10, n. 6, p. 501-506, 2000.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. An equation of state for associating fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 35, p. 4310–4318, 1996.

KRETSCHMER, Carl B.; WIEBE, Richard. Solubility of gaseous paraffins in methanol and isopropyl alcohol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 5, p. 1276-1277, 1952.

KRETSCHMER, Carl B.; WIEBE, Richard. The Solubility of Propane and the Butanes in Ethanol². **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 8, p. 3778-3781, 1951.

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.

LAFOND, Patrick G. et al. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 48, p. 1-6, 2012.

LEE, Jong-Won; KIM, Do-Youn; LEE, Huen. Phase behavior and structure transition of the mixed methane and nitrogen hydrates. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 2, p. 299-302, 2006.

LUCILE, Floriane et al. Solubility of carbon dioxide in water and aqueous solution containing sodium hydroxide at temperatures from (293.15 to 393.15) K and pressure up to 5 MPa: experimental measurements. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 3, p. 784-789, 2012.

MACHIDA, Hiroshi; MATSUMURA, Kentaro; HORIZOE, Hirotochi. High pressure vapor-liquid equilibria measurements and modeling of butane/ethanol system and isobutane/ethanol system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 375, p. 176-180, 2014.

MAEKAWA, T. Equilibrium Conditions for Carbon Dioxide Hydrates in the Presence of Aqueous Solutions of Alcohols, Glycols, and Glycerol. **J. Chem. Eng. Data**, v. 55, p. 1280-1284, 2010.

MAHABADIAN, Mohammadreza Ameri et al. Development of a multiphase flash in presence of hydrates: Experimental measurements and validation with the CPA equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 414, p. 117-132, 2016.

MAJUMDAR, Amit; MAHMOODAGHDAM, Elham; BISHNOI, P. Raj. Equilibrium hydrate formation conditions for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and ethane in aqueous solutions of ethylene glycol and sodium chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 45, n. 1, p. 20-22, 2000.

MAKOGON, Ūriř Fedorovich et al. **Hydrates of natural gas**. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books, 1981.

MANN, Susan L. **Vapor-solid equilibrium ratios for structure II natural gas hydrates**. 1988. Tese de Doutorado. Colorado School of Mines. Arthur Lakes Library.

MARSHALL, D. R. et al., **AIChEJ.**, n 10, p. 723, 1964.

MEI, Dong-Hai et al. Experimental and modeling studies on the hydrate formation of a methane+ nitrogen gas mixture in the presence of aqueous electrolyte solutions. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 35, n. 11, p. 4342-4347, 1996.

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

MCKOY, V.; SINANOGLU, O. Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. **J. Chem. Phys.** v. 38, p. 2946, 1963.

MELO, C. L., THEDY, E. A., ROCHA, P. S., ALMEIDA, A. S., MUSSE, A. The challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. **Energy Procedia**, n. 4, p. 3394-3398, 2011.

MICHELTSEN, M. L.; MOLLERUP, J. M. **Thermodynamic models: Fundamentals & Computational Aspects**. 2nd. ed. [S.l.]: Tie-Line, 2007.

MOHAMMADI, Amir H.; TOHIDI, Bahman; BURGASS, Rod W. Equilibrium data and thermodynamic modeling of nitrogen, oxygen, and air clathrate hydrates. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 3, p. 612-616, 2003.

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

MOHAMMADI, Amir H.; ANDERSON, Ross; TOHIDI, Bahman. Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling. **AIChE journal**, v. 51, n. 10, p. 2825-2833, 2005.

MOHEBBI, V. et al. Determination of Henry's law constant of light hydrocarbon gases at low temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 51, p. 8-11, 2012.

MUNK, J.; SKJOLD-JORGENSEN, S.; RASMUNSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Sciences**, n. 43, p. 2661-2672, 1988.

NAGATA, I., KOBAYASHI, R., **Ind. Eng. Chem. Fund.**, v. 5, p. 344, (1966 a)

NAGATA, I., KOBAYASHI, R., **Ind. Eng. Chem. Fund.**, v. 5, p. 344, (1966 b)

NAIDOO, Paramespri; RAMJUGERNATH, Deresh; RAAL, Johan David. A new high-pressure vapour-liquid equilibrium apparatus. **Fluid Phase Equilibria**, v. 269, n. 1, p. 104-112, 2008.

NAKANO, S.; YAMAMOTO, K.; OHGAKI, K. Natural gas exploitation by carbon dioxide from gas hydrate fields—high-pressure phase equilibrium for an ethane hydrate system. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy**, v. 212, n. 3, p. 159-163, 1998.

NAKAMURA, Toshiyuki et al. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane—structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis-1, 2-dimethylcyclohexane. **Chemical engineering science**, v. 58, n. 2, p. 269-273, 2003.

NASIR, Qazi et al. Hydrate dissociation condition measurement of CO₂-Rich mixed gas in the presence of methanol/ethylene glycol and mixed methanol/ethylene glycol+ electrolyte aqueous solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 11, p. 3920-3926, 2014.

NG, H.-J.; ROBINSON, Donald B. **Equilibrium Phase Composition and Hydrating Conditions in Systems Containing Methanol, Light Hydrocarbons, Carbon Dioxide, and Hydrogen Sulfide: Project 825**. Gas Processors Assoc., 1983.

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

NIKBAKHT, F. et al. Thermodynamic modeling of hydrate dissociation conditions for refrigerants R-134a, R-141b and R-152a. **International Journal of Refrigeration**, n. 35, p. 1914-1920, 2012.

NISE, N. **Control System Engineering**. 6th. ed. EUA: John Wiley & Sons, 2011.

NIXDORF, Jens; OELLRICH, Lothar R. Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixtures and natural gases. **Fluid phase equilibria**, v. 139, n. 1-2, p. 325-333, 1997.

NOLTE, F. W. et al., **Proc. 64th Annual Gas Processors Association Convention**, Houston, TX, March 18-20, 1985.

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.], v. 715, p. 425. 1994.

PATIL, Shirish Liladhar. **Measurement of multiphase gas hydrate phase equilibria: Effect of inhibitors and heavier hydrocarbon components**. 1987. Tese de Doutorado. University of Alaska, Fairbanks.

PEMBERTON, R. C.; MASH, C. J. Thermodynamic properties of aqueous non-electrolyte mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water+ ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 10, n. 9, p. 867-888, 1978.

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.

PERROT, PIERRE. **A to Z of Thermodynamics**. [S.l.]: Oxford University Press, 1998.

Pré-Sal: Exploração e Produção de Petróleo - Petrobras. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>. Acesso em: 1 julho de 2017

POETTMANN, F.H., SLOAN, E.D., MANN, S.L., MCCLURE, L.M., Vapor–solid equilibrium ratios for structure I and II gas hydrates, **Proceedings 68th Annual GPA Convention**, San Antonio, TX, USA, 1989.

REAMER, H. H. et al. Some properties of mixed paraffinic and olefinic hydrates. **Journal of Petroleum Technology**, v. 4, n. 08, p. 197-202, 1952.

RIPMEESTER, J. A.; TSE, J. S.; RATCLIFFE, C. I.; POWELL, B. M. A New Clathrate Hydrate Structure. **Nature**, v. 325, p. 135-136, 1987.

ROBERTS, O. L. et al. Constitution diagrams and composition of methane and ethane hydrates. **Oil Gas J**, v. 39, p. 37-43, 1940.

ROBINSON, D. B. et al. Hydrates in the propane carbon dioxide-water system. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 10, n. 01, 1971.

ROBINSON, D. B. et al. Hydrate formation and inhibition in gas or gas condensate streams. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 25, n. 04, 1986.

ROSSI, L. F. S. **Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural**. Tese de Mestrado, 1990.

ROUHER, Olivier S.; BARDUHN, Allen J. Hydrates of iso-and normal butane and their mixtures. **Desalination**, v. 6, n. 1, p. 57-73, 1969.

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

SCHÜLER, N. et al. On the solubility of carbon dioxide in binary water–methanol mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 8, p. 2304-2308, 2012.

SERPA, Fabiane S. et al. Solubility of carbon dioxide in ethane-1, 2-diol–water mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 12, p. 3464-3469, 2013.

SHABANI, Mohammad Mehdi et al. Prediction of hydrate formation for the systems containing single and mixed electrolyte solutions. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)**, v. 26, n. 1, p. 35-45, 2007.

SHAHNAZAR, Sheida; HASAN, Nurul. Gas hydrate formation condition: Review on experimental and modeling approaches. **Fluid Phase Equilibria**, v. 379, p. 72-85, 2014.

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

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3rd. ed. [S.I.]: CRC Press, 2008. (Chemical Industries, 119).

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

STACKELBERG, M. V.; JAHNS, W. Feste Gashydrate. VI Die Gitteraufweitungsarbeit. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 58, n. 3, p. 162-164, 1954.

SUBRAMANIAN, S. et al. Evidence of structure II hydrate formation from methane+ ethane mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 11, p. 1981-1999, 2000.

SUBRAMANIAN, S. et al. Structural transitions in methane+ ethane gas hydrates— part I: upper transition point and applications. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 23, p. 5763-5771, 2000.

SUN, Zhi-Gao et al. Equilibrium conditions hydrate dissociation for a ternary mixture of methane, ethane, and propane in aqueous solutions of ethylene glycol and electrolytes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 4, p. 927-929, 2001.

SUN, Chang-Yu; CHEN, Guang-Jin. Modelling the hydrate formation condition for sour gas and mixtures. **Chemical engineering science**, v. 60, n. 17, p. 4879-4885, 2005.

SUZUKI, Kazuhiko et al. High-pressure vapor-liquid equilibrium data of the 10-component system hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, water, methane, ethane, propane, methanol, ethanol, and 1-propanol at 313.4 and 333.4 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 35, n. 1, p. 67-69, 1990.

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

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

TOHIDI, B. et al., **Proc. SPE 69th Ann. Tech. Conference, New Orleans, LA**, September 25–28, SPE 28478, 157, 1994 a.

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

TOHIDI, B. **Gas Hydrate Equilibria in the Presence of Electrolyte Solutions**. Tese (Doutorado) — Heriot-Watt University, 1995.

TOHIDI, B. et al. Hydrate-free zone for synthetic and real reservoir fluids in the presence of saline water. **Chemical engineering science**, v. 52, n. 19, p. 3257-3263, 1997.

TSIVINTZELIS, Ioannis et al. Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, n. 1, p. 89-96, 2004.

TSIVINTZELIS, Ioannis et al. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 306, n. 1, p. 38-56, 2011.

VALTZ, Alain et al. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. **Fluid phase equilibria**, v. 226, p. 333-344, 2004.

VAN CLEEFF, A.; DIEPEN, G. A. M. Gas hydrates of nitrogen and oxygen. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 79, n. 6, p. 582-586, 1960.

VERMA, V. K.; HAND, J. H.; KATZ, D. L. Gas hydrates from liquid hydrocarbons (methane-propane-water system). In: **GVC/AIChE Joint Meeting**. 1975.

VOUTSAS, E. et al., **Fluid Phase Equilib.**, v. 132, p. 61, 1997.

VOUTSAS, E. et al., Prediction of phase equilibria in water/alcohol/alkane systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, p. 151-163, 1999.

VU, Vinh Quang; SUCHAUX, Pierre Duchet; FÜRST, Walter. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194, p. 361-370, 2002.

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

WAGNER, J. et al., **Proc. 64th Annual Gas Processors Association Convection**, Houston, TX, March 18-20, v. 64, p. 129, 1985.

WANG, Lu-Kun et al. Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor. **Fluid phase equilibria**, v. 207, n. 1, p. 143-154, 2003.

WEBER, Wolfram; ZECK, Sebastian; KNAPP, Helmut. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N₂, CO₂ and CH₃OH. **Fluid Phase Equilibria**, v. 18, n. 3, p. 253-278, 1984.

WILCOX, W. I.; CARSON, D. B.; KATZ, D. L. **Ind. Eng. Chem.** v. 33, pp. 662, 1941.

YAKOUMIS, I. et al., **Fluid Phase Equilib.**, v. 130, p. 31, 1997

YANG, S. O. et al. Measurement and prediction of phase equilibria for water+ methane in hydrate forming conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, n. 1, p. 53-63, 2001.

YOON, Ji-Ho; CHUN, Moon-Kyun; LEE, Huen. Generalized model for predicting phase behavior of clathrate hydrate. **AIChE journal**, v. 48, n. 6, p. 1317-1330, 2002.

ZARENEZHAD, B. et al. Accurate prediction of H₂S and CO₂ containing sour gas hydrates formation conditions considering hydrolytic and hydrogen bonding association effects. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, p 321-328, 2013.

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

ZHENG, Da-Qing et al. Solubility study of methane, carbon dioxide and nitrogen in ethylene glycol at elevated temperatures and pressures. **Fluid phase equilibria**, v. 155, n. 2, p. 277-286, 1999.

ZUO, Y. X., Erling, H., Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Solutions of Single and Mixed Electrolytes. **Spe Journal**, v. 2, n. 04, p. 406-416, 1997.