

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

DANIEL BARDINI ALVES
JOAO CASSIANO VISINONI TAPADA

**INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE PREDIÇÃO DE FORMAÇÃO DE
HIDRATOS NA PRESENÇA DE INIBIDORES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2019

DANIEL BARDINI ALVES
JOAO CASSIANO VISINONI TAPADA

INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE PREDIÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS NA PRESENÇA DE INIBIDORES

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

Orientador: Prof. Dr. Moises Alves Marcelino Neto

CURITIBA

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa “INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE PREDIÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS NA PRESENÇA DE INIBIDORES”, realizada pelos alunos Daniel Bardini Alves e João Cassiano Visinoni Tapada, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Moises Alves Marcelino Neto
DAMEC, UTFPR
Orientador

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

Prof. Dr. Eduardo Matos Germer
DAMEC, UTFPR
Avaliador

Curitiba, 25 de junho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaríamos de agradecer a nossas famílias, especialmente aos nossos pais. As nossas conquistas somente foram possíveis pelo apoio dos nossos pais, pelo suporte que eles nos forneceram e o amor incondicional disponibilizado por eles.

Ao professor Moises Alves Marcelino Neto, por todo seu apoio incondicional ao nos orientar e pela transmissão de conhecimento.

Ao doutorando Thales Henrique Sirino, por todo apoio e ensinamentos, no qual a ajuda foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Se não te desafia, não te muda.

Bette Davis

RESUMO

Alves, Daniel Bardini, Tapada, João Cassiano Visinoni. Investigação de métodos de predição de formação de hidratos na presença de inibidores. 81 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A formação de hidratos em tubulações de extração de Petróleo em alto-mar é um dos grandes desafios atuais na garantia de escoamento. Há um grande interesse da indústria petrolífera em entender os fenômenos de formação dos hidratos, pois eles podem levar à danificação de linhas de produção de transporte, além de colocar vidas e o meio ambiente em risco. Hidratos são estruturas cristalinas compostas basicamente de água e hidrocarbonetos de baixo peso molecular e sua formação depende da temperatura, da pressão e da composição do gás. Nas últimas décadas, o número de produções científicas relacionadas a este tema vem crescendo consideravelmente, diversos modelos matemáticos complexos foram desenvolvidos para estimar quando e onde eles se formarão dentro de uma tubulação de extração. O objetivo deste trabalho é examinar quatro métodos de cálculo de predição de formação de hidratos e compará-los com dados experimentais da literatura. Como base, foram utilizados três pacotes comerciais (Multiflash, PVTsim e CSMGem) e um programa de previsão de formação de hidratos do Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM/UTFPR), escrito em Fortran90 utilizando a teoria de van der Waals e Platteeuw e a equação de estado Cubic-Plus-Association (CPA). Dados experimentais de pressão e temperatura de formação de hidratos foram obtidos da base de dados NIST para a comparação com os resultados obtidos por cada software, onde foram comparados os erros percentuais de cada um deles.

Palavras-chave: Formação de hidratos; Garantia de Escoamento; Petróleo.

ABSTRACT

Alves, Daniel Bardini, Tapada, João Cassiano Visinoni. Investigation of prediction methods of hydrate formation in the presence of inhibitors. 81 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Mechanical Engineering Department, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Hydrates formation in oil extraction pipes Offshore is one of the biggest and recurrent challenges regarding flow assurance. The Oil Industry has great interest in understanding the phenomenon of hydrates formation, because they can damage oil production and transport lines, aside putting lives and the environment in danger. Gas hydrates are ice-like, crystalline molecular structures, which consists of water and low weight hydrocarbons, and its formation depends on temperature, pressure and the gas composition. In the past decades the number of scientific productions relating this issue had increased considerably, many complex mathematical models were developed to estimate when and where hydrates will form inside a pipeline. The purpose of this work is to inspect four calculation methods and compare them with data from literature. Taking as basis three commercial softwares (Multiflash, PVTsim e CSMGem) and a hydrate prediction routine in fortran90 using the van der Waals and Platteeuw theory and the state equation Cubic-Plus-Association (CPA). Pressure and temperature experimental data of hydrates formations were obtained from NIST's data base for comparison with the results from each calculation method and then the error curves were made comparing each software's results.

Keywords: Hydrates formation; flow assurance; oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Energia no Brasil e no mundo em 2003	17
Figura 2 – Análise de artigos publicados sobre hidratos	19
Figura 3 – Ilustração de Sistemas multifásicos em poços de perfuração.....	21
Figura 4 – Formação de hidratos em uma tubulação.....	22
Figura 5 – Demonstração conceitual de formação de hidratos.....	23
Figura 6 – Curvas de equilíbrio e do trajeto de uma linha de produção do plano Temperatura-Pressão.....	24
Figura 7 – Estruturas cristalinas de hidratos (a) sI (b) sII	25
Figura 8 – Estruturas cristalinas de hidratos sH	26
Figura 9 – Esquema de linha de produção offshore.....	26
Figura 10 – Efeitos dos inibidores comumente encontrados na fronteira da fase de equilíbrio de hidrato, composição do gás natural sintético de Keta basin	27
Figura 11 – Ação dos 3 tipos de inibidores	28
Figura 12 – Diminuição da temperatura de formação de hidratos para glicóis e álcoois	30
Figura 13 – Interface do software CSMGem	37
Figura 14 – Interface do software Multiflash.....	38
Figura 15 – Interface do software PVTsim.....	39
Figura 16 – Multiphase flash calculations for gas hydrates systems	41
Figura 17 – Taxa de convergência.....	43
Figura 18 – Pontos não convergentes do Sistema A	45
Figura 19 – DMA Sistema A.....	46
Figura 20 – Pontos não convergentes do Sistema B	47
Figura 21 – DMA Sistema B.....	48

Figura 22 – DMA Sistema C.....	49
Figura 23 – Pontos não convergentes do Sistema D	50
Figura 24 – DMA Sistema D.....	50
Figura 25 – Pontos não convergentes do Sistema E	51
Figura 26 – DMA Sistema E	51
Figura 27 – DMA Sistema F	52
Figura 28 – DMA Sistema G.....	53
Figura 29 – DMA Sistema H.....	54
Figura 30 – DMA Sistema I	55

LISTA DE TABELA

Tabela 1 A – Resumo dos Pontos Experimentais	33
Tabela 1 B – Resumo dos Pontos Experimentais	34
Tabela 2 – Sistemas Selecionados	44

LISTA DE SÍMBOLOS

	Descrição	Unidade
a	Atividade	[-]
a	Raio da molécula de gás	[1x10 ⁻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_k	Raio médio da cavidade k	[m]
r	Raio do núcleo do hidrato	[m]
r	Posição radial	[1x10 ⁻¹⁰ m]
s	Entropia molar	[J/mol K]
T	Temperatura	[K]
T_C	Temperatura Crítica	[K]
v	Volume molar	[m ³ /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	[Pa m ³ /mol]
δ	Coefficiente para o potencial da célula	[-]
ε	Profundidade do poço na função potencial intermolecular	[-]
$A_i^{B_j}$	Energia de associação	[Pa m ³ /mol]
$\beta^{A_i B_j}$	Volume de associação	[-]
μ	Potencial Químico	[J/mol]
ρ	Densidade molar	kmol/m ³
σ	Diâmetro de colisão molecular	[1x10 ⁻¹⁰ m]
γ	Coefficiente de atividade	[-]
ϕ	Função potencial	[J]
ϕ	Coefficiente de fugacidade	[-]
ω	Fator acêntrico	[-]

SUBSCRITOS E SOBRESCRITOS

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

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

CPA	Cubic-Plus-Association
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
CO ₂	Dióxido de carbono
IEA	Agência Internacional de Energia
MetOH	Metanol
EtOH	Etanol
NaCl	Cloreto de sódio
Prop(OH) ₃	Glicerol
MEG	Monoetilenoglicol
DEG	Dietilenoglicol
TEG	Trietilenoglicol
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
KCl	Cloreto de potássio
vdWT	Van der Waal e Platteeuw

SUMÁRIO

1. Introdução	17
1.1 Histórico dos primeiros estudos	18
1.2 Objetivo	20
1.3. Justificativa	20
1.4 Estrutura do trabalho	20
2. Revisão Bibliográfica	21
2.1 Escoamento Multifásico.....	21
2.2 Hidratos	22
2.3 Inibidores.....	26
2.3.1 Inibidores Termodinâmicos	29
2.4 Considerações Finais	30
3. Metodologia.....	31
3.1 Seleção dos Sistemas	32
3.2 Seleção dos Simuladores.....	35
3.2.1 CSMGem.....	35
3.2.2 Multiflash®.....	37
3.2.3 PVTsim®	38
3.2.4 Modelo NUEM (UTFPR).....	39
3.3 Análise de Dados	42
4. Resultados	43
4.1 Sistema A.....	45
4.2 Sistema B.....	46
4.3 Sistema C.....	48
4.4 Sistema D.....	49

4.5 Sistema E	51
4.6 Sistema F	52
4.7 Sistema G.....	53
4.8 Sistema H.....	53
4.9 Sistema I	55
5 Conclusão	56
Referências	58
Apêndice A - CPA	63
Apêndice B - Teoria de van der Waals Platteeuw	68
Apêndice C – Passo a passo	70

1. INTRODUÇÃO

Embora haja uma tendência mundial na busca por fontes de energias renováveis, a indústria petrolífera apresenta índices significativos de crescimento no Brasil e no mundo e possui participação bastante significativa na economia de diversos países.

Todas as sociedades modernas apresentam dependência do petróleo, seja para gerar energia, seja para promover a locomoção de pessoas e materiais ao redor do globo. No Brasil, a exploração de recursos fósseis é em grande maioria feita em áreas em alto-mar (offshore). A Figura 1 mostra o percentual de diversas fontes de energia no Brasil e no mundo.

Figura 1 – Energia no Brasil e no mundo em 2003

Energia primária				Brasil	Mundo
Total, bilhões de tep				0,193	10,7
Participação das fontes (%)	Não-renováveis	Fósseis	Petróleo	43,6	35,3
			Gás natural	6,6	20,9
			Carvão	6,8	24,1
		Nuclear	1,8	6,4	
		Subtotal			58,7
	Renováveis	Tradicionais	Biomassa tradicional	19,0	9,4
			Convencionais	Hidráulica	15,3
		Modernas, “novas”	Biomassa moderna	6,9	1,2
			Outras: solar, eólica etc.	< 0,1	1,7
	Subtotal			41,3	14,4

Fonte: Agência Internacional de Energia (IEA).

A prospecção de recursos fósseis, como o petróleo e o gás natural, ocorre em áreas cada vez mais adversas do ponto de vista de produção e transporte, à medida que novas tecnologias são desenvolvidas para alcançar profundidades cada vez maiores. Essas regiões inóspitas apresentam baixas temperaturas e grandes pressões, condições propícias para a formação de hidratos, o que dificulta a

exploração e gera riscos no momento da prospecção. Desta maneira, são indispensáveis os esforços por parte de cientistas, pesquisadores e profissionais da área para buscar técnicas mais eficientes e precisas com o objetivo de garantir o escoamento.

Hidratos de gás são compostos cristalinos, estruturas sólidas onde as moléculas de água retêm pequenas moléculas visitantes, tipicamente gases leves, em cavidades formadas por pontes de hidrogênio. Os hidratos são notórios por causar problemas na produção, no transporte e no processamento de petróleo e gás. Hidratos de gás podem se formar a pressões e temperaturas comumente encontradas em oleodutos de extração de petróleo, causando bloqueios parciais ou completos das tubulações. A fim de inibir a formação de hidratos, produtos químicos tais como álcoois (por exemplo, etanol, metanol, monoetilenoglicol) e sais (de cloreto de sódio, de magnésio ou de potássio) são injetados no escoamento produzido (KAKITANI, 2017).

1.1 Histórico dos primeiros estudos

A primeira publicação referente a hidratos foi feita em 1811 pelo inglês Sir Humphrey Davy, inicialmente apenas como uma curiosidade científica. Devido à instabilidade dos hidratos e à inexistência de tecnologias compatíveis para realizações de experimentos na época, as propriedades dos hidratos começaram a ser obtidas somente a partir de 1823, em experimentos realizados por Faraday (SLOAN; KOH, 2008).

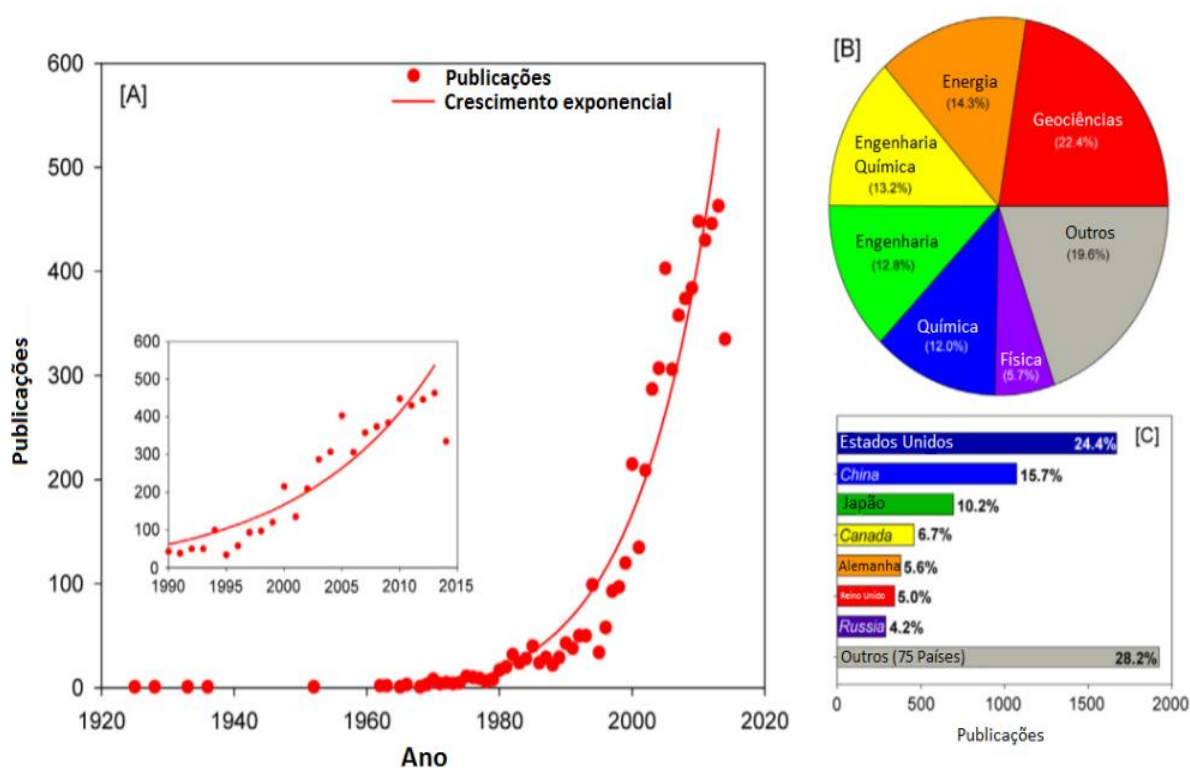
Nas décadas decorrentes após sua descoberta, as publicações realizadas na área dos hidratos se concentraram em identificar os componentes que os formavam e quantificá-los através das propriedades físicas. Segundo Sloan (2008), o século XIX é caracterizado pelos esforços em determinar a composição dos hidratos utilizando compostos inorgânicos formadores de hidratos, como o CO₂. Porém, neste período os esforços e interesses sobre o assunto eram meramente acadêmicos e científicos.

Com o crescimento da indústria de gás nos Estados Unidos durante a década de 30 do século XX, após a grande crise de 1929, investigações referentes aos fenômenos formadores de hidratos em misturas de hidrocarbonetos acentuaram-se. Pesquisas realizadas por Hammerschmidt (1934) apontaram que os entupimentos de tubulações de gás durante os meses de inverno se davam pela formação de hidratos

nas linhas de produção e não pela formação de gelo, como se desconfiava na época. A partir daí os estudos a respeito dos hidratos passaram a ter importância no âmbito industrial.

As ações de investigação em hidratos começaram a ganhar força a partir da década de 60 em função das pesquisas que buscavam a prevenção da formação de bloqueadores de fluxo em dutos nas atividades de petróleo e gás. A Figura 2 ilustra o crescimento exponencial de estudos sobre a formação de hidratos nas últimas décadas.

Figura 2 – Análise de artigos publicados sobre hidratos



Fonte: Adaptado de Chong *et al.*, 2016.

Desde a descoberta de Hammerschmidt, em 1934, os efeitos de inibidores nas condições de equilíbrio de formação de hidratos vêm sendo amplamente estudados. Por isso, métodos de predição foram sendo cada vez mais aperfeiçoados, de maneira que hoje é possível prever, com um certo percentual de erro significativo, as condições termodinâmicas mais críticas sob as quais os hidratos poderão ser formados nas linhas de produção.

1.2 Objetivo

Foram examinados e comparados quatro métodos de cálculo para prever a formação de hidratos nos sistemas composto de hidrocarbonetos, água e inibidores termodinâmicos de hidratos. Três pacotes comerciais (Multiflash®, PVTsim® e CSMGem) e uma rotina de previsão de hidratos NUEM (SIRINO, 2017) em Fortran90 usando a teoria de van der Waals e Platteeuw (WAALS; PLATTEUW, 1959) e a equação de estado CPA serão testados. Previsões dadas pelos quatro métodos foram comparadas com dados experimentais da literatura, e, posteriormente, levantou-se as curvas de erro associadas a cada um dos softwares.

1.3 Justificativa

Na produção de petróleo há diversos risco de produção e um deles é a formação de hidratos de gás nos quais são compostos cristalinos, estruturas sólidas onde as moléculas de água retêm pequenas moléculas hospedes, g tipicamente gases leves, em cavidades formadas por pontes de hidrogênio. Os softwares têm como objetivo de auxiliar na prevenção da formação de hidratos.

1.4 Estrutura do trabalho

Este trabalho foi dividido em seis capítulos e três apêndices. Neste primeiro capítulo, foi elaborada uma introdução, a qual descreve as motivações, os objetivos e um contexto histórico desse estudo. No segundo capítulo, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre escoamento multifásico, hidratos e inibidores. Esta revisão tem como objetivo apresentar os principais conceitos referente ao estudo. No terceiro capítulo, foi apresentada a fundamentação teórica, justificando a escolha dos sistemas termodinâmicos e softwares investigados no trabalho. O quarto capítulo contém a metodologia dos programas e também a metodologia de análise dos dados das simulações feitas neste trabalho. No quinto capítulo são os apresentados e discutidos os resultados dessas simulações. No sexto capítulo está a conclusão do trabalho. O apêndice A apresenta a equação de estado Cubic-Plus-Association. O apêndice B apresenta o modelo de van der Waals Platteeuw – vdWP. O apêndice C apresenta o passo a passo das simulações do Multiflash e CSMGem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Escoamento Multifásico

O escoamento multifásico é tradicionalmente referido na indústria de produção petrolífera como escoamento de diferentes fluidos como óleo, água e gás e de sólidos como areia e cascalho. Soo (1995) define sistema multifásico como uma região no espaço onde coexistem dois ou mais fluidos imiscíveis separados por uma interface, podendo ela ser conexa (escoamento estratificado, anular, etc.) ou desconexa (escoamento de bolhas, gotas, etc.), e a mesma fase pode aparecer em forma contínua ou dispersa. A Figura 3 ilustra como essas diferentes fases são encontradas em poços de perfuração de petróleo.



Fonte: Bahiagás.

Na indústria do petróleo, o escoamento multifásico é comum em todo o percurso dos fluidos: desde a perfuração até o transporte e produção. Quando óleo e gás estão envolvidos no processo de transporte em tubulações de extração de petróleo, eles são inevitavelmente acompanhados por água. Desse modo, as três fases mais comuns encontradas nas tubulações são: óleo, líquido aquoso e gás.

Existem diversos problemas relacionados à pesquisa de escoamento multifásico, motivo pelo qual há uma demanda grande de pesquisas nesta área, no Brasil em particular. Essa linha de pesquisa é impulsionada pela indústria do petróleo, onde a maior parte da extração é feita no mar, em águas profundas. Uma pesquisa realizada

com 110 empresas atuantes no ramo de produção de petróleo apontou que o problema mais citado é a garantia de escoamento (SLOAN *et al.*, 2011). Os problemas mais comuns referentes à garantia de escoamento são: bloqueio das linhas por deposições de parafinas, bloqueio por deposição de asfaltenos e bloqueio por formação de hidratos (Figura 4). Enquanto a deposição de parafinas e asfaltenos normalmente demora meses para ocorrer, a formação de hidratos pode ocorrer em uma escala de horas ou poucos dias (SIRINO, 2017).

Figura 4 – Formação de hidratos em uma tubulação

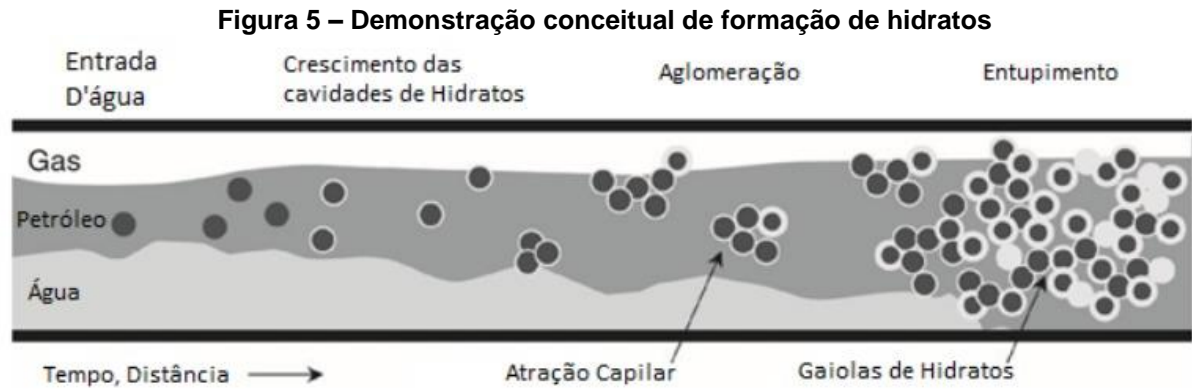


Fonte: Helen Gibbons, ECS Project, 2010.

2.2 Hidratos

Hidratos gasosos são estruturas sólidas que podem se formar quando há água na presença de gases de baixo peso molecular e/ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura. A formação de hidratos ocorre quando a água, através de forças de ligação (pontes de hidrogênio), conforma-se de modo a formar um retículo cristalino que, para ser estabilizado, precisa englobar alguma molécula, geralmente gasosa (BAPTISTA; ROSSI; MORALES, 2006). A Figura 5 representa a formação de hidratos em um escoamento

multifásico dentro de uma tubulação de seção circular. As moléculas de gás normalmente capturadas pelo retículo cristalino são metano, etano, propano e dióxido de carbono (SLOAN; KOH, 2008).



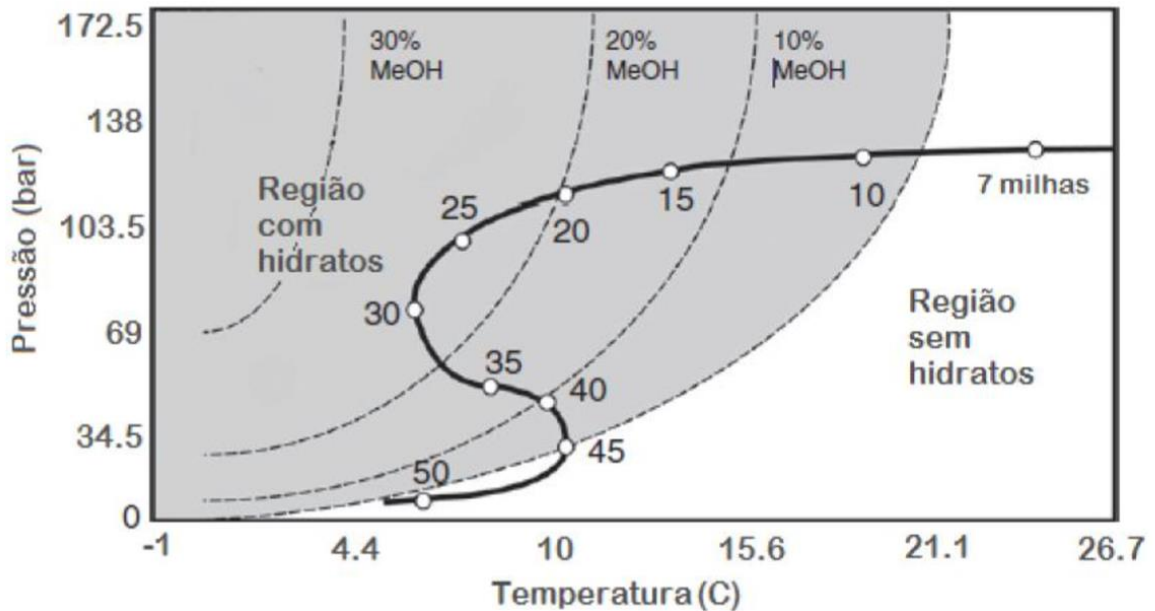
Fonte: Adaptado Dendy Sloan et al.

Os hidratos são formados geralmente entre pressões de 1 a 50 MPa e entre temperaturas de 0 a 20°C, condições nas quais há o contato entre a água, que pode estar na fase líquida ou condensada, e o gás. Assim como em outras áreas acadêmicas em que a compreensão de diagramas de fases é fundamental para o entendimento do objeto de estudo, é possível mapear as condições termodinâmicas onde água e gás sofrem transição para a formação de hidratos. Um estudo de caso realizado por Notz (1994) mostra, no plano T-P, curvas de equilíbrio de formação de hidratos (linhas tracejadas) e um trajeto simulando a linha de escoamento (linha em negrito) do poço até a plataforma de extração. A Figura 6 ilustra este estudo de caso.

A linha sólida representa uma tubulação e os pontos em destaque representam as distâncias marcadas na tubulação. Para este caso, foi utilizado metanol como inibidor. À direita, na região branca, os hidratos não se formarão; já na região esquerda que está dentro da região de formação de hidratos, estão os pontos prováveis onde eles se formarão. O decréscimo de temperatura no decorrer da linha, da direita para a esquerda, é dado pela transferência de calor que ocorre entre a tubulação e as regiões profundas do oceano, que possuem uma temperatura em torno de 4°C. Observa-se que no fundo do poço existem pressões e temperaturas elevadas, tornando possível trabalhar sem inibidores no escoamento desde que este seja feito de maneira rápida o suficiente para que não haja trocas excessivas de calor com a água do mar. Porém, interrupções na linha de produção são comuns, dando tempo suficiente para que o

fluido na tubulação entre em equilíbrio térmico com o oceano, o que pode ocasionar a formação de hidratos (SLOAN *et al.*, 2011).

Figura 6 – Curvas de equilíbrio e do trajeto de uma linha de produção do plano Temperatura-Pressão

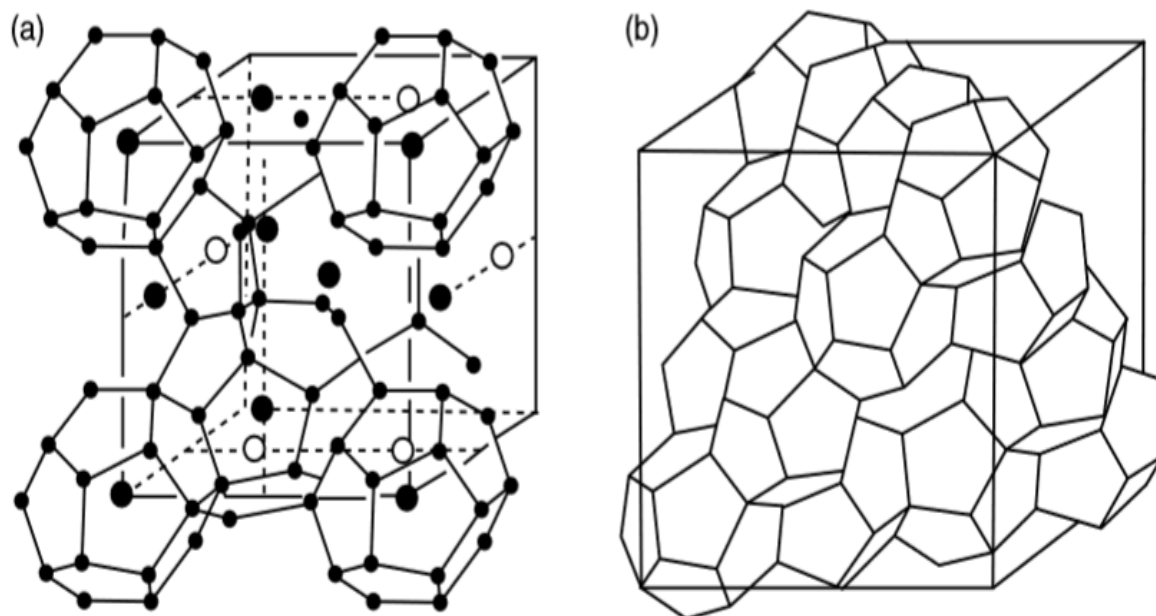


Fonte: Sirino, adaptado de Sloan *et al.*, 2011.

Em meados dos anos 50, von Stackelberg e colaboradores resumiram duas décadas de experimentos com difração de raio X de hidratos na universidade de Bonn. A partir destes experimentos, Claussen, Pauling e Marsh descobriram duas estruturas cristalinas distintas de hidratos, chamadas de estrutura I (sI) e estrutura II (sII). A Figura 7 mostra o arranjo cristalino das células unitárias sI e sII (SLOAN; KOH, 2008).

As moléculas de gases hospedeiras relacionadas à formação da estrutura de hidratos do tipo I são moléculas de baixo peso molecular, como o metano e etano por exemplo. Já os hidratos do tipo II possuem cavidades que diferem de tamanho, podendo ser formados por gases com cadeia molecular maior como, por exemplo, o propano e isobutano.

Figura 7 – Estruturas cristalinas de hidratos (a) sI (b) sII

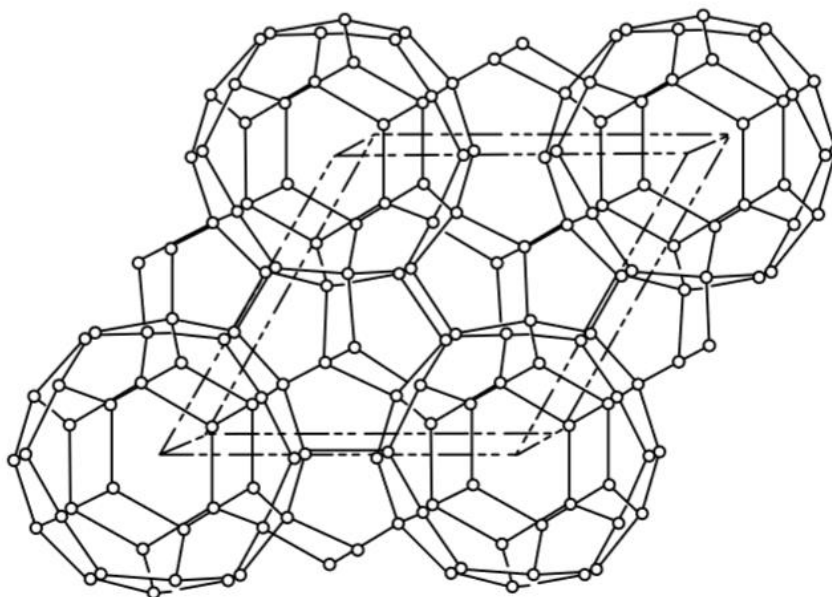


Fonte: Sloan e Koh, 2008.

Em 1987, Ripmeester conduziu estudos que levaram à descoberta de um terceiro tipo de hidrato: estrutura H (sH) (SLOAN; KOH, 2008). Este tipo de célula unitária (Figura 8) é formado por moléculas de cadeia pequena, como etano, e de cadeia extensa, como moléculas componentes da gasolina.

O tamanho e a forma da molécula capturada pela rede cristalina de hidrato são determinantes para definir o tipo de estrutura formada pelo hidrato. Cada estrutura possui propriedades de equilíbrio distintas, influenciando nos resultados de previsão da formação de hidrato.

Figura 8 – Estruturas cristalinas de hidratos sH

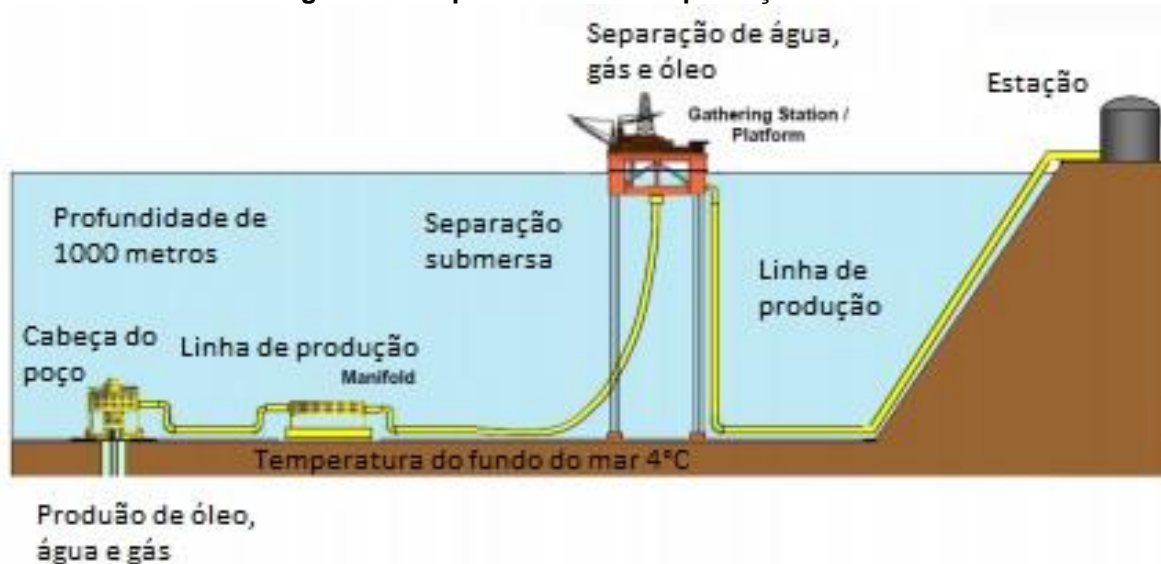


Fonte: Sloan e Koh, 2008.

2.3 Inibidores

A formação de hidratos na produção de petróleo e gás pode ser evitada ou retardada com a utilização de inibidores. Esses inibidores são adicionados na cabeça do poço de perfuração (wellhead) e retirados na plataforma para seu reaproveitamento, como observa-se na Figura 9.

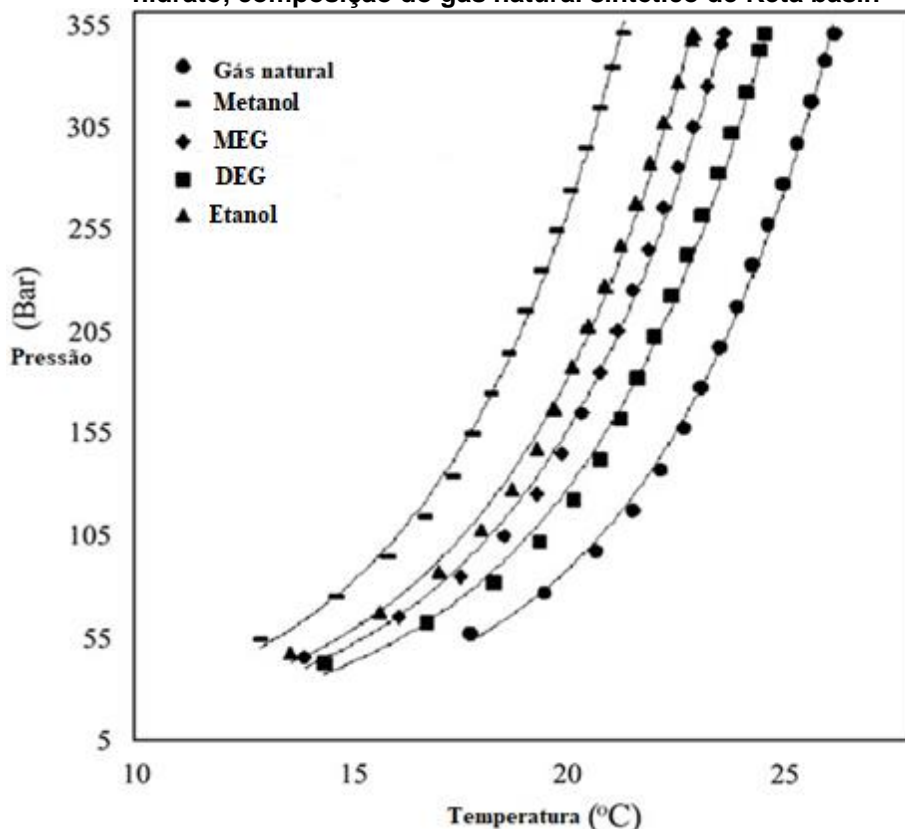
Figura 9 – Esquema de linha de produção offshore



Fonte: Adaptado de Barçante, 2016.

De acordo com Almeida (2015), o principal objetivo na utilização dos inibidores é o deslocamento da curva da zona de risco de hidrato para a esquerda, fazendo assim o aumento da zona de não formação de hidratos e garantindo essa não formação. Pode-se observar este fenômeno na Figura 10, onde as curvas de formação de hidratos são deslocadas para esquerda.

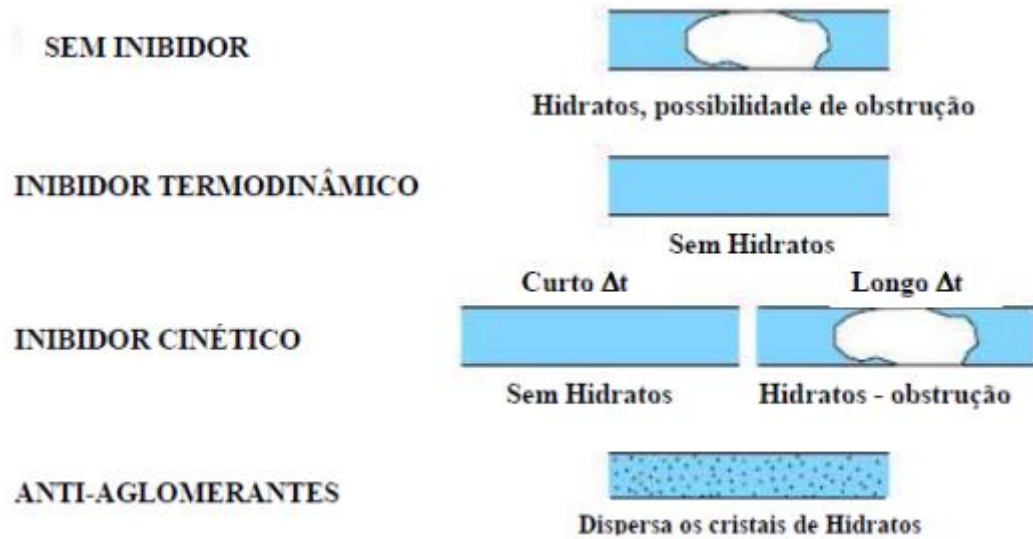
Figura 10 – Efeitos dos inibidores comumente encontrados na fronteira da fase de equilíbrio de hidrato, composição do gás natural sintético de Keta basin



Fonte: Adaptado de Bediako, 2018.

Os inibidores podem ser classificados em três: termodinâmicos, cinéticos e antiaglomerantes. A Figura 11 ilustra uma representação de como esses inibidores se comportam.

Figura 11 – Ação dos 3 tipos de inibidores



Fonte: Andrade, 2009.

Para Andrade (2009), os inibidores antiaglomerantes têm como função retardar a aglomeração dos cristais de hidratos, auxiliar o transporte dos cristais já formados e o retardamento da nucleação. Por serem estruturas complexas eles apresentam outras funções, e alguns desses inibidores podem ser utilizados para o encapsulamento de argilas. Eles também funcionam pela emulsificação do hidrato com o hidrocarboneto líquido e podem ser separados em duas formas, os solúveis em água e os solúveis em óleo. Esses inibidores não impedem a formação de hidratos – somente impedem que os cristais se aglomerem e bloqueiem o transporte. Os exemplos mais comuns desses inibidores são polímeros como os polímeros de isobutilenosuccinatodiéster de monometilpolietileno e copolímero de etileno diamina dibloco de (PO-EO), conforme Almeida (2014).

Para Andrade (2009), os inibidores cinéticos têm como função a prevenção da nucleação e o crescimento de cristais de hidratos. Este composto atua em um período de tempo predeterminado, pois é dependente do tempo de permanência do fluido na zona de formação de hidratos e do sub-resfriamento ao qual o fluido é exposto (ALMEIDA, 2015). Quanto maior for o sub-resfriamento, menor será sua eficiência, e também deve-se utilizá-los em baixas quantidades. Esses compostos químicos não modificam o equilíbrio termodinâmico na formação de hidratos. Os efeitos que são obtidos com a utilização dos inibidores são o retardamento do aparecimento de

núcleos (cinético inibidor), a diminuição da taxa de formação de cristais (modificadores de cristais) e a inibição do processo de aglomeração dos cristais formados (cristal modificador) (ALMEIDA, 2016). Esse inibidor geralmente é um composto de polímeros solúveis em água e agentes surfactantes. Os exemplos destes inibidores cinéticos, que são os mais comumente utilizados por apresentar os melhores resultados, são os polímeros poli (Nvinilpirrolidona), poli (N-vinilcaprolactana) e seus copolímeros (ALMEIDA, 2015).

2.3.1 Inibidores Termodinâmicos

Para Almeida (2016), os inibidores termodinâmicos são compostos químicos que modificam o potencial químico da fase aquosa de forma a deslocar a curva de equilíbrio para altas pressões e baixas temperaturas, dificultando a formação de hidratos. De uma forma mais simples, o inibidor termodinâmico tem a função de reduzir a atividade da água.

De acordo com Andrade (2009) e Almeida (2016), esses inibidores costumam ser álcoois (Metanol, Etanol), sais inorgânicos (NaCl, CaCl₂, KCl) e glicóis (Glicerol, Monoetilenoglicol [MEG], Dietilenoglicol [DEG], Trietilenoglicol [TEG]).

A característica de cada projeto levará à escolha do inibidor apropriado, e ela se baseia nas limitações físicas e econômicas, nas condições operacionais e no número de opções disponíveis. Os sais geralmente não apresentam somente a função de inibidores de hidratos – eles também podem assumir as funções de adensante e inibidor de argila. Outra grande vantagem é a de que não possuem teor inflamável e não poluem o meio ambiente (SANTOS, 2017). O mesmo ocorre com os álcoois, que podem assumir a função de remoção do envelope de hidratos de forma permanente, além de garantir uma boa faixa de sub-resfriamento (ALMEIDA, 2016). Os glicóis podem ser recuperados, porém apresentam uma alta viscosidade (SANTOS, 2017). Uma grande desvantagem na utilização desses inibidores é a quantidade usada, pois ela varia de 10 a 60% do peso na fase aquosa, o que pode acarretar a precipitação de sais inorgânicos (ALMEIDA, 2015). Uma outra desvantagem está relacionada à incompatibilidade com alguns aditivos poliméricos e/ou surfactantes presentes na formulação do fluido de perfuração, que também pode causar sua precipitação (ANDRADE, 2009). No caso dos álcoois, os sais apresentam grande volatilidade, o que ocasiona eventualmente perdas e também poluição ao meio ambiente.

Os dois inibidores termodinâmicos mais utilizados na exploração offshore são o metanol (MeOH) e o monoetilenoglicol (MEG), por possuírem uma maior capacidade de inibição de hidratos a baixo custo. Se observarmos a Figura 12 veremos que, quanto maior a quantidade de inibidor no sistema, maior sua capacidade de inibição de hidratos (ALMEIDA, 2016).

Figura 12 – Diminuição da temperatura de formação de hidratos para glicóis e álcoois

Diminuição da temperatura de formação de hidratos (°C)						
Concentração mássica de inibidor (%)	MeOH	EtOH	MEG	DEG	TEG	NaCl
5	2	1,4	1,05	0,63	0,46	1,96
10	4,2	3	2,25	1,4	1,05	4,3
20	9,3	6,6	5,2	3,3	2,7	10,7
30	15,3	10,7	9	5,9	5	15
35	18,6	13	11,35	7,5	6,5	-
40	22,2	15,4	14	9,3	8,2	-

Fonte: Almeida, 2016.

2.4 Considerações Finais do Capítulo

Embora tenha-se nos dias de hoje bastante conteúdo científico presente na literatura, o termo Hidrato traz consigo várias perguntas que ainda não foram respondidas. Percebe-se uma crescente demanda pela produção de conteúdo científico envolvendo a formação de hidratos de uma maneira geral. O presente trabalho procura investigar o resultado de diferentes métodos de formação de Hidratos e levantar curvas de erro associadas a cada um dos métodos.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia que justifica a seleção dos sistemas termodinâmicos investigados, a apresentação dos simuladores presentes no mercado, do modelo matemático desenvolvido pelo Núcleo de Escoamentos Multifásicos da UTFPR e a análise de dados.

Os sistemas analisados na predição de formação de hidratos podem ser divididos em duas categorias:

- 1) Sistemas sem inibidores;
- 2) Sistemas com inibidores termodinâmicos.

Estas duas categorias são divididas em duas subcategorias: hidratos simples, contendo apenas um gás formador, e hidratos compostos, formados a partir de uma mistura gasosa. Neste trabalho foram feitas simulações apenas em sistemas com inibidores termodinâmicos.

Para a medição de formação de hidratos foram utilizados quatro simuladores:

1. CSMGem, da Colorado School of Mines (versão 1.10, lançada em 1 de janeiro, 2007);
2. Multiflash®, da Infochem/KBC Advanced Technologies (DLL version 4.4.13);
3. PVTsim®, da Calsep A/S (revision 1.2.40 flexlm version);
4. Modelo do NUEM (Núcleo de Escoamento Multifásico/UTFPR) (SIRINO, 2017).

Os quatros simuladores se baseiam na teoria de van der Waals Platteeuw descrita no apêndice B. Todos os programas, com exceção do CSMGem, utilizam a equação de estado CPA para o cálculo das fugacidades na fase fluida, sendo a diferença entre eles os parâmetros de interação binária (K_{ij}), os parâmetros de Kihara e a metodologia adotada para a conversão do cálculo *Flash* (minimização da energia livre de Gibbs ou isofugacidade). Os programas simulam as condições de formação de hidratos para gás e misturas de óleo e podem ser utilizados com a maioria dos inibidores termodinâmicos de hidratos (álcoois de baixo peso molecular, glicóis e sais). Se as fases aquosas contêm sais, as influências dos mesmos nas condições de formação de hidratos também devem ser levadas em consideração. Os programas

avaliam as condições de equilíbrio, quantidade e tipos de hidratos (I, II e H) e a composição das fases existentes (por exemplo, hidrocarbonetos, aquosas, e fases sólidas).

Informações sobre o modelo dos simuladores CSMGem, Multiflash, PVTsim e o modelo NUEM/UTFPR são apresentadas nas próximas subseções. O passo a passo de como foram feitas as simulações de cada software está descrito no apêndice B.

3.1 Seleção dos Sistemas

Como dito anteriormente, a formação de Hidratos é causada pelas ligações de moléculas de água que aprisionam moléculas de gases de baixo peso molecular, substâncias tipicamente encontradas na produção de petróleo em alto-mar. Buscou-se na literatura pontos experimentais que indicavam as condições de formação de hidratos através de ensaios experimentais. Como base foram utilizados 527 pontos experimentais da base de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology* – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia), uma agência governamental não regulatória da administração de tecnologia do Departamento de Comércio dos Estados Unidos.

Ao todo, foram escolhidos 16 sistemas com composições diferentes. Todos os sistemas possuem ao menos um inibidor, um gás de baixo peso molecular e água em sua formação. Como critério para escolher os sistemas de gases e inibidores, buscou-se sistemas tipicamente encontrados em tubulações de extração de petróleo bruto com o intuito de realizar simulações próximas à realidade.

A Tabela 1A e Tabela 1B mostram os principais detalhes dos sistemas selecionados. Ela contém cada um dos sistemas, suas respectivas referências, os números de pontos experimentais, a variação de temperatura dos sistemas, a variação da pressão, $x_{gás}$ como a fração molar do gás, $x_{inibidor}$ como a fração molar dos inibidores e $f_{inibidor}$ como a fração mássica dos inibidores.

Tabela 1A – Resumo dos Pontos Experimentais

ID	Sistema	Referência	Número de pontos	Varição da temperatura (K)	Varição da pressão (kPa)	X _{gás}	X _{inibidor}	f _{inibidor}
1	CH ₄ + H ₂ O + NaCl	Jager et al. (2001) De Roo et al. (1983) Kharrat et al. (2003)	42 23 6	270.66 - 299.06 261.85 - 278.05 269.2 - 277.7	6600 - 71560 2309 - 11000 4500 - 8570	- - -	0.02001 - 0.08014 0.03936 - 0.08909 0.03986 - 0.05978	- - -
2	CH ₄ + H ₂ O + CH ₄ O + NaCl	Jager et al. (2002) Eichholz et al. (2004) Masoudi et al. (2004)	76 21 8	260.8 - 292.9 262.8 - 281.2 262.3 - 277.9	7470 - 73280 2136 - 9558 5068 - 46698	- - -	0.0146 - 0.0377 (NaCl) 0 - 0.0377 (NaCl) 0.0377 - 0.2388 (C ₂ H ₆ O ₂) 0.0567 - 0.2685 (CH ₄ O) 0.12 - 0.15 (NaCl) 0.213 - 0.308 (C ₂ H ₆ O ₂)	- - - -
3	CH ₄ + H ₂ O + C ₂ H ₆ O ₂ + NaCl	Kharrat et al. (2003) Dalmazone et al. (2002)	26 21	259.9 - 284.4 263.95 - 281.35	4920 - 10290 4990 - 10010	- -	0.00844 - 0.05327 0.1 - 0.23	- -
4	CH ₄ + H ₂ O + CaCl ₂	Kharrat et al. (2003) Dalmazone et al. (2002)	26 21	259.9 - 284.4 263.95 - 281.35	4920 - 10290 4990 - 10010	- -	0.00844 - 0.05327 0.1 - 0.23	- -
5	CH ₄ + H ₂ O + C ₂ H ₆ O	Kobayashi et al. (1951)	5	273.3 - 284.7	3378 - 13665	-	-	0.15
6	CH ₄ + C ₂ H ₆ + H ₂ O + NaCl	Maekawa et al. (2001)	22	277.4 - 288.1	3700 - 9500	0.911 - 0.981 (CH ₄) 0.089 - 0.019 (C ₂ H ₆)	-	0.03
7	CH ₄ + C ₂ H ₆ + H ₂ O + CH ₄ O	Ng et al. (1983)	15	263.93 - 289.44	1400 - 19020	0.8951 (CH ₄) 0.1049 (C ₂ H ₆)	-	0.1002 - 0.2001
8	CH ₄ + C ₃ H ₈ + H ₂ O + CH ₄ O	Ng et al. (1983) Song et al. (1989)	11 17	265.51 - 291.23 264.98 - 297.69	532 - 14100 824 - 17979	0.9501 (CH ₄) 0.0499 (C ₃ H ₈) 0.8813 (CH ₄) 0.1187 (C ₃ H ₈)	-	0.1 - 0.2 0.07 - 0.35

Tabela 1B – Resumo dos Pontos Experimentais

ID	Sistema	Referência	Número de pontos	Variação da temperatura (K)	Variação da pressão (kPa)	X _{gás}	X _{inibidor}	f _{inibidor}
9	CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O + CH ₄ O	Ng et al. (1983)	25	263.35 - 286.95	1490 - 19010	0.9009 (CH ₄) 0.0991 (CO ₂)	-	0.1 - 0.2
10	CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + H ₂ O + CaCl ₂ + NaCl +	Sun et al. (2001)	52	263.52 - 284.97	780 - 8100	0.9196 (CH ₄) 0.0513 (C ₂ H ₆) 0.0291 (C ₃ H ₈)	-	0 - 0.0999 (NaCl) 0 - 0.1001 (CaCl ₂) 0.0996 - 0.2 (C ₂ H ₆ O ₂)
11	C ₂ H ₆ + H ₂ O + NaCl	Englezos et al. (1991) Tohidi et al. (1993) Tohidi et al. (1997)	5 4 8	265.36 - 171.9 266.25 - 271.45 272.7 - 280.4	736 - 1825 689 - 1524 883 - 2165	-	-	0.2 0.2 0.1 - 0.15
12	C ₂ H ₆ + H ₂ O + CH ₄ O	Ng et al. (1985) Tohidi et al. (1993) Patil (1987)	27 19 12	263.53 - 284.45 260.95 - 275.95 270.75 - 276.25	417 - 20400 200 - 500 179 - 455	-	-	0.1 - 0.2 0.031 - 0.2 0.03 - 0.1
13	C ₃ H ₈ + H ₂ O + NaCl	Kubota et al. (1984) Kobayashi et al. (1951)	6 6	270.95 - 276.55 268.3 - 272.8	138 - 471 121 - 478	-	-	0.025 0.1
14	C ₃ H ₈ + H ₂ O + KCl	Tohidi et al. (1993)	15	266.45 - 273.45	221 - 421	-	-	0.1 - 0.2
15	C ₃ H ₈ + H ₂ O + CH ₄ O	Ng et al. (1983) Ng et al. (1985)	17 17	268.3 - 275.09 268.3 - 275.09	185 - 6510 185 - 6510	-	-	0.05 - 0.1039 0.05 - 0.1039
16	CH ₄ + C ₃ H ₈ + H ₂ O + C ₂ H ₆ O ₂	Song et al. (1989)	21	270.15 - 298.15	1051 - 17441	0.8813 (CH ₄) 0.1187 (C ₃ H ₈)	-	0.05 - 0.5

3.2 Seleção dos Simuladores

Até hoje, diversas abordagens desenvolvidas por cientistas foram feitas para prever as condições termodinâmicas nas quais os hidratos são formados. Dentre os simuladores desenvolvidos para prever estas condições, entre os mais conhecidos estão o Multiflash e o PVTsim, amplamente usados na indústria petrolífera. Além dos pacotes comerciais, o programa CSMGem, desenvolvido pela da Colorado School of Mines, e o modelo NUEM, desenvolvido pelo Núcleo de Escoamento Multifásico da Universidade Tecnológica federal do Paraná, também foram utilizados para fins comparativos.

3.2.1 CSMGem

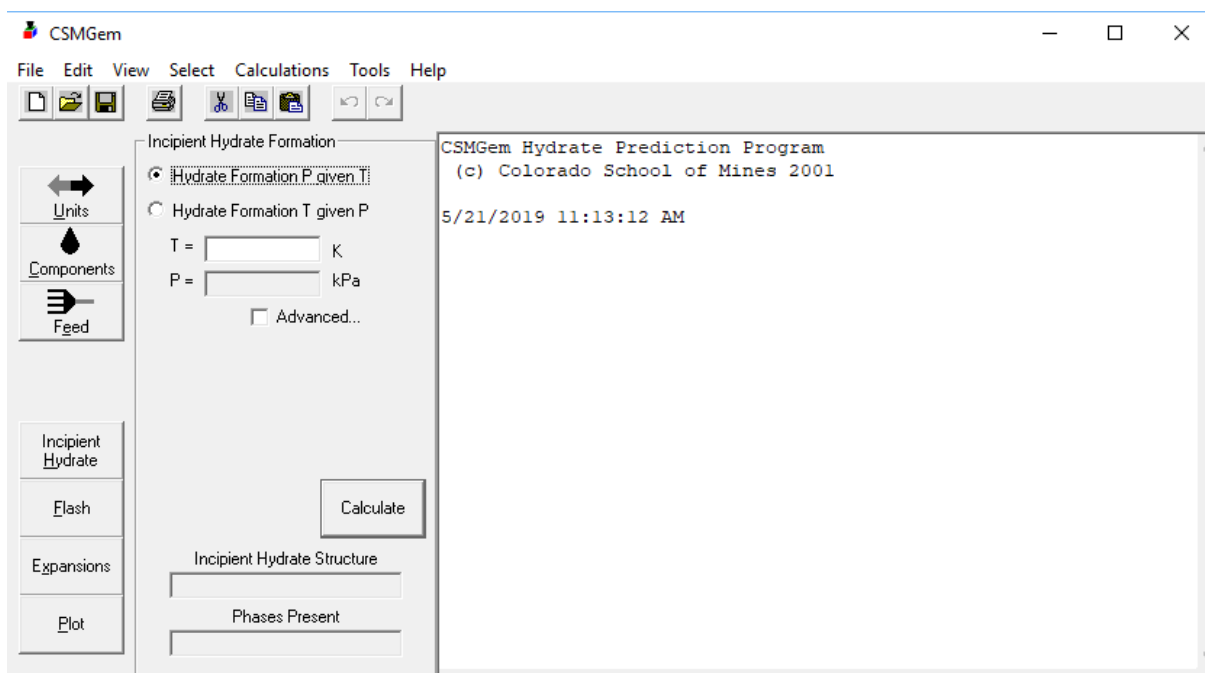
Na elaboração do software CSMGem foram implementados diversos métodos para melhorar a acurácia do sistema na modelagem termodinâmica dos hidratos. Uma das modificações mais importantes é em relação ao modelo originalmente proposto por van der waals e Platteeuw, onde o hidrato é idealizado como sendo 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 no 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).

Finalmente, a última parte refere-se ao cálculo do flash efetuado pelo CSMGem, que tem como base a minimização da energia livre de Gibbs. Os critérios necessários para o sistema estar em equilíbrio termodinâmico são a igualdade da temperatura, igualdade da pressão e igualdade da fugacidade para todos os componentes e todas as fases do sistema. A minimização da energia de Gibbs pode ser utilizado caso o número de fases do sistema não seja conhecido (BALLARD, 2002). A Figura 13 ilustra a interface do software CSMGem.

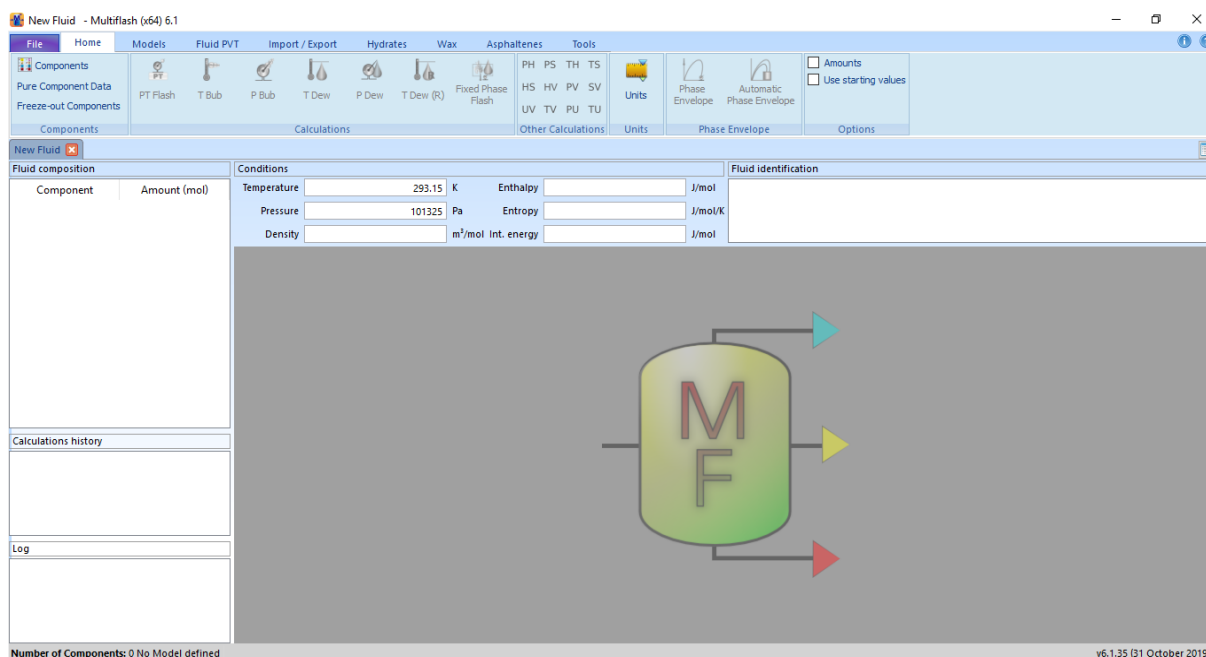
Figura 13 – Interface do software CSMGem



3.2.2 Multiflash®

O software Multiflash é usado para cálculos de equilíbrio multifásicos com base em diferentes modelos termodinâmicos. A Figura 14 ilustra a interface do programa. O Multiflash e o CSMGem são baseados na igualdade da fugacidade da água na fase líquida com a fase de hidrato. O cálculo do equilíbrio da fugacidade leva em consideração as variáveis de estado (pressão, temperatura, volume, energia interna, entalpia e entropia) (GUEMBAROSKI, 2016).

Figura 14 – Interface do software Multiflash

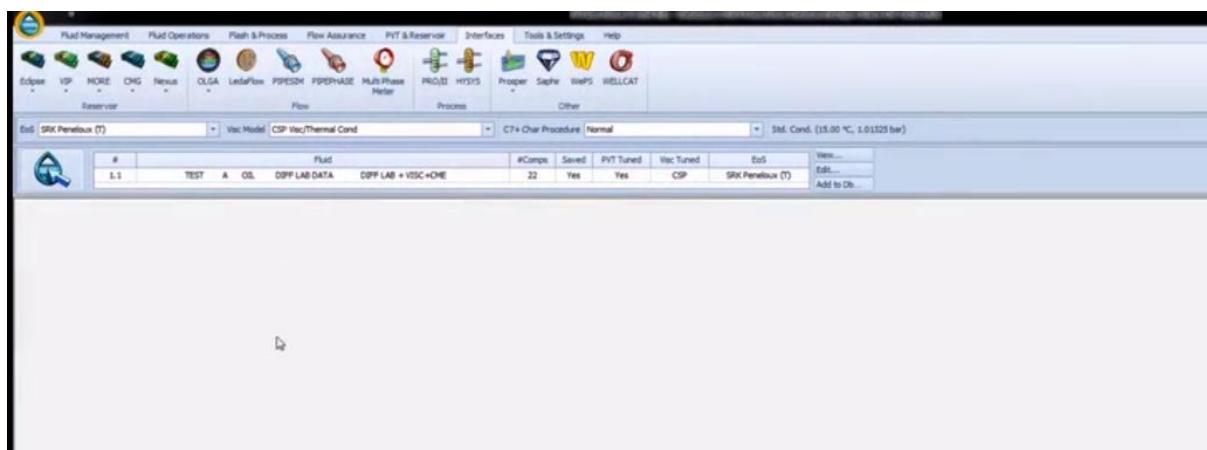


O programa permite selecionar as seguintes equações de estado: Peng-Robson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Cubic-Plus Association (CPA), PC-SAFT, LCVM, Lee-Kesler-Plöcker (LPK) e Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS). Utilizando o Multiflash selecionamos a equação de estado CPA, na qual apresenta uma modificação da SRK para cálculos com compostos de álcoois e glicóis utilizando a teoria da associação de Wertheim (GUEMBAROSKI, 2016).

3.2.3 PVTsim®

O PVTsim é um programa versátil de simulação PVT desenvolvido pela empresa Calsep de serviços da indústria de óleo e gás para engenheiros de reservatório, especialistas em garantia de escoamento, engenheiros de laboratório e de processos. Assim com os demais softwares presentes neste trabalho, o PVTsim utiliza-se do modelo CPA e de diversos outros modelos matemáticos com o intuito de prever o comportamento de fluidos na extração de petróleo incluindo a formação de hidratos. A Figura 15 ilustra a interface desse programa.

Figura 15 – Interface do software PVTsim



3.2.4 Modelo NUEM (UTFPR)

O objetivo do programa NUEM UTFPR é implementar um algoritmo de cálculo flash para prever as condições de pressão e temperatura de formação de hidratos. Os dados de entrada do algoritmo são a temperatura de equilíbrio e a composição geral dos componentes presentes no sistema. Os dados de saída do programa são a pressão de dissociação do hidrato na temperatura dada (SIRINO, 2018).

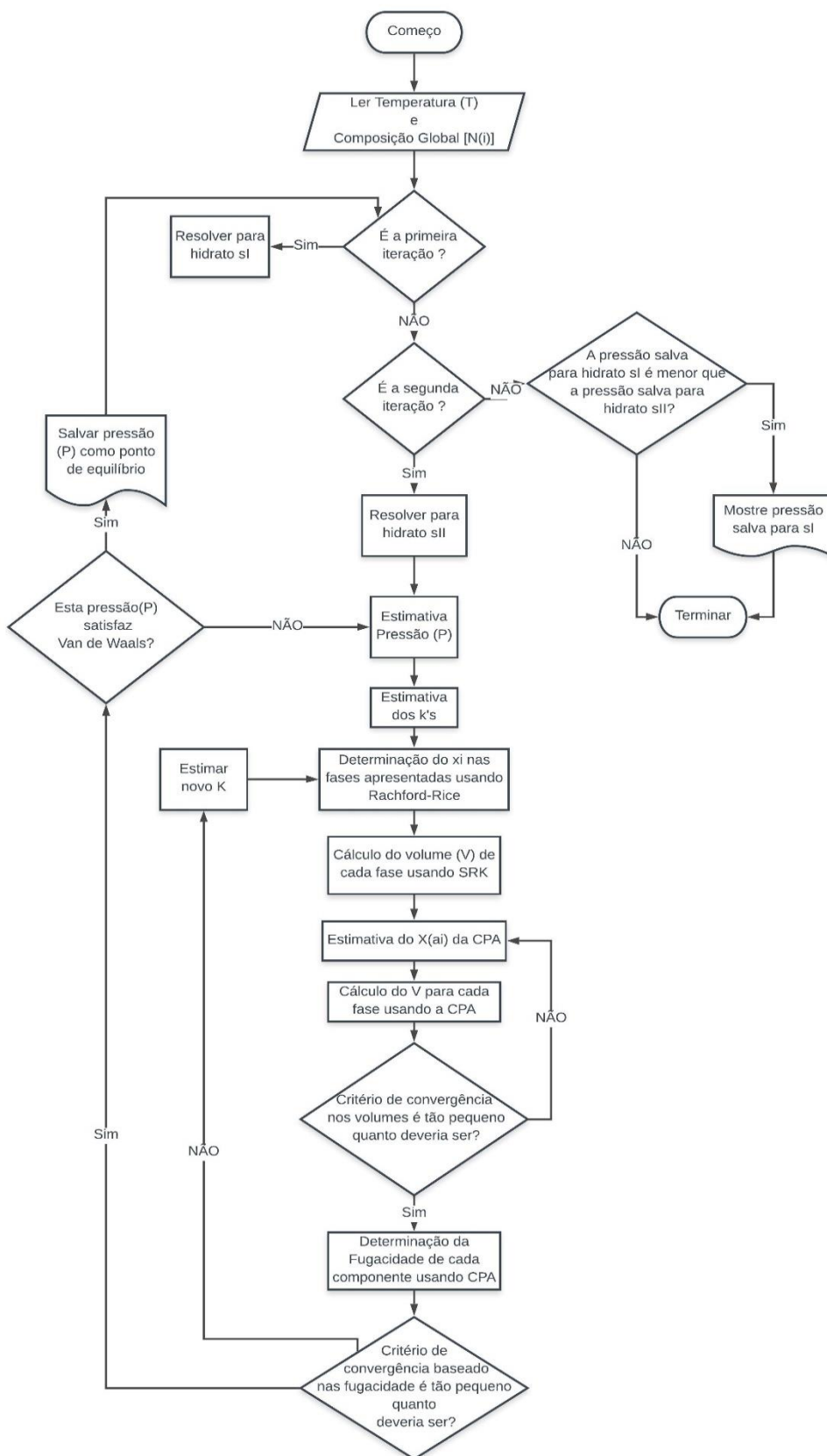
De uma maneira simples, os procedimentos de cálculo consistem em dois passos. O primeiro é o cálculo flash, baseado na aproximação $\varphi - \varphi$ que utiliza a CPA, descrita no apêndice A, como equação de estado para descrever as fases que não são a de hidrato. O algoritmo flash implementado utiliza o conceito de isofugacidade como critério de convergência. No final do primeiro passo as fases existentes e a distribuição dos componentes entre elas são conhecidas (SIRINO, 2018).

Os resultados do cálculo flash são usados para alimentar o modelo de van der Waals e Platteeuw. A fase de modelagem do hidrato é similar ao apresentado por Parrish e Prausnitz. É importante observar que a fase de hidrato não é realmente apresentada no cálculo flash, pois é considerada uma condição incipiente. No primeiro passo, é necessário avaliar um valor de pressão para dar-se início ao cálculo *flash*; uma vez que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico e o critério de

isofugacidade, o segundo passo se inicia e é verificado através do modelo de van der Waals e Platteeuw (apêndice B) se a pressão estimada no primeiro passo corresponde à pressão de dissociação do hidrato na temperatura dada. Caso não seja, outra pressão será avaliada pelo método secante e o cálculo flash inicia novamente com a nova pressão. Esse procedimento é repetido até a pressão satisfazer o modelo de van der Waals e Platteeuw. Como são duas estruturas diferentes de hidrato que podem ser formadas, SI e SII, a pressão de formação de hidrato é calculada para ambas estruturas e é considerada a estrutura de hidrato que apresenta a menor pressão de formação (SIRINO, 2018).

Para condensar o método descrito acima a Figura 16 ilustra o algoritmo de cálculo da pressão de equilíbrio do sistema trifásico através de um fluxograma.

Figura 16 – Multiphase flash calculations for gas hydrates systems



Fonte: Adaptado de Sirino, 2018.

3.3 Análise de Dados

As previsões dadas pelos quatro métodos mostram os sistemas investigados e os relacionam à literatura. Todos os pontos experimentais investigados estão abaixo do ponto quádruplo superior, isto é, estão na fase de equilíbrio líquido-hidrato-vapor ($L_w - H - V$). Nenhum dado acima do ponto quádruplo superior foi considerado neste estudo, no qual foram feitas 2108 simulações ao todo.

Os quatro métodos discutidos acima são usados para calcular a pressão de equilíbrio dos hidratos em uma temperatura fixa, ponto a ponto, e os resultados serão apresentados em termo de desvio médio absoluto (DMA),

$$DMA = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{exp} - p_i^{cal}}{p_i^{exp}} \right| \quad (3.8)$$

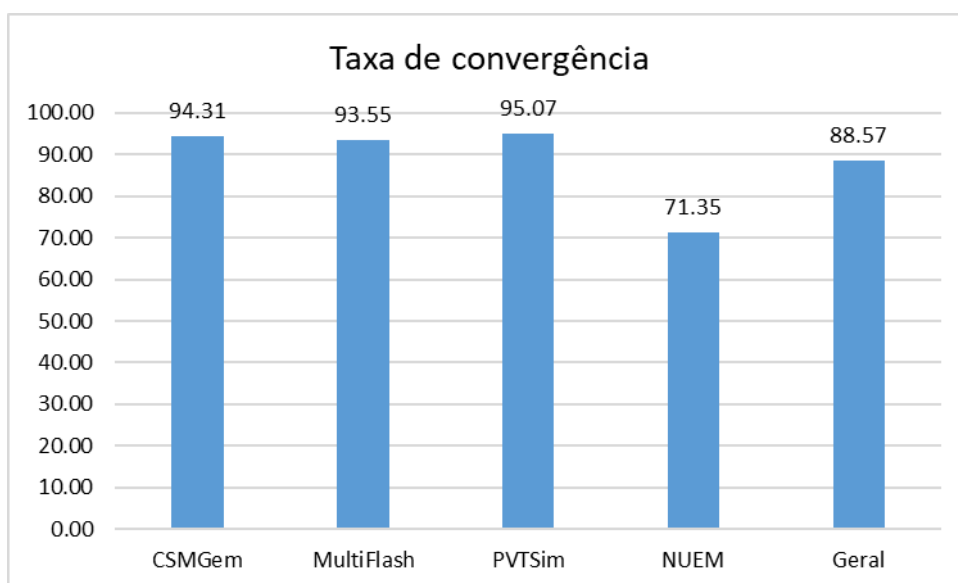
onde n será o número de pontos, p_i^{exp} a pressão experimental e p_i^{cal} a pressão calculada para o ponto.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das simulações feitas através dos softwares citados. Ao todo, foram selecionados 527 pontos experimentais retirados da base de dados NIST, nos quais, após as simulações, foram levantadas as curvas de erro através do método DMA para cada software, tendo como referência os pontos retirados da literatura. Todas as referências de onde foram tirados os pontos estão citadas ao final deste trabalho.

Foram realizadas ao todo 2108 simulações, sendo 527 para cada programa. De todos as simulações somente 1867 convergiram. A Figura 17 mostra a taxa de convergência dos pontos para cada um dos modelos. O PVTsim apresentou a melhor taxa de convergência dos pontos, apenas 27 simulações não convergiram, isto é, o modelo matemático do programa não conseguiu convergir para um valor de pressão de equilíbrio de formação de hidrato.

Figura 17 – Taxa de convergência



Devido à inconsistência das simulações de alguns sistemas ao levantarmos as curvas de erros, selecionamos, neste trabalho, 9 dos 16 sistemas citados na tabela 1 para serem discutidos. Os sistemas selecionados são: 1, 2, 5, 6, 8, 9, 11, 12 e 16. A

tabela 2 traz os sistemas selecionados com identificação de A a I e suas taxas de erro máxima e mínima para cada um dos sistemas.

Tabela 2 – Sistemas Selecionados

ID	Composto	Fórmula	Taxa de erro máxima					Taxa de erro mínima				
			CSM/Gem	Multiflash	PVT/Sim	NUEM	CSM/Gem	Multiflash	PVT/Sim	NUEM		
A	Metano e Cloreto de Sódio	CH ₄ + H ₂ O + NaCl	26.699	15.078	22.242	48.512	0.081	0.037	0.018	0.218		
B	Metano, Metanol e Cloreto de sódio	CH ₄ + H ₂ O + CH ₄ O + NaCl	71.558	26.249	62.432	57.509	5.677	0.140	6.866	0.804		
C	Metano e Etanol	CH ₄ + H ₂ O + C ₂ H ₆ O	17.161	33.859	24.808	9.256	0.849	13.882	11.645	0.003		
D	Metano, Etano e Cloreto de sódio	CH ₄ + C ₂ H ₆ + H ₂ O + NaCl	35.160	3.392	5.020	6.015	0.126	0.116	0.438	0.268		
E	Metano, Propano e Metanol	CH ₄ + C ₃ H ₈ + H ₂ O + CH ₄ O	295.695	101.060	104.518	45.369	1.363	0.201	4.278	0.718		
F	Metano, Gás Carbônico e Metanol	CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O + CH ₄ O	38.215	19.191	29.206	53.294	1.778	0.309	0.313	5.005		
G	Etano e Cloreto de Sódio	C ₂ H ₆ + H ₂ O + NaCl	34.285	11.878	20.156	17.883	3.940	0.931	0.273	1.648		
H	Etano e Metanol	C ₂ H ₆ + H ₂ O + CH ₄ O	87.230	67.431	55.263	64.215	4.866	2.644	0.518	5.841		
I	Metano, Propano e Etilenoglycol	CH ₄ + C ₃ H ₈ + H ₂ O + C ₂ H ₆ O ₂	391.342	443.146	301.920	77.730	0.051	20.263	12.666	0.815		

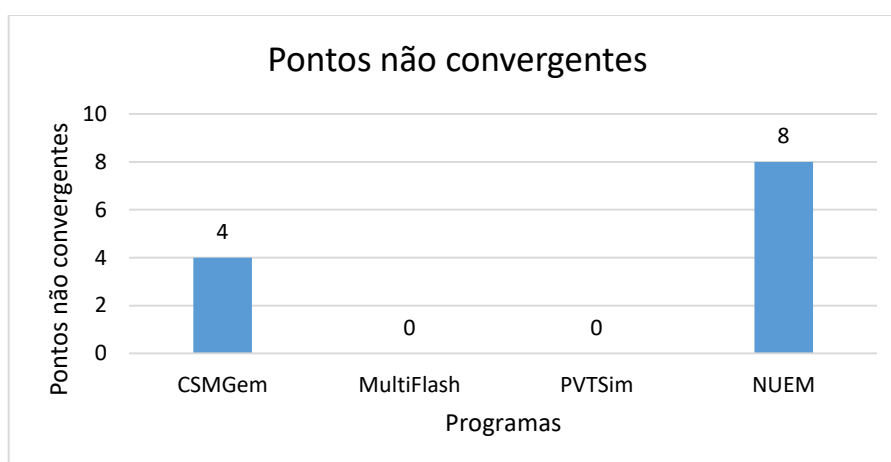
Os quatro métodos de cálculo discutidos na seção anterior foram usados para estimar a pressão de equilíbrio de formação de hidrato para cada conjunto de dados de cada sistema. Após simular todos os pontos de pressão, foram levantadas as curvas de erro de cada sistema utilizando o desvio médio absoluto (DMA).

Todos os resultados das simulações e da base de dados podem ser encontrados em um arquivo nuvem descrito no Apêndice C. A seguir serão apresentados cada um dos sistemas selecionados para discussão.

4.1 Sistema A

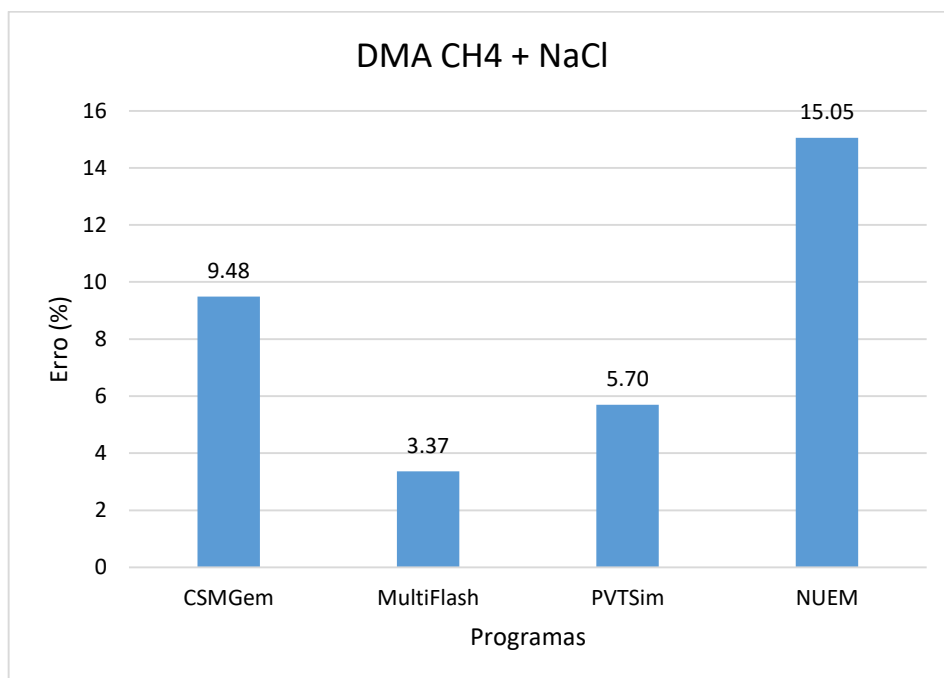
O sistema A é composto por água, metano e cloreto de sódio. Foram feitas as simulações de 71 pontos experimentais ao todo, sendo que os programas CSMGem e NUEM tiveram respectivamente 4 e 8 pontos não convergentes (Figura 18).

Figura 18 – Pontos não convergentes do Sistema A



Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 9,48%, 3,37%, 5,70% e 15,05%, respectivamente, como mostra a Figura 19.

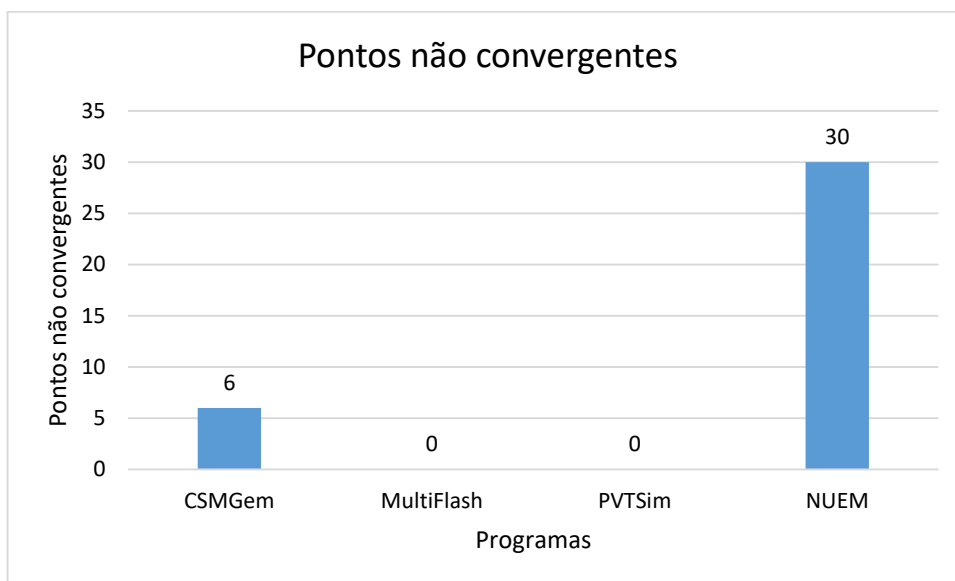
Figura 19 – DMA Sistema A



Nota-se uma boa performance do Multiflash em relação aos outros programas. As simulações do NUEM mostraram ótimos resultados em alguns pontos, chegando a 0,21% de erro, porém houve erros expressivos na maioria dos pontos, o que ocasionou o aumento da curva DMA.

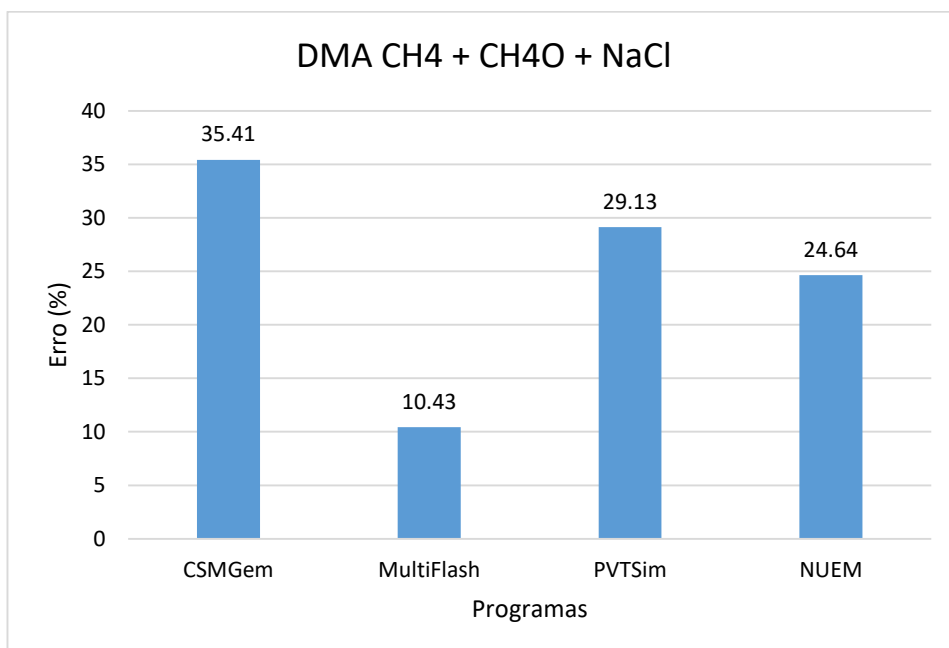
4.2 Sistema B

O sistema B é composto por água, metano, metanol e Cloreto de Sódio. Foram feitas as simulações de 76 pontos para este sistema, sendo que os programas CSMGem e NUEM tiveram 6 e 30 pontos não convergentes, respectivamente (Figura 20).

Figura 20 – Pontos não convergentes do Sistema B

Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 35,41%, 10,43%, 29,13% e 24,64%, respectivamente, como ilustra a Figura 21.

Figura 21 – DMA Sistema B

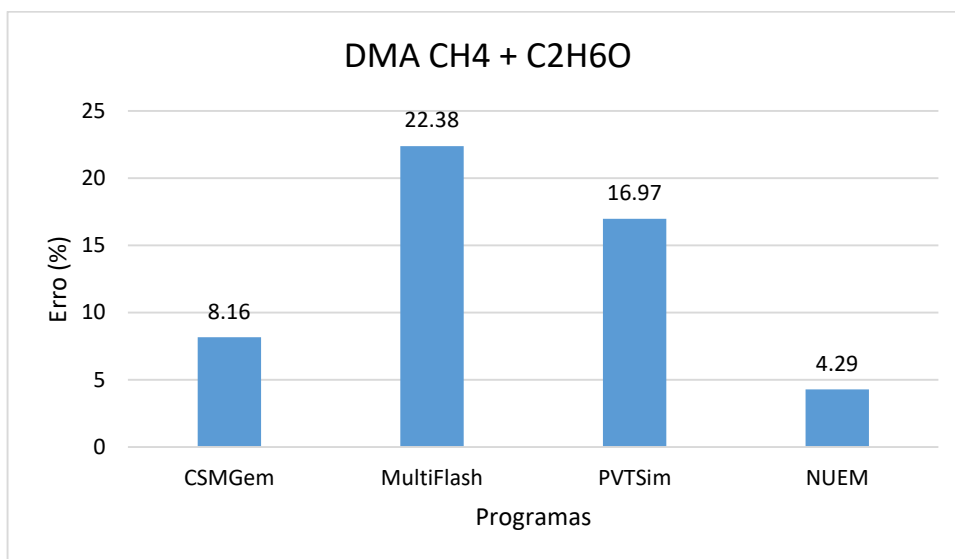


O programa Multiflash teve um desempenho muito melhor que os demais programas, seguido por NUEM, PVTsim e CSMGem, na sequência. Embora o modelo do NUEM tenha obtido a segunda melhor performance entre os programas, o programa apresentou muitos pontos não convergentes, o que pode ter distorcido a curva DMA para baixo.

4.3 Sistema C

O Sistema C é composto por água, metano e etanol. Foram feitas as simulações de 5 pontos para este sistema, e todos os pontos de todos os programas convergiram. Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 8,16%, 20,38%, 16,97% e 4,29%, respectivamente, como ilustra a Figura 22.

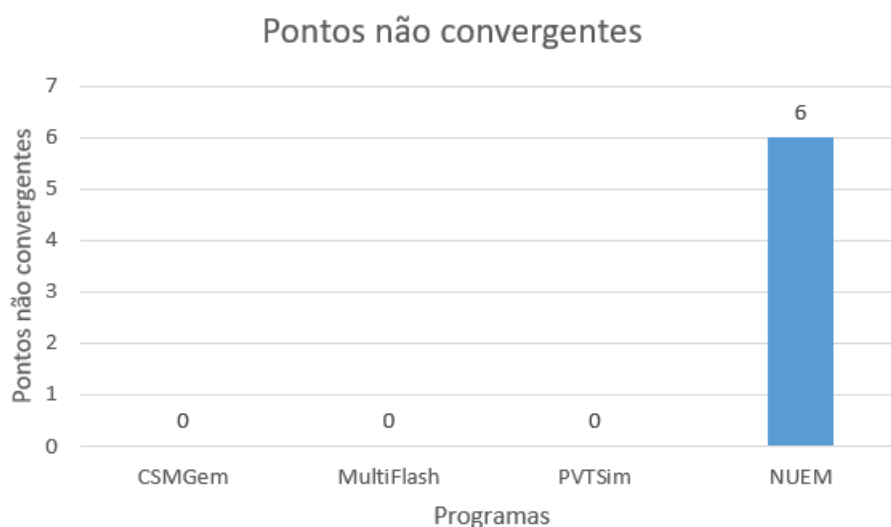
Figura 22 – DMA Sistema C



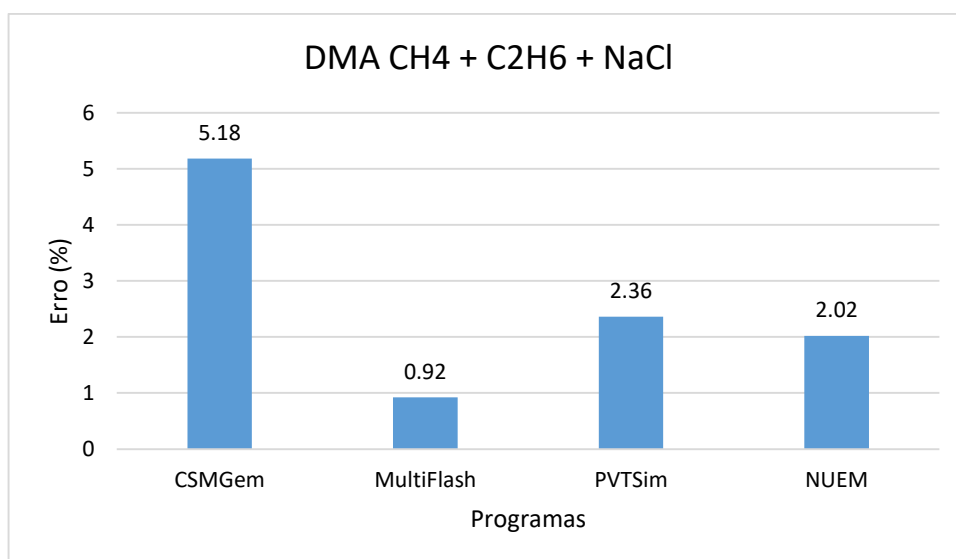
Neste sistema o programa Multiflash teve o pior resultado. O modelo NUEM teve melhor performance que os demais programas. Um dos motivos que pode ter ocasionado isso é que os parâmetros de Kij do modelo NUEM foram otimizados, levando em consideração a interação de sistemas binários contendo inibidores, como por exemplo, os sistemas metano-etanol e água-etanol. Já os parâmetros dos sais não passaram por um processo de otimização, além do programa não levar em consideração a interação entre os eletrólitos provenientes dos sais e os inibidores

4.4 Sistema D

O sistema D é composto por água, metano, etano e cloreto de Sódio. Foram feitas as simulações de 22 pontos para este sistema. O Programa NUEM teve 6 pontos não convergentes, enquanto todos os pontos dos demais programas convergiram (Figura 23).

Figura 23 - Pontos não convergentes do Sistema D

Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 5,18%, 0,92%, 2,36% e 2,02%, respectivamente, como ilustra a Figura 24.

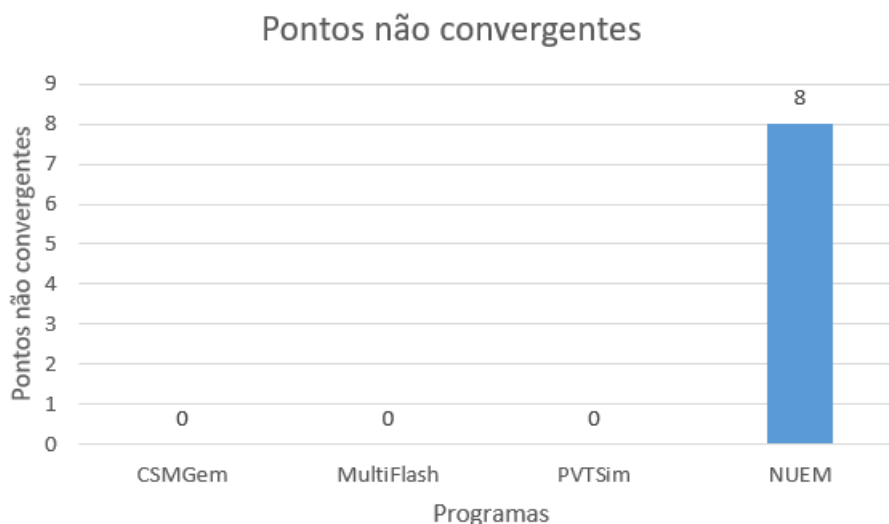
Figura 24 – DMA Sistema D

O Programa Multiflash voltou a apresentar a melhor performance entre todos os programas seguido pelo NUEM e PVTsim.

4.5 Sistema E

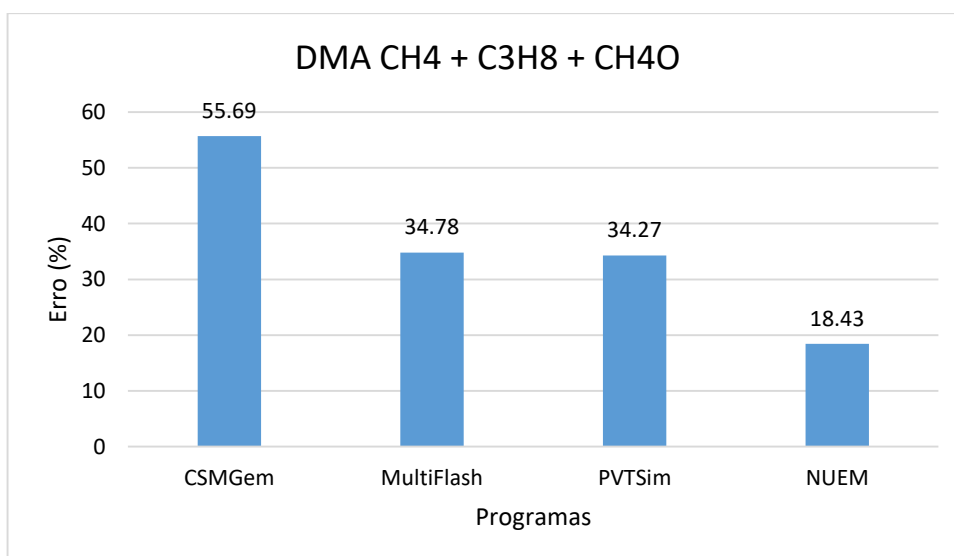
O sistema E é composto por água, metano, propano e metanol. Foram feitas as simulações de 28 pontos para este sistema. O Programa NUEM teve 8 pontos não convergentes, enquanto todos os pontos dos demais programas convergiram (Figura 25).

Figura 25 – Pontos não convergentes do Sistema E



Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 55,69%, 34,78%, 34,27% e 18,43%, respectivamente, como mostra a Figura 26.

Figura 26 – DMA Sistema E

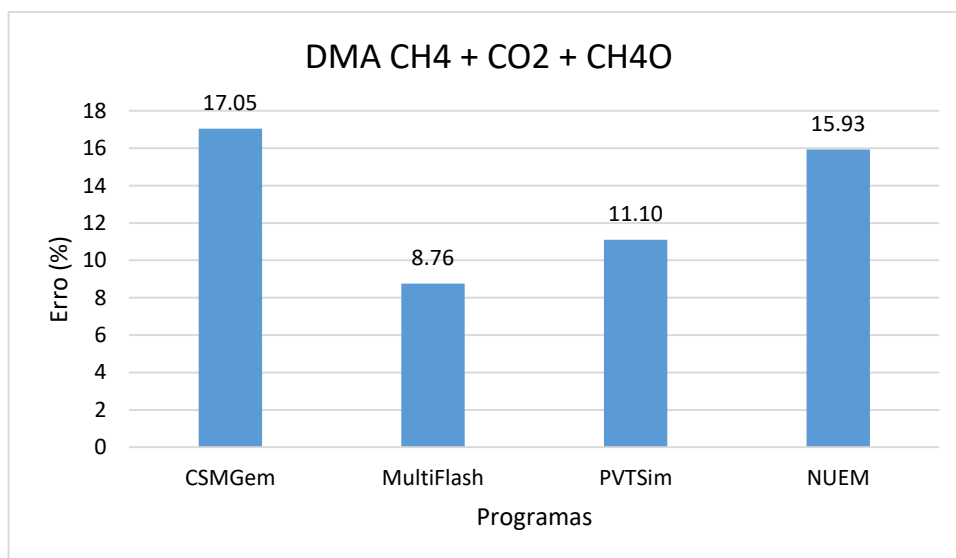


Embora os erros tenham sido altos, o modelo NUEM teve o melhor resultado, seguido pelo PVTSim e Multiflash. Como mencionado no sistema C, o bom desempenho pode ter sido ocorrido pela melhora dos parâmetros Kij e Kihara dentro do modelo de van der Waals e Platteeuw no programa.

4.6 Sistema F

O Sistema F é composto por água, metano, gás carbônico e metanol. Foram feitas as simulações de 25 pontos para este sistema, sendo que todos os pontos dos programas convergiram. Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTSim e NUEM foram de 17,05%, 8,76%, 11,10% e 15,93%, respectivamente, como ilustra a Figura 27.

Figura 27 – DMA Sistema F

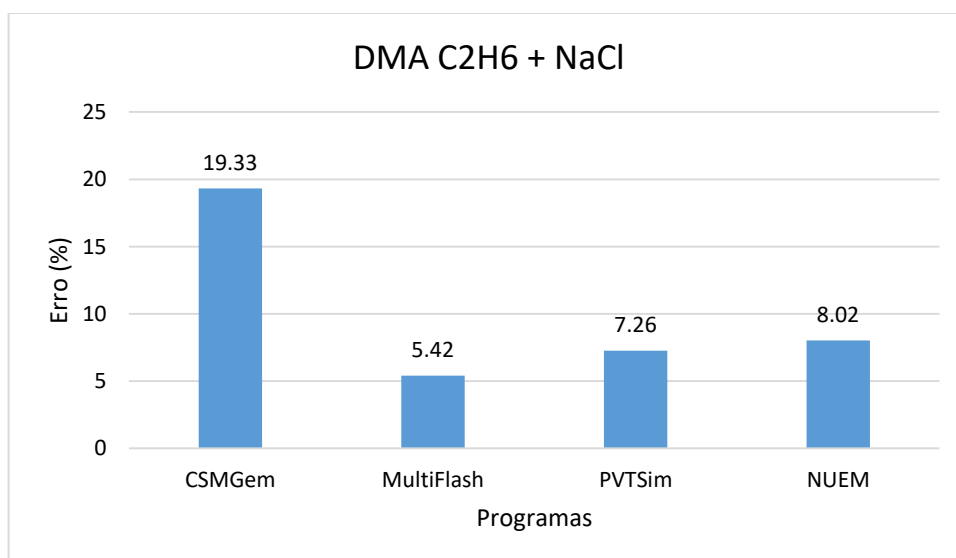


Para este sistema, os programas Multiflash, PVTSim e NUEM tiveram melhor desempenho, respectivamente. Quatro pontos simulados do modelo NUEM apresentaram erros elevados que fugiram do padrão, e para o cálculo do DMA eles foram retirados a fim de se obter uma curva mais confiável. Esses erros pontuais podem ter ocorrido devido a distorções nos parâmetros dentro do algoritmo do modelo ou por possíveis erros de medição dos pontos experimentais.

4.7 Sistema G

O sistema G é composto por água, etano e cloreto de sódio. Foram feitas as simulações de 17 pontos para este sistema, e os pontos de todos os programas convergiram. Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 19,33%, 5,42%, 7,26% e 8,02%, respectivamente, como ilustra a Figura 28.

Figura 28 – DMA Sistema G

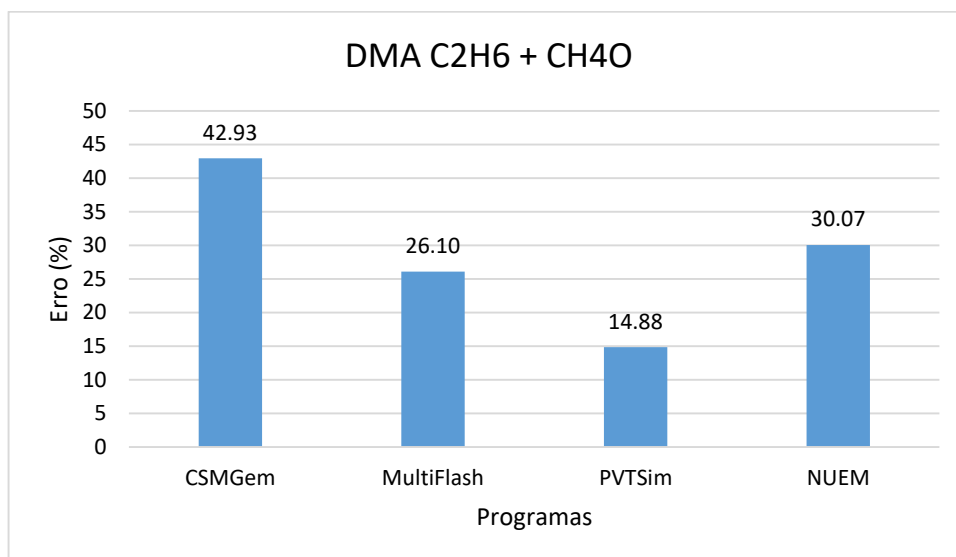


Observa-se que os resultados do PVTsim e do NUEM foram próximos, tendo o melhor resultado o Multiflash.

4.8 Sistema H

O Sistema H é composto por água, etano e metanol. Foram feitas as simulações de 27 pontos para este sistema, sendo que todos os pontos dos programas convergiram. Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 42,93%, 26,10%, 14,88% e 30,07%, respectivamente, como ilustra a Figura 29.

Figura 29 – DMA Sistema H

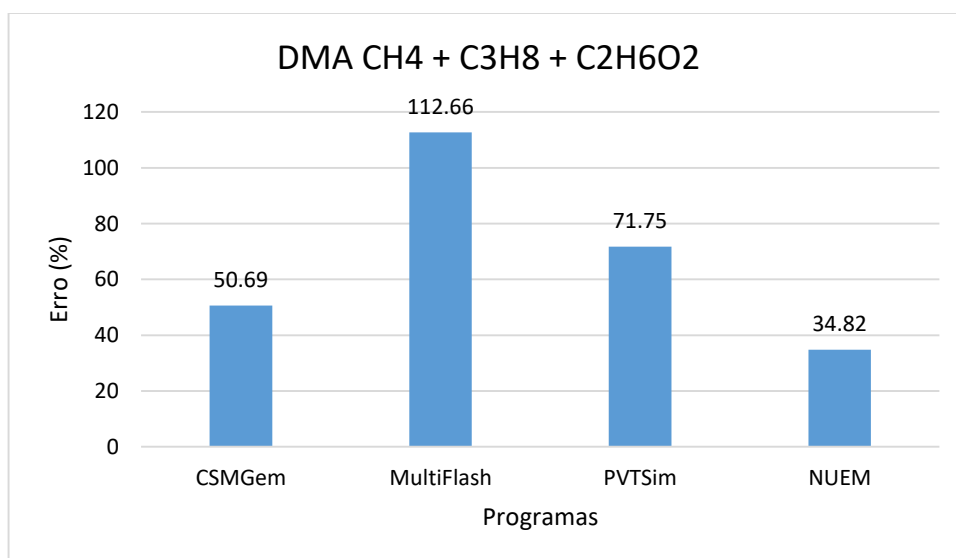


De todos os sistemas selecionados nesta seção do trabalho, este foi o único em que o PVTsim teve uma performance melhor que os demais programas. Os resultados do Multiflash e do NUEM foram relativamente próximos.

4.9 Sistema I

O Sistema I é composto por água, metano, propano e MEG (EtilenoGlycol). Foram feitas as simulações de 21 pontos para este sistema e todos os pontos dos programas convergiram. Os erros percentuais dos programas CSMGem, Multiflash, PVTsim e NUEM foram de 50,69%, 112,66%, 71,75% e 30,07%, respectivamente, como ilustra a Figura 30.

Figura 30 – DMA Sistema I



Os erros percentuais dos 4 programas foram bastante elevados, tendo o programa Multiflash o pior desempenho e o modelo NUEM o melhor.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, inicialmente foi apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre garantia de escoamento, escoamento multifásico, hidratos e inibidores. Os métodos de cálculo discutidos no capítulo 4 foram utilizados para estimar a pressão de equilíbrio de formação de hidratos para cada conjunto de dados resumidos na tabela 1. A fim de modelar de forma confiável as condições de formação de hidratos, as simulações foram feitas cuidadosamente levando em consideração os inputs que deveriam ser colocados nos programas: temperatura, concentração de gases, líquidos e inibidores de cada sistema e avaliação da pressão para o cálculo flash do modelo NUEM.

Percebe-se que os programas possuem resultados bastante diferentes na maioria das simulações realizadas devido aos seus diferentes modelos matemáticos. Entre os quatro modelos matemáticos, o Multiflash teve, no geral, a melhor performance, tendo o menor erro de DMA em 5 dos 9 sistemas apresentados, enquanto o CSMGem teve a pior performance, sendo o software com maior DMA em 4 dos 9 sistemas. O modelo PVTsim mostrou-se mais estável que os demais programas; suas simulações não foram as piores em nenhum dos sistemas, tendo um resultado acentadamente melhor que os dos outros programas nas simulações do sistema H, e também foi o programa com o menor número de pontos não convergentes.

A investigação feita apresenta resultados satisfatórios nas simulações realizadas, mostrando as diferenças dos resultados obtidos pelos variados modelos matemáticos desenvolvidos para esta aplicação específica. O modelo desenvolvido pelo NUEM UTFPR apresenta bons resultados para alguns sistemas, chegando em alguns casos a ter erros percentuais menores que pacotes comerciais consolidados no mercado, como o PVTsim e Multiflash. Embora tenha sido o modelo com maior número de pontos não convergentes, o programa NUEM, por se tratar ainda de um protótipo pode ser melhorado através da otimização dos parâmetros presentes no código do algoritmo do programa.

Os cientistas de algumas décadas atrás não possuíam os mesmos recursos tecnológicos que temos hoje, por isso distorções em algumas simulações podem ter

ocorrido devido a possíveis inconsistências nos dados experimentais retirados da literatura. Esforços da comunidade científica são necessários para atualizar as bases de dados presentes na literatura.

O desenvolvimento deste trabalho envolveu diversos conceitos adquiridos na graduação em Engenharia Mecânica, tendo o entendimento de conceitos da área de térmica como termodinâmica e mecânica dos fluidos como base, assim como as teorias da metodologia científica e de programação foram essenciais para efetuar a investigação de maneira confiável.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Jéssica S. C. **Análise de Produção de Gás Natural do Pré-Sal Via Dutos com MEG e Processamento Onshore**. 2014. 98f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

ALMEIDA, Jéssica S. C. **Produção Offshore de Gás Natural Rico em CO₂: Cenário Dutos Subsea com MEG e Processamento Onshore**. 2016. 192f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ALMEIDA, Lara Maria T. R. **Prevenção de Hidrato com Adição de Inibidores**. 2015. 71f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

ANDRADE, Alex R. de. **Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato**. Monografia (Especialização em Engenharia de Dutos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

BALLARD, A. **A non-ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-phase Equilibria Program**. Tese (Doutorado em Engenharia Química e de Refinação de Petróleo) — Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 2002.

BAPTISTA, J.; ROSSI, L.; MORALES, R. Análise termodinâmica de formação de hidratos em atividades de perfuração. **Proceedings of ENCIT 2006 – ABCM**, Curitiba, Brasil, dez. 5-8, 2006, Paper CIT06-1036.

BARÇANTE, Maurício F. de S. **Estudo de emulsões água em óleo para formação de hidratos**. 2016. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

BEDIAKO, E. B.; AMORIN, R.; BAVOH, C. B. **Gas Hydrate Formation Phase Boundary Behaviour of Synthetic Natural Gas System**.

CALSEP – **PVT Consultind and simltarion**. www.calsep.com

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.

CHONG, Z. R. *et al.* Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. **Applied Energy** **162**, Elsevier, 2016, pp. 1633-1652.

DALMAZZONE, D.; KHARRAT, M.; LACHET, V.; FOUCONNIER, B.; CLAUSSEN, D. **DSC AND PVT MEASUREMENTS Methane and trichlorofluoromethane hydrate dissociation equilibria**. @J. Therm. Anal. Calorim.@ \$70\$, 493-505, 2002.

DE ROO, J. L.; PETERS, C. J. [Cor J.], LICHTENTHALER, R. N. [RUEDIGER], DIEPEN, G. A. M. **Occurrence of Methane Hydrate in Saturated and Unsaturated Solutions of Sodium Chloride and Water in Dependence of Temperature and Pressure**. @AIChE J.@ \$29\$(4), 651-657, 1983.

EICHHOLZ, C.; MAJUMDAR, A. J.; CLARKE, M.A. [Matthew A.], OELLRICH, L. R., BISHNOI, P. R.[P. Raj]. **Experimental Investigation and Calculation of Methane Hydrate Formation Conditions in the Presence of Ethylene Glycol and Sodium Chloride**. @J. Chem. Eng. Data@ \$49\$, 847-851, 2004.

ENGLEZOS, P.[Peter], BISHNOI, P. R.[P. Raj]. **Experimental Study on the Equilibrium Ethane Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions**. @Ind. Eng. Chem.@ \$30\$, 1655-1659, 1991.

GUEMBAROSKI, Amanda Zorzi. **Estudo experimental do equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores termodinâmicos**. 2016. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

HOLDER, G. D.; CORBIN, G.; PAPADOPOULOS, K. D. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, n. 19, p. 282-286, 1980.

JAGER, M. D.; SLOAN, E. D. [E. Dendy]. **The Effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions**. @Fluid Phase Equilib.@ \$185\$, 89-99, 2001.

JAGER, M. D.; PETERS, C. J.; SLOAN, E. D. [E. DENDY]. **Experimental determination of methane hydrate stability in methanol and electrolyte solutions.** @Fluid Phase Equilib.@ \$193\$, 17-28, 2002.

KAKITANI, Celina. **Estudo do equilíbrio de fases de hidratos de metano e da mistura de metano e dióxido de carbono.** 2014. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

KHARRAT, M.; DALMAZZONE, D. **Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry.** @J. Chem. Thermodyn.@ \$35\$, 1498 – 1505, 2003.

KOBAYASHI, R. [Riki], WITHROW, H. J. [Harold J.], WILLIAMS, B. [Brymer], KATZ, D. L. [Donald L.]. **Gas Hydrate Formation with Brine and Ethanol Solutions.** @30th Annual Convention Natural Gasoline Association of America@, pp 27-31, 1951.

MAEKAWA, T. [Tatsuo]. **Equilibrium conditions for gas hydrates of methane and ethane mixtures in pure water and sodium chloride solution.** @Geochemical Journal@ \$35\$, 59-66, 2001.

MASOUDI, R.[Rahim]; TOHIDI, B.; ANDERSON, R.[Ross], BURGASS, R. W., YANG, J.[Jinhai]. **Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions.** @Fluid Phase Equilib.@ \$219\$, 157 (- 163), 2004.

MCKOY, V.; SINANOGLU, O. Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. **J. Chem. Phys.** v. 38, p. 2946-2956, 1963.

Ng, H.-J.[Heng-Joo]; ROBINSON, D. B. [Donald B.]. **Equilibrium phase composition and hydrating conditions in systems containing methanol, light hydrocarbons, carbon dioxide and hydrogen sulfide.** @D. B. Robinson Equilibrium phase composition and hydrating conditions in systems containing methanol, light hydrocarbons, carbon dioxide and hydrogen sulfide@ RR-66, 1983.

Ng, H.-J.[Heng-Joo]; ROBINSON, D. B. [Donald B]. **Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol.** @Fluid Phase Equilib.@ \$21\$, 145-155, 1985.

NIST – **National Institute of Standards and Technology.** www.gashydrates.nist.gov

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.

PATIL, S. L. **Measurements of multiphase gas hydrate phase equilibria: effect of inhibitors and heavier hydrocarbon components.** Master of Science Thesis, University of Alaska, Fairbanks, Alaska, 1987.

RIPMEESTER, J. A.; TSE, J. S.; RATCLIFFE, C. I.; POWELL, B. M. A new clathrate hydrate structure. **Nature.**, v. 325, p. 135-136, 1987.

SANTOS, Thiago G. dos. **Estudo Avaliativo da Formação de Hidrato em Linhas de Escoamento de Gás Natural.** 2017. 45f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

SIRINO, Thales H. **Desenvolvimento de um flash multifásico na presença de hidratos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SIRINO, Thales H.; MARCELINO, Moisés; BERTOLDI, Dalton; MORALES, Rigoberto; SUM, Amadeu. **Multiphase flash calculations for gas hydrates systems** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

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

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

SONG, K. Y. [Kyoo Y.]; KOBAYASHI, R.[Riki]. **Final hydrate stability conditions of a methane and propane mixture in the presence of pure water and aqueous solutions of methanol and ethylene glycol.** @Fluid Phase Equilib.@ \$47\$, 295, 1989.

SUN, Z.-G.[Zhi-Gao], FAN, S.[Shuanshi], SHI, L.[Lei], GUO, Y.-K.[Yan-Kun], GUO, K.[Kaihua]. **Equilibrium Conditions Hydrate Dissociation for a Ternary Mixture of Methane, Ethane, and Propane in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol and Electrolytes.** @J. Chem. Eng. Data@ \$46\$, 927-929, 2001.

TOHIDI, B., BURGASS, R. W., DANESH, A., TODD, A. C. **Hydrate Inhibition Effect of Produced Water: Part 1-Ethane and Propane Simple Gas Hydrates.** @Offshore European Conference@, Aberdeen, Scotland, September 7-10, 1993, pp 255-264, 1993.

TOHIDI, B., DANESH, A., TODD, A. C., BURGASS, R. W. **Hydrate-free zone for synthetic and real reservoir fluids in the presence of saline water.** @Chem. Eng. Sci.@ \$52\$(19), 3257-3263, 1997.

TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. **Development of a new four-parameter cubic equation of state**, v. 35, p. 1-87, 1987.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. **Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 11, 1972.

WAALS, J. van der; PLATTEEUW, J. Clathrate solutions. **Adv. Chem. Phys.**, v. 2, p. 1-57, 1959.

APÊNDICE A – CPA

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:

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{associação} \quad (A.1)$$

Sendo a contribuição do termo associativo dada por:

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

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:

$$P = \frac{RT}{v-B} + \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i X_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (A.3)$$

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.

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 A1. 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).

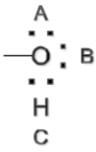
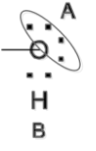
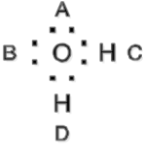
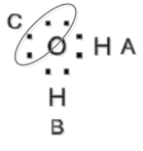
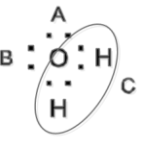
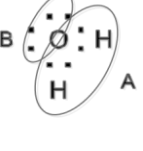
	Esquema	Frações de sítios
Álcool		$3B$ $X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		$2B$ $X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Água		$4C$ $X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		$3B$ $X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		$3B^a$ $X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		$2B$ $X^A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

Figura A1 – Esquemas de associação para água e álcool
Fonte: (KONTOGEOGRIS; 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:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j \sum_j X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (\text{A.4})$$

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

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v) \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT} \right) \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (\text{A.5})$$

Os parâmetros binários $\varepsilon^{A_j B_j}$, b_{ij} , $\beta^{A_j B_j}$ 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.

$$g = \frac{1}{1 - 1.9 \frac{B}{4v}} \quad (\text{A.6})$$

Fugacidade

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

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\partial A^{\text{SRK}} / \text{RT}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j+1}} + \left(\frac{\partial A^{\text{associação}} / \text{RT}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j+1}} - \ln Z \quad (\text{A.7})$$

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:

$$\left(\frac{\partial A^{\text{SRK}} / \text{RT}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j+1}} = F_n + F_B F_i + F_D D_i \quad (\text{A.8})$$

Com

$$F_n = -\ln \left(1 - \frac{B}{V} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$F_B = -n g_B - \frac{D(T)}{T} f_B \quad (\text{A.10})$$

Sendo

$$g_B = \frac{1}{V - B} \quad (\text{A.11})$$

$$f_B = -\frac{f - V f_V}{B} \quad (\text{A.12})$$

$$f_V = -\frac{1}{RV(V+B)} \quad (\text{A.13})$$

$$D(T) = \sum_{i,j} n_i n_j a_{ij} \quad (\text{A.14})$$

$$F_D = -\frac{\ln(1+B/V)}{RTB} \quad (\text{A.15})$$

Os parâmetros individuais B_i e D_i são dados por

$$B_i = \frac{2 \sum_j n_j b_{ij} - B}{n} \quad (\text{A.16})$$

$$D_i = 2 \sum_j n_j a_{ij} \quad (\text{A.17})$$

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

$$\left(\frac{\partial A^{\text{associação}}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j+1}} = \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i n_i (1 - X_{A_i}) \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (\text{A.18})$$

Onde as derivadas de $\ln(g)$ são:

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial B} B_i \quad (\text{A.19})$$

e

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial B} = 0,475 \left(\frac{1}{V-0,475B} \right)^2 \quad (\text{A.20})$$

APÊNDICE B – TEORIA DE VAN DER WAALS E PLATTEEUW

A fase de hidrato é modelada de acordo com a teoria de solução sólida ideal apresentada por van der Waals e Platteeuw em 1959 e posteriormente implementada por Parrish e Prausnitz (1972). O modelo de vdWP aplica princípios da mecânica estática para computar a mudança no potencial químico da água devido à oclusão da molécula hospedeira pela gaiola de hidrato. A teoria assume que não há deformação nas cavidades de hidratos quando recebem a molécula hospedeira, e que esta molécula interage apenas com as moléculas de água da cavidade correspondente. Não há interação entre a molécula oclusa e as cavidades vizinhas. A fugacidade da água na fase de hidrato pode ser escrita como:

$$f_W^H = f_W^\beta \exp\left(-\frac{\Delta\mu_W^{\beta-H}}{RT}\right) \quad (\text{B.1})$$

O termo f_W^H é a fugacidade da água na cavidade do hidrato e f_W^β é a fugacidade da água em uma estrutura vazia cristalina hipotética (β). $\Delta\mu_W^{\beta-H}$ é a diferença do potencial químico da água entre o hidrato e a cavidade vazia. De acordo com a teoria de vdWP, a variação no potencial químico ocasionada pela oclusão da molécula hospedeira é dada por:

$$\Delta\mu_W^{\beta-H} = RT \sum_k v_k \ln(1 - \sum_i Y_{ik}) \quad (\text{B.2})$$

Onde v_k é o número de cavidades k por molécula de água na célula unitária e Y_{ik} é a probabilidade da gaiola do tipo k ser ocupada por uma molécula hospedeira i .

$$Y_{ik} = \frac{C_{ik}f_i}{1 + \sum_i C_{ik}f_i} \quad (\text{B.3})$$

As constantes de Langmuir são uma medida do potencial de interação entre a molécula aprisionada e as moléculas de águas vizinhas e pode ser descrita como:

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{w_{ik}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (\text{B.4})$$

Onde k é a constante de Boltzmann e $w_{ik}(r)$ é a energia potencial da interação entre a molécula aprisionada e as moléculas de água das cavidades, sendo r a

distância radial da molécula hospedeira do centro da cavidade. No Programa NUEM, o potencial Kihara usado foi:

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

com

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} \right] \quad (\text{B.6})$$

Onde z é a quantidade de moléculas de água dentro da cavidade k , R_k e a_i são os raios da cavidade e da molécula formadora de hidrato, respectivamente. λ é um polinomial e n é 4,5, 10 ou 11 como mostrado na equação (B.5). Os parâmetros de potencial Kihara (ε, σ, a) são fitados a partir de dados experimentais de condições de equilíbrio de hidrato puro.

A fugacidade da água da estrutura cristalina vazia hipotética é dada por:

$$f_W^\beta = f_W^{I/L} \exp\left(\frac{-\Delta\mu_W^{\beta-I/L}}{RT}\right) \quad (\text{B.7})$$

Aqui, $f_W^{I/L}$ é a fugacidade da água pura em forma líquida ou gelo, $\Delta\mu_W^{\beta-I/L}$ é a diferença de potencial químico entre a cavidade vazia de hidrato e a água pura líquida ou em forma de gelo, e pode ser escrita como:

$$\frac{-\Delta\mu_W^{\beta-I/L}}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^0}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_W^{\beta-I/L}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_W^{\beta-I/L}}{RT} dP \quad (\text{B.8})$$

Onde o subscrito 0 refere-se ao ponto triplo da água, $\Delta h_W^{\beta-I/L}$ é a diferença entre a entalpia molar da estrutura cristalina hipotética e a água pura líquida (ou gelo) e pode ser expressa como:

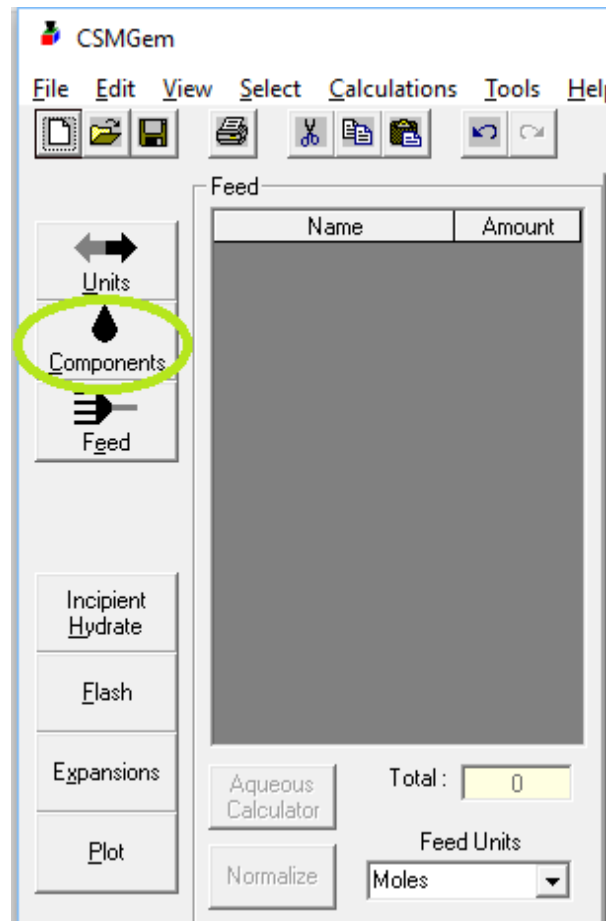
$$\Delta h_W^{\beta-I/L} = h_W^0 + \int_{T_0}^T C_p' dT \quad (\text{B.9})$$

Onde h_W^0 refere-se ao diferencial da entalpia entre água líquida pura (ou gelo) e a cavidade vazia de hidrato no ponto triplo.

APÊNDICE C (PASSO A PASSO)

CSMGem: Verificando o ponto de equilíbrio, iremos utilizar o composto metano, água e cloreto de sódio como exemplo.

- I. Abrir o CSMGem
- II. Clicar em *Components*



- III. Selecionar os componentes

Component Selection

Hydrocarbons

<input checked="" type="checkbox"/> Methane	<input type="checkbox"/> 2,3-Dimethyl-1-Butene	<input type="checkbox"/> n-Heptane
<input type="checkbox"/> Ethylene	<input type="checkbox"/> 3,3-Dimethyl-1-Butene	<input type="checkbox"/> 2,2,3-Trimethylbutane
<input type="checkbox"/> Ethane	<input type="checkbox"/> Methylcyclopentane	<input type="checkbox"/> 2,2-Dimethylpentane
<input type="checkbox"/> Propylene	<input type="checkbox"/> n-Hexane	<input type="checkbox"/> 3,3-Dimethylpentane
<input type="checkbox"/> Propane	<input type="checkbox"/> Neohexane	<input type="checkbox"/> cis-1,2-Dimethylcyclohexane
<input type="checkbox"/> n-Butane	<input type="checkbox"/> 2,3-Dimethylbutane	<input type="checkbox"/> 1,1-Dimethylcyclohexane
<input type="checkbox"/> i-Butane	<input type="checkbox"/> Toluene	<input type="checkbox"/> Ethylcyclohexane
<input type="checkbox"/> n-Pentane	<input type="checkbox"/> Cycloheptane	<input type="checkbox"/> n-Octane
<input type="checkbox"/> i-Pentane	<input type="checkbox"/> Ethylcyclopentane	<input type="checkbox"/> n-Nonane
<input type="checkbox"/> Benzene	<input type="checkbox"/> Methylcyclohexane	<input type="checkbox"/> n-Decane

Petroleum Fractions

Petroleum Fraction

Non-Combustibles

Nitrogen Carbon Dioxide

Hydrogen Sulfide Xenon

Water

Water

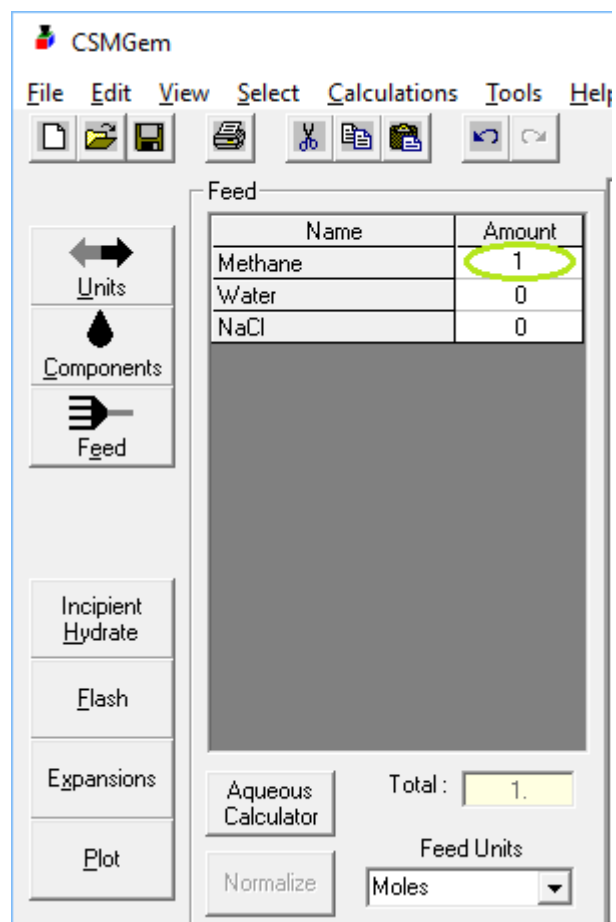
Thermodynamic Inhibitors

MeOH EtOH MEG

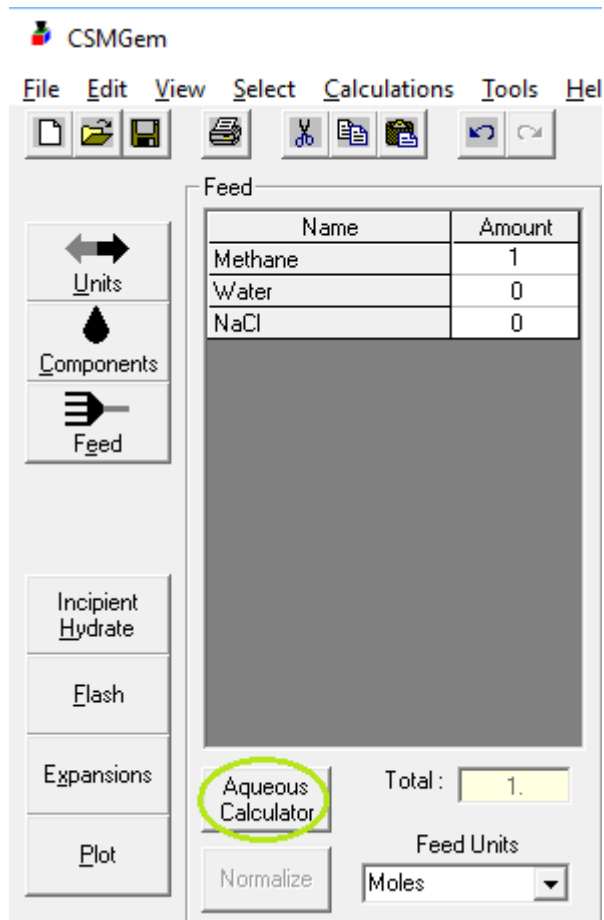
NaCl KCl CaCl₂

OK Clear All Cancel

- IV. Definir a fração do gás. Como temos somente a presença de metano colocaremos a fração como "1"



V. Clicar em *Aqueous Calculator*



VI. Colocar os dados de água e do inibidor e depois clicar em *OK*

Aqueous Phase Calculator

Water
Amount: 10 mol% Feed + Water

Alcohols and Glycol
Amount: 0 weight% mixture + water

Composition

MeOH		weight%
EtOH		
MEG		

Normalize

Salts
Amount: 0.02001 mol/mol water

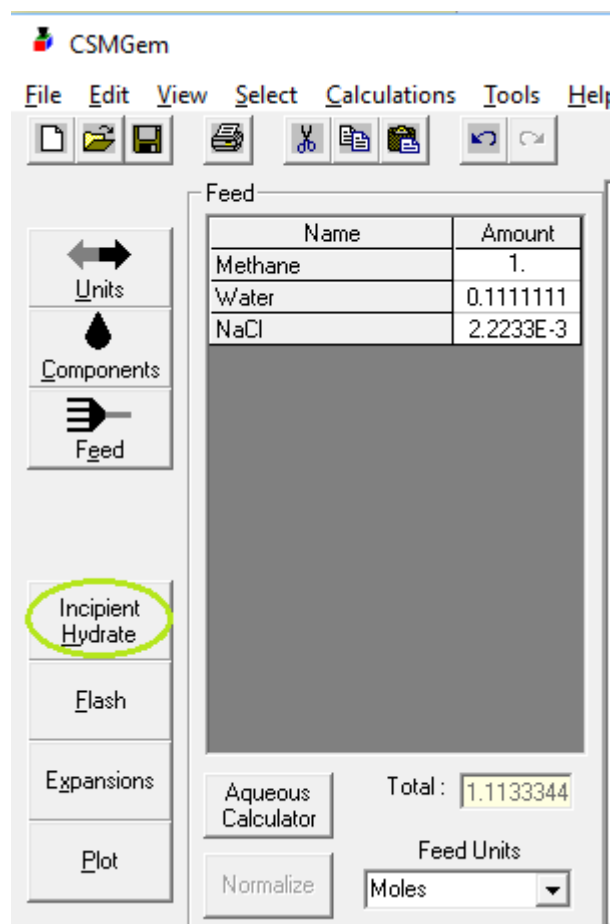
Composition

NaCl	100	weight%
KCl		
CaCl ₂		

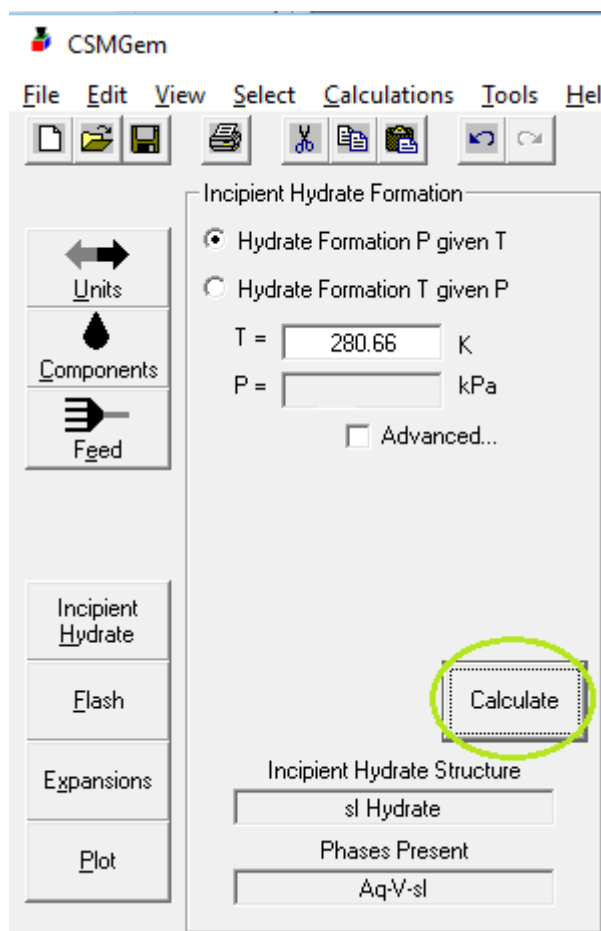
Normalize

OK Cancel

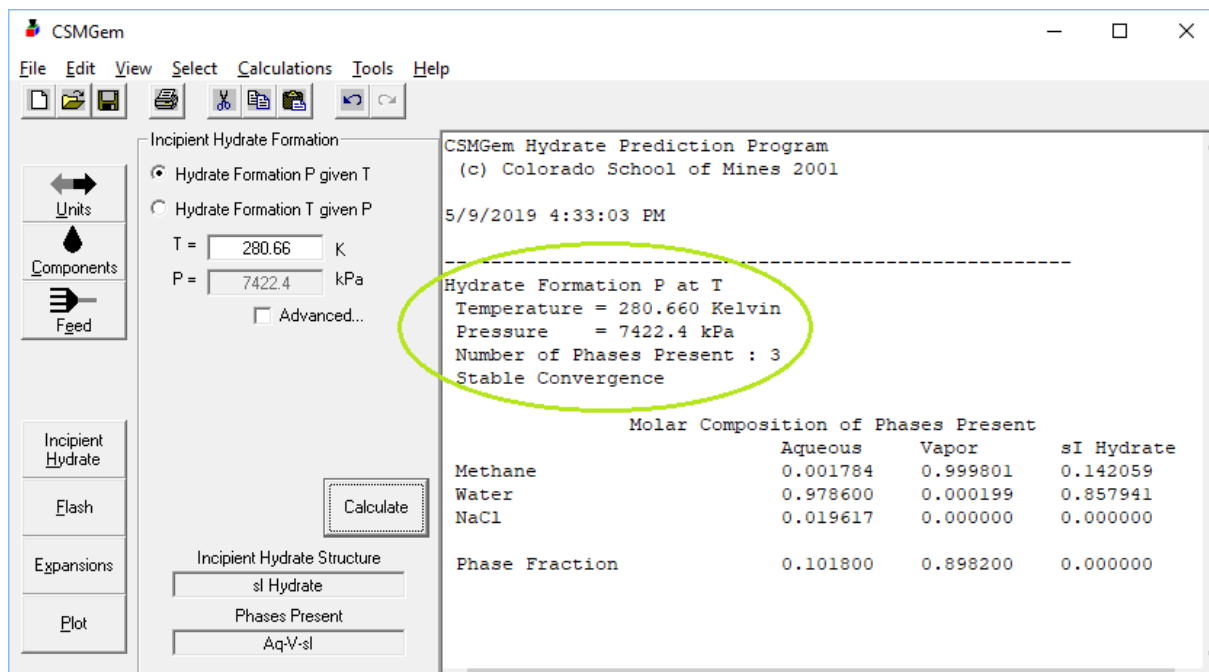
VII. Clicar em *Incipient Hydrate*



- VIII. Selecionar a opção *Hydrate Formation P given T*, pois se deseja a calcular a pressão, colocar a temperatura e clicar em *Calculate*

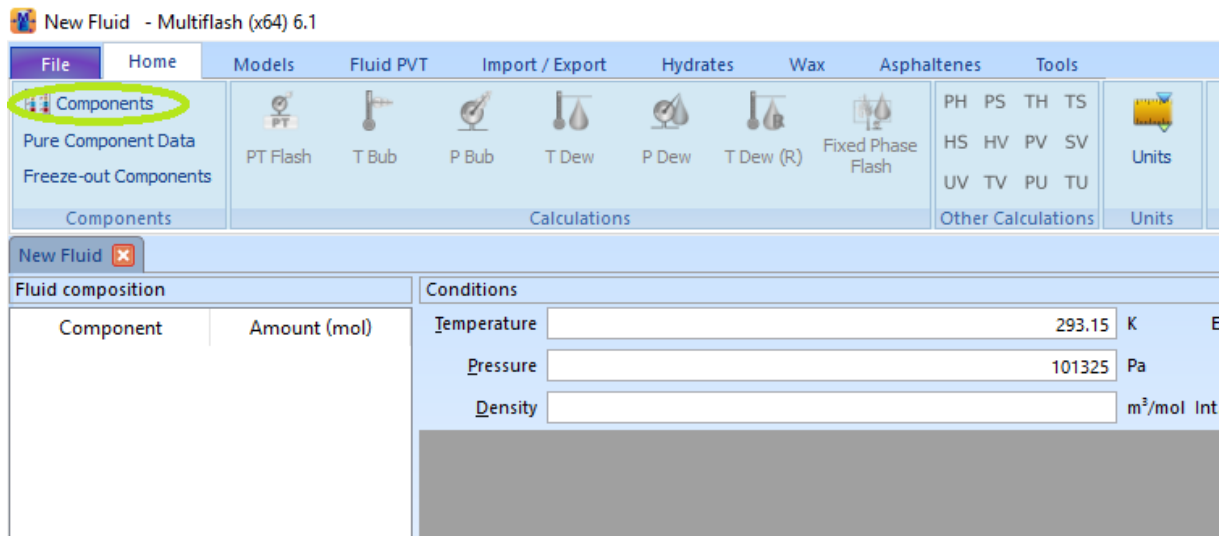


IX. Analisar os dados e copiar o valor da *Pressure*

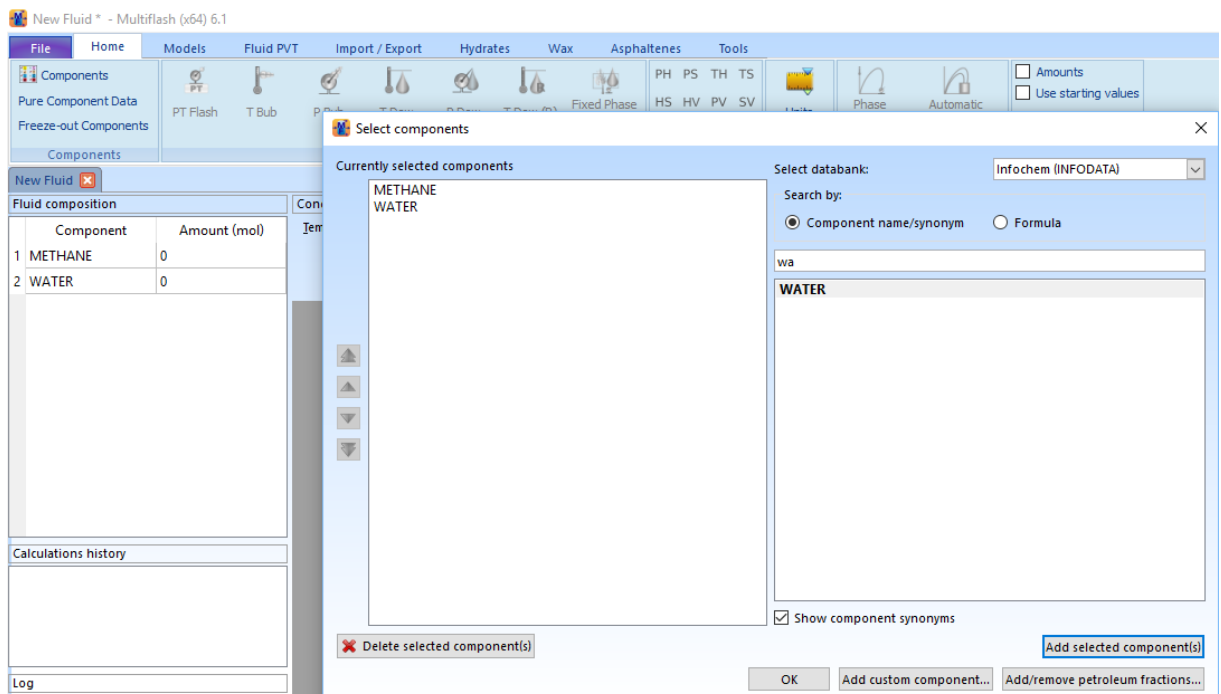


Multiflash: Verificando o ponto de equilíbrio iremos utilizar o composto metano, água e cloreto de sódio como exemplo.

- I. Abrir o Multiflash
- II. Clicar em *Components*



- III. Selecionar os componentes



- IV. Colocar 100 mol para cada um dos componentes em *amount*

New Fluid * - Multiflash (x64) 6.1

File Home Models Fluid PVT Import / Export Hydrates Wax Asphaltenes Tools

Components Pure Component Data Freeze-out Components Components

PT Flash T Bub P Bub T Dew P Dew T Dew (R) Fixed Phase Flash

Calculations

PH PS TH TS HS HV PV SV UV TV PU TU Other Calculations Units

New Fluid ✖

Fluid composition		Conditions	
Component	Amount (mol)	Temperature	
1 METHANE	100	293.15	K
2 WATER	100	Pressure	101325 Pa
		Density	m ³ /mol

V. Clicar em *Hydrates*

New Fluid * - Multiflash (x64) 6.1

File Home Models Fluid PVT Import / Export Hydrates Wax Asphaltenes Tools

Components Pure Component Data Freeze-out Components Components

PT Flash T Bub P Bub T Dew P Dew T Dew (R) Fixed Phase Flash

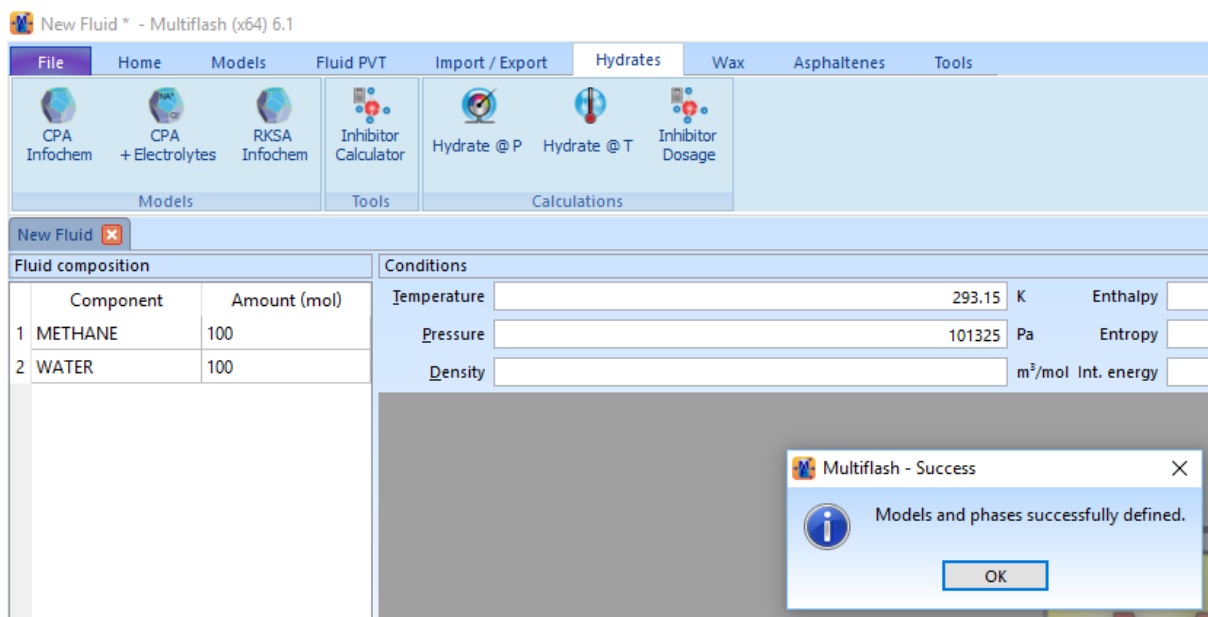
Calculations

PH PS TH TS HS HV PV SV UV TV PU TU Other Calculations Units

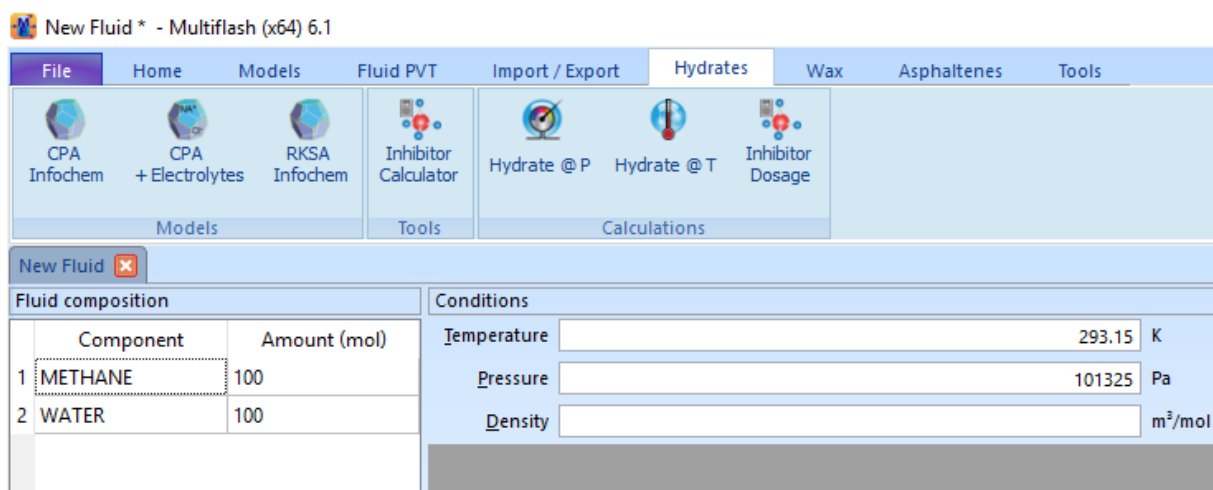
New Fluid ✖

Fluid composition		Conditions	
Component	Amount (mol)	Temperature	
1 METHANE	100	293.15	K
2 WATER	100	Pressure	101325 Pa
		Density	m ³ /mol

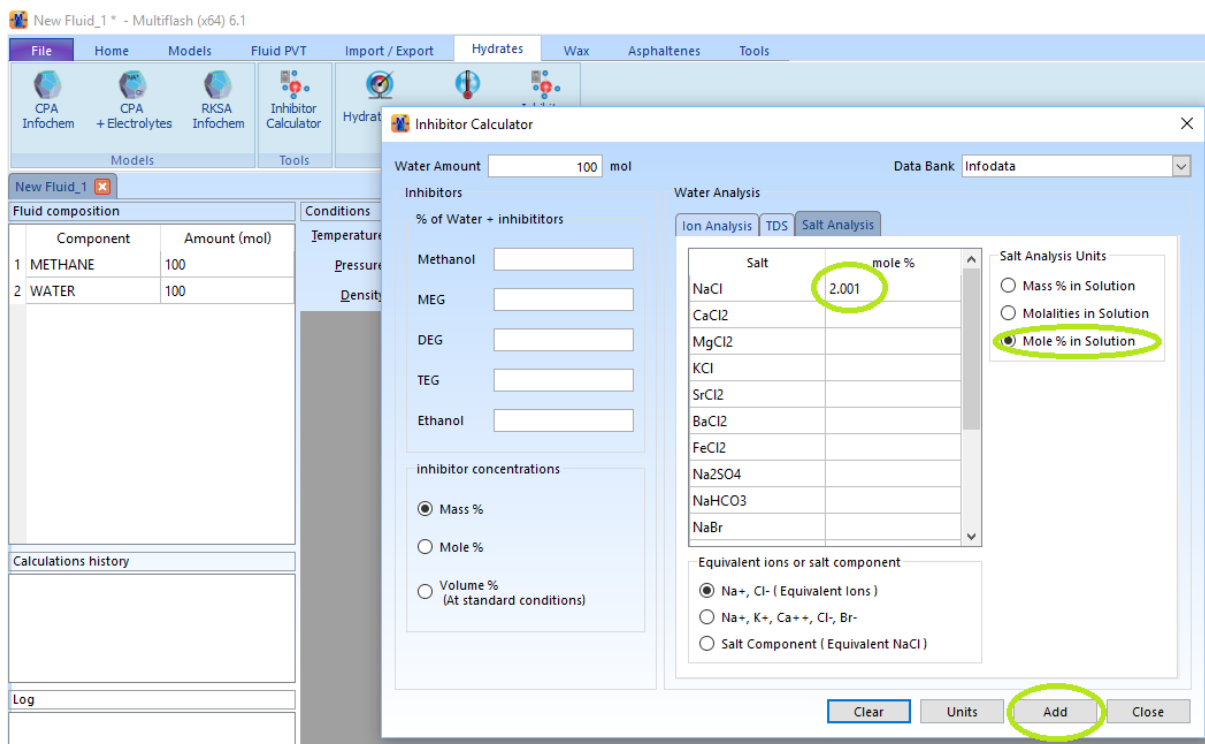
VI. Definir o modelo. No nosso caso utilizaremos o *CPA + Electrolytes*



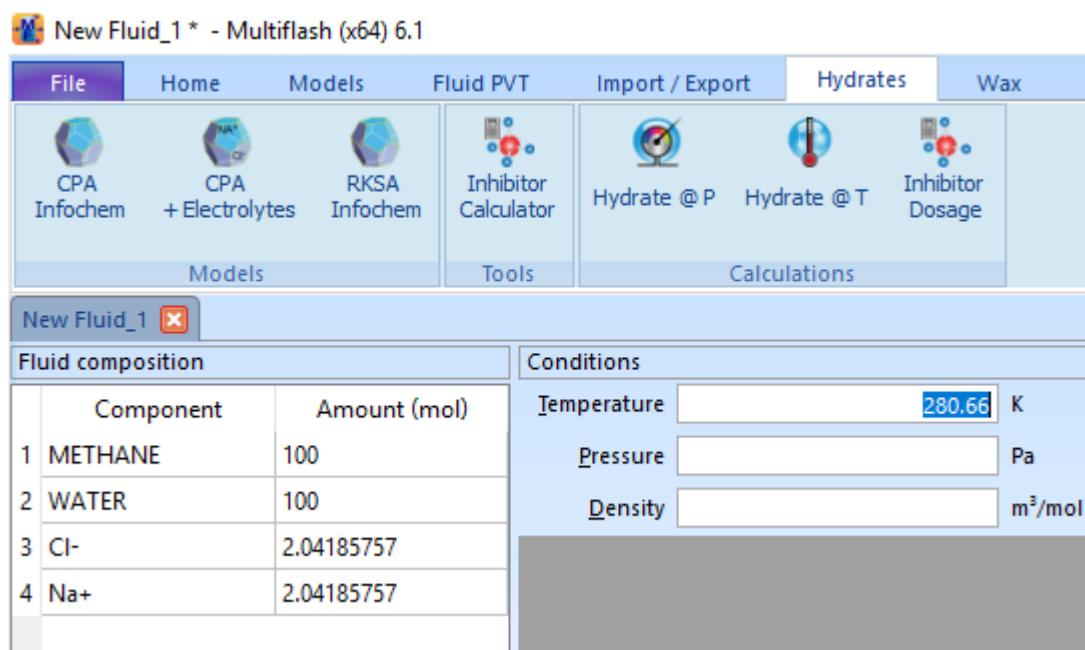
VII. Clicar em *Inhibitor Calculator*



VIII. Colocar os dados do *Inibidor*, definir *Salt Analysis Units* – no nosso caso estávamos trabalhando com mol – e clicar em *Add*



IX. Colocar a temperatura



X. Clicar em *Hydrate @ T*

New Fluid_1 * - Multiflash (x64) 6.1

The screenshot shows the Multiflash software interface with the 'Hydrates' tab selected. The 'Hydrate @ T' button is highlighted with a green circle. The interface includes a menu bar (File, Home, Models, Fluid PVT, Import / Export, Hydrates, Wax) and a toolbar with icons for CPA Infochem, CPA + Electrolytes, RKSA Infochem, Inhibitor Calculator, Hydrate @ P, Hydrate @ T, and Inhibitor Dosage. Below the toolbar, the 'Fluid composition' table is visible, and the 'Conditions' section shows the temperature set to 280.66 K.

Component	Amount (mol)
1 METHANE	100
2 WATER	100
3 Cl-	2.04185757
4 Na+	2.04185757

Conditions:

- Temperature: 280.66 K
- Pressure: Pa
- Density: m³/mol

XI. Analisar os dados e copiar o valor da *Pressure*

The screenshot shows the Multiflash software interface with the 'Hydrates' tab selected. The 'Hydrate @ T' button is highlighted with a green circle. The interface includes a menu bar (File, Home, Models, Fluid PVT, Import / Export, Hydrates, Wax, Asphaltenes, Tools) and a toolbar with icons for CPA Infochem, CPA + Electrolytes, RKSA Infochem, Inhibitor Calculator, Hydrate @ P, Hydrate @ T, and Inhibitor Dosage. Below the toolbar, the 'Fluid composition' table is visible, and the 'Conditions' section shows the temperature set to 280.66 K.

Component	Amount (mol)
1 METHANE	100
2 WATER	100
3 Cl-	2.04185757
4 Na+	2.04185757

Conditions:

- Temperature: 280.66 K
- Pressure: Pa
- Density: m³/mol

Summary:

- Temperature: **280.660 K**
- Pressure: **7437405 Pa**
- Number of Phases: **3**
- Solution Stability: **Stable**

Phase Compositions:

Component	OVERALL (mol fraction)	WATER (mol fraction)	GAS (mol fraction)	HYDRATE1 (mol fraction)
1 METHANE	0.489995	0.001486977505	0.9998153707	0.1442274487
2 WATER	0.489995	0.9593295134	0.0001846293202	0.8557725513
3 Cl-	0.010005	0.01959175456	0	0
4 Na+	0.010005	0.01959175456	0	0
Total	1	0.5106740169	0.4893259831	0

Phase Properties:

	OVERALL	WATER	GAS	HYDRATE1
Mw	17.27296721	18.45135915	16.04316507	17.73072562
Z (Fugacity Model)	0.4468180309	0.0574364473	0.8531873307	0.07200212596
Density/Vol (m ³ /mol)	0.0001400124207	1.767058709e-05	0.0002676917137	1.933277526e-05
H (J/mol)	-23071.67492	-43201.06259	-2064.093858	-46515.53237
S (J/mol/K)	-80.63144829	-117.8445415	-41.79484352	-138.3011547
G (J/mol)	-111.6536442	-10136.81366	0.666.046074	-7600.020203