

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

ELISEU RAMOS DA SILVA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE
FORMAÇÃO DE HIDRATOS PARA SISTEMAS CONTENDO GASES
ÁCIDOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2018

ELISEU RAMOS DA SILVA

**MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE
FORMAÇÃO DE HIDRATOS PARA SISTEMAS CONTENDO GASES
ÁCIDOS**

Monografia de Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Moisés Alves Marcelino Neto, Dr.

Coorientador: Thales Henrique Sirino.

CURITIBA

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos o Projeto de Pesquisa “Modelagem Termodinâmica Do Equilíbrio De Formação De Hidratos Para Sistemas Contendo Gases Ácidos”, realizada pelo aluno Eliseu Ramos da Silva, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

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

Prof. Dr. Eduardo Matos Germer
DAMEC, UTFPR
Avaliador

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

Curitiba, 25 de junho de 2018.

RESUMO

RAMOS DA SILVA, Eliseu. MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS PARA SISTEMAS CONTENDO GASES ÁCIDOS. 86 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba 2018.

Neste trabalho, o modelo de van der Waals e Platteeuw (vdW-P) foi utilizado em conjunto com a equação de estado Cubic Plus Association (CPA) para cálculos de equilíbrio de hidratos, com enfoque em sistemas contendo gases ácidos. Um sistema gasoso é considerado como um “gás ácido” quando apresenta quantidades significativas de H_2S e/ou CO_2 . Foi utilizado um programa computacional desenvolvido em Fortran no mestrado de Sirino (2017). A metodologia foi aplicada para sistemas simples, de gases puros, e sistemas multicomponentes (binários e ternários), inclusive com adição de inibidores termodinâmicos como alcoóis e glicóis envolvendo CH_4 , C_3H_8 , CO_2 , H_2S e N_2 . As frações molares dos componentes em todas as fases foram obtidas, utilizando-se um algoritmo flash em desenvolvimento no NUEM (Núcleo de Escoamento Multifásico – UTFPR), para melhorar a precisão dos cálculos. Além disso, como simplificação, os parâmetros de interação binária da CPA foram regredidos como função linear da temperatura. O potencial de Kihara foi utilizado na modelagem da fase hidrato de vdW-P, sendo otimizado para obtenção de um ajuste mais próximo aos dados retirados da literatura disponível. Os resultados obtidos com as otimizações dos parâmetros apresentaram faixas de erros sensivelmente menores em uma comparação realizada com o software CSMGem, principalmente para pressões elevadas. Os resultados apresentaram uma boa consistência com os dados experimentais retirados da literatura.

Palavras-chave: cálculo flash, equilíbrio termodinâmico, gases ácidos, CPA.

ABSTRACT

RAMOS DA SILVA, Eliseu. THERMODYNAMIC MODELING OF THE EQUILIBRIUM OF CLATHRATE HYDRATES FOR SYSTEMS CONTAINING SOUR GASES. 86 f. Course Completion Work – Academic Department of Mechanical Engineering, Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2018.

In this study, the van der Waals and Platteeuw model was coupled with Cubic Plus Association (CPA) equation of state (EoS) for equilibrium calculations in systems with clathrate hydrates, focusing on systems containing sour gases. A gaseous system is considered as and “sour gas” when it contains a significant amounts of H₂S and/or CO₂. A computer program developed in Fortran by Sirino (2017) was used. The methodology has been applied to simple (pure gases) and complex (binary and ternary) multicomponent systems. including with the addition of thermodynamic hydrate inhibitors as alcohols and glycols involving CH₄, C₃H₈, CO₂, H₂S and N₂. The mole fraction of components in all phases were obtained using a flash algorithm that has been developed in NUEM (Núcleo de Escoamento Multifásico – UTFPR), to improve the calculations accuracy. Furthermore, as a simplification, the CPA binary interaction coefficients were regressed as a linear function of temperature. The Kihara potential was chosen in the vdW-P hydrate phase modeling, being optimized to obtain a closer adjustment to the data taken from the available literature. The results obtained with the parameters optimization presented a significantly lower error ranges in a comparison with the CSMGem software, mainly for high pressures. The results presented good consistency with the experimental data taken from the literature.

Key words: flash calculation, thermodynamic equilibrium, sour gases, CPA

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - estruturas sl (a) e sll (b).....	12
Figura 2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação.....	14
Figura 3 - Curva de equilíbrio de hidratos (linhas tracejadas) em função da temperatura e pressão variando a quantidade de metanol no sistema.....	15
Figura 4 – Terminologia de frações de sítios não associados (X _{Ai}).....	32
Figura 5 - Fluxograma contendo o algoritmo desenvolvido por Sirino (2017)	38
Figura 6 - Solubilidade do dióxido de carbono em água.	50
Figura 7 – Solubilidade do dióxido de carbono em MEG.	50
Figura 8 – Solubilidade do dióxido de carbono em metanol.....	51
Figura 9 – Solubilidade do dióxido de carbono em etanol.....	51
Figura 10 – ELV metanol e água.....	53
Figura 11 - ELV Etanol e água.	53
Figura 12– ELV MEG e água.	54
Figura 13 – Hidratos de dióxido de carbono. Regiões de Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L _{H2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L _{H2O} -L _V -H). .	56
Figura 14 - Hidratos de sulfeto de hidrogênio. Regiões de Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L _{H2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L _{H2O} -L _V -H). .	56
Figura 15 -- Equilíbrio líquido-líquido-hidrato L _{H2O} -L _V -H para hidratos de dióxido de carbono.	59
Figura 16 - Equilíbrio líquido-líquido-hidrato (L _{H2O} -L _V -H) para hidratos de sulfeto de hidrogênio.....	60
Figura 17 -- Hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L _{H2O} -H-V).....	62
Figura 18 – Hidratos de dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L _{H2O} -H-V).....	63

Figura 19 – Hidratos de mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).....	66
Figura 20 – Hidratos de uma mistura gasosa de metano e dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	67
Figura 21 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	69
Figura 22 - Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	70
Figura 23 – Hidratos de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros no estado de referência entre o hidrato vazio e a água líquida	37
Tabela 2 - Parâmetros da CPA para fluidos puros	41
Tabela 3 - Parâmetros de associação cruzada entre gases e outros componentes	41
Tabela 4 - Parâmetros de interação binária ajustados (kij)	48
Tabela 5 - Parâmetros de Kihara ajustados	55
Tabela 6 - Desvios médios absolutos para o equilíbrio Líquido-Hidrato-Vapor (L_{H_2O} -H-V).	57
Tabela 7 - Desvios médios absolutos para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V).	57
Tabela 8 – Desvios médios absolutos para hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol e MEG.	63
Tabela 10 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e propano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	68
Tabela 11 – Condições de formação de hidrato para uma mistura de metano, dióxido de carbono e propano na presença de metanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).	71
Tabela 12 – Condições de formação de hidrato para uma mistura de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na presença de metanol	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

CPA	Cubic-Plus-Association
MEG	Etileno glicol
SRK	Soave-Riedlich-Kwong
NUEM	Núcleo de Escoamento Multifásico
vdW-P	van der Waals e Platteeuw
PPR78	Predictive 1978, Peng-Robinson EOS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Contexto do Tema	12
1.2	Caracterização do Problema	13
1.3	Objetivos	16
1.4	Justificativa	16
2	Fundamentação Teórica	17
2.1	Revisão Bibliográfica	17
2.1.1	Modelagem de hidratos	17
2.1.2	Hidratos de gases ácidos	19
2.2	Equilíbrio termodinâmico	20
2.3	Coeficientes de fugacidade e atividade	22
2.4	Cálculo do equilíbrio termodinâmico	24
2.5	Equações de Estado	26
2.5.1	SRK	27
2.5.2	CPA	29
2.6	Van der Waals e Platteuw	33
2.6.1	Aplicação de Van der Waals e Platteeuw no cálculo do potencial químico da água	34
3	METODOLOGIA	38
3.1	Algoritmo de cálculo flash desenvolvido por Sirino (2017)	38
3.2	Estimativa dos parâmetros do modelo	43
4	RESULTADOS	46
4.1	CALCULO FLASH BIFÁSICO	46
4.2	HIDRATOS DE GASES PUROS	55
4.2.1	Equilíbrio líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} - L_V -H)	58
4.2.2	Hidratos de dióxido de carbono na presença de inibidores	61
4.3	HIDRATOS DE MISTURAS GASOSAS	64
4.3.1	Hidratos de misturas gasosas binárias	65
4.3.2	Hidratos de misturas gasosas ternárias	68
4.4	ANÁLISE DOS RESULTADOS	72
5	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema

Ao observar os desafios enfrentados pela indústria do petróleo e gás, mais particularmente no campo de pesquisa de garantia de escoamento, a formação de hidratos durante os processos que envolvem a exploração de uma reserva de petróleo ou gás natural é um dos problemas mais graves e recorrentes. A presença de água e hidrocarbonetos juntamente às condições de alta pressão e baixa temperatura que as linhas de produção estão sujeitas, leva a condições favoráveis à formação de hidratos.

Hidratos são estruturas cristalinas formadas por “células” de moléculas de água que podem ocluir pequenas moléculas de gás, como alguns hidrocarbonetos leves e gases ácidos. Existem três estruturas conhecidas de hidratos, porém só duas são encontradas na natureza (portanto, de interesse para a indústria de óleo e gás), estas descobertas graças ao trabalho com difração de raios X de von Stackelberg e Jahns (1954) e outros colaboradores.

A estrutura sl, mostrada na figura 1 (a esquerda) é composta por 46 moléculas de água, com duas cavidades menores que contém doze faces pentagonais (chamada de 5^{12}) e seis cavidades maiores com catorze faces, sendo doze pentagonais e duas hexagonais (chamada de $5^{12}6^2$). Essa estrutura consegue ocluir moléculas de gás muito pequenas, como metano, etano e dióxido de carbono (Sloan e Koh, 2008).

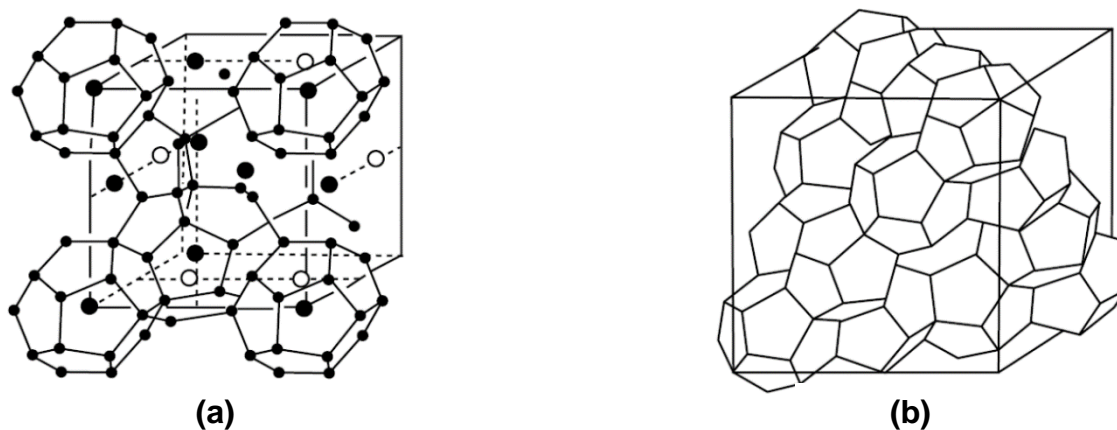


Figura 1 - estruturas sl (a) e sII (b)

Fonte: Sloan e Koh, 2008

A estrutura sII, mostrada também na figura 1 (a direita) é formada por dezesseis cavidades menores que contém doze faces pentagonais (5^{12}) e oito cavidades maiores com catorze faces, doze pentagonais e quatro hexagonais (chamada de $5^{12}6^4$). A estrutura II comporta moléculas de gás mais complexas, como propano e isobutano, e também pode se formar na presença da mistura de gases leves, que se isolados dariam origem à estrutura SI (Sloan e Koh, 2008).

O estudo dessas estruturas é muito importante para a modelagem da fase hidrato, pois as estruturas SI e SII possuem propriedades distintas, inclusive no que se refere ao equilíbrio, por isso é vital que a modelagem preveja com precisão qual estrutura será formada dada a composição do sistema.

1.2 Caracterização do Problema

A formação dos hidratos não é um fenômeno desejado, pois se aglomerados em forma de plugues (mostrado na figura 1), levam à interrupção do escoamento de fluidos do reservatório através do bloqueio da seção tubular, acarretando em sérios riscos de segurança e levando a uma parada obrigatória da produção. Além disso, a remoção do plugue é um processo perigoso e complexo. O principal desafio, então, torna-se a adoção de medidas preventivas que visem a não formação dos plugues de hidratos nas linhas de produção.



Figura 2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação.

Fonte: (Site da *Gas Hydrate LLC*.)

Devido ao ritmo acelerado de consumo de petróleo e gás, as reservas mais ricas em hidrocarbonetos estão se tornando mais escassas, e isso tem gerado a necessidade de exploração de campos que contenham porções significativas de contaminantes. Estima-se que das reservas de gás natural ainda não exploradas, 40% contém gases ácidos, o que tem chamado a atenção da indústria, já que em sua maioria apresentam quantidades significativas de gás carbônico e sulfeto de hidrogênio (Sun et al., 2005).

As dificuldades encontradas pela indústria se devem principalmente ao fato de que os gases ácidos, como é o caso do sulfeto de hidrogênio, formam hidratos a pressões relativamente baixas e temperaturas mais altas do que os outros tipos de hidrato (Chapoy et al., 2014). Além disso, sabe-se que tais componentes tem um efeito significativo na formação de hidratos de misturas de gases.

Entretanto, existem poucos estudos e dados experimentais sobre os efeitos dos gases ácidos, principalmente do H_2S , devido a sua alta corrosividade e toxicidade, o que caracteriza um grande desafio para a pesquisa nessa área.

De fato, a solução mais viável economicamente (e de grande interesse para a indústria) é o estudo dos fenômenos de formação de hidratos, para que se tome medidas preventivas, visando conviver “pacificamente” ou até mesmo evitar a

formação dos mesmos através de inibidores químicos e termodinâmicos, como os alcoóis, glicóis e sais. Para isso, é necessário identificar as áreas da produção que apresentam iminência de formação, de acordo com a composição do reservatório (já conhecida através da prospecção), e as condições de temperatura e pressão ao longo da linha de produção.

Uma maneira de identificar se uma linha de produção irá formar hidratos é através da modelagem termodinâmica, que prevê as fases presentes no sistema (dados pressão, temperatura e composição), sendo possível identificar se o ponto analisado está contido na região de formação de hidrato, delimitada pela curva de equilíbrio de hidrato (mostrada na figura 3) levantada através dos pontos obtidos na modelagem.

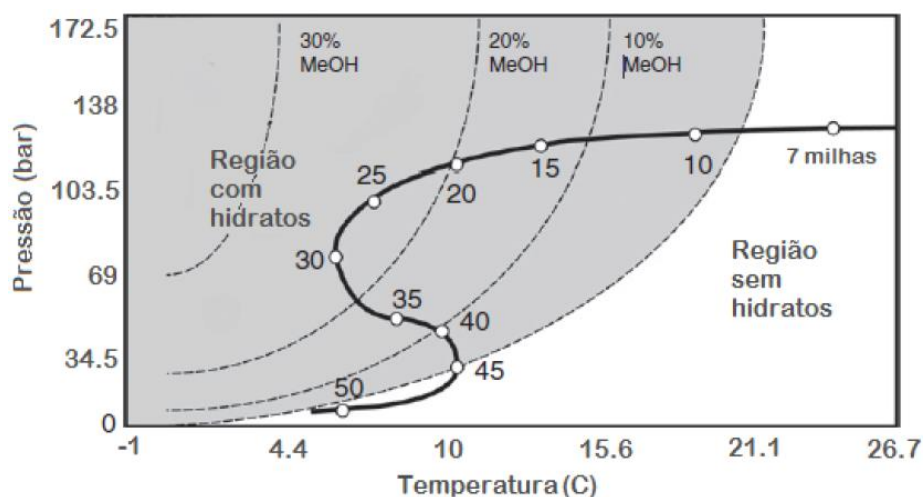


Figura 3 - Curva de equilíbrio de hidratos (linhas tracejadas) em função da temperatura e pressão variando a quantidade de metanol no sistema

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

Na figura 3, um diagrama P-T, apresenta um caminho usual, percorrido em uma linha de produção de petróleo (linha cheia), com indicação dos comprimentos da tubulação (em milhas), apresentando o deslocamento da região de formação de hidrato (através das linhas tracejadas) com a variação da quantidade relativa de inibidor (neste caso, o metanol).

1.3 Objetivos

Nesse presente trabalho, será realizado um estudo sobre os gases ácidos formadores de hidrato, o CO_2 e o H_2S . Tais gases, quando em concentrações significativas, trazem problemas na modelagem de hidratos, como pode ser observado no programa CSMGem, por exemplo.

O trabalho visa abordar a modelagem termodinâmica de hidratos na presença de gases ácidos. Para isso, a equação de estado CPA foi acoplada ao modelo de van der Waals e Platteeuw para prever as condições de formação de hidratos na presença de tais gases.

O programa computacional implementado em rotina Fortran, desenvolvido durante o mestrado de Sirino (2017) foi estendido para gases ácidos no presente trabalho de conclusão de curso. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura e com o software CSMGem.

1.4 Justificativa

É de vital importância o desenvolvimento de modelos termodinâmicos capazes de prever a temperatura e pressão de formação de hidratos para sistemas que contém gases ácidos.

Isso se deve ao fato de que esses gases possuem algumas características particulares, destacando-se a capacidade de realizar associação cruzada com as moléculas de solvente. Essa capacidade faz com que a solubilidade apresentada por esses gases nos solventes seja elevada se comparada aos hidrocarbonetos, como metano, etano e propano, por exemplo, alterando deste modo também a atividade da água, o que dificulta uma modelagem que apresente boa concordância com os dados experimentais. Por este motivo, é importante utilizar uma equação de estado que leve em consideração as associações realizadas por esses gases ácidos, como é o caso da CPA (Cubic-Plus-Association).

É importante destacar que este trabalho envolve uma vasta gama de conceitos da Engenharia Química, introduzidos através das modelagens propostas e equações utilizadas, sendo assim um projeto multidisciplinar.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura baseada em artigos sobre modelagem de hidratos. Além disso, serão apresentados os conceitos básicos para a concepção deste projeto de pesquisa.

2.1 Revisão Bibliográfica

Esta seção tem por objetivo realizar uma introdução aos trabalhos que modelaram o equilíbrio de fases envolvendo hidratos e trabalhos com foco em gases ácidos.

2.1.1 Modelagem de hidratos

Rossi (1990) desenvolveu um algoritmo computacional para prever condições de formação de hidratos, baseado no modelo de van der Waals e Platteeuw. Este modelo leva em conta as interações entre as moléculas de água que formam o retículo cristalino e as moléculas de gás. Para descrever essas interações utilizou-se o potencial de Kihara em conjunto com as contribuições propostas por Parrish e Prausnitz, John et al. e Jan Munk et al. Através da utilização da termodinâmica estatística foi possível obter a fração de ocupação do retículo cristalino em função da temperatura e pressão do sistema. A partir dessa relação gerou-se os diagramas de fases que mostram a região de formação de hidratos para o gás metano puro e para uma mistura com sete componentes. Finalmente, uma comparação entre a modelagem realizada e os dados experimentais foi realizada.

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

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

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

Ma e Chen (2013) programaram um algoritmo para calcular o equilíbrio de fases vapor-líquido-líquido-hidrato contendo tetrahydrofurano utilizando as equações de Rachford-Rice, o modelo Chen-Guo para hidratos (similar ao modelo de van der Waals Platteuw) e a equação de estado CPA para o sistema contendo tetrahydrofurano. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais, destacando-se a rápida convergência que esse modelo atingiu.

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

Sirino (2017) desenvolveu e implementou um algoritmo robusto de cálculo flash para prever 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.

2.1.2 Hidratos de gases ácidos

Sun et al. (2005) introduziram dois conceitos, a composição real e aparente, através da consideração da dissolução do gás na água e da reação hidrolítica de equilíbrio existente na fase aquosa, com o objetivo de melhorar a capacidade de predição das condições de formação de hidratos para sistemas contendo gases ácidos. Um método para calcular a fugacidade do componente na fase aquosa foi desenvolvido através da introdução do termo de contribuição eletrostático de Debye-Huckel. O método desenvolvido em conjunto com o modelo de Chen-Guo obteve sucesso na predição de propriedades termodinâmicas de hidratos para dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, para gases puros e misturas binárias e ternárias de gases ácidos em sistemas aquosos, obtendo uma precisão superior ao modelo original de Chen-Guo e o software CSMHYD.

Kakitani (2014) realizou medidas experimentais de equilíbrio de fases de hidratos utilizando metano puro e mistura de metano e dióxido de carbono em bancadas distintas, com ou sem a presença de inibidores, e variando-se as pressões e temperaturas semelhantes ao que é encontrado em poços de petróleo reais. Para a predição das condições de formação de hidratos foi desenvolvido um modelo termodinâmico baseado na teoria de van der Waals e Platteeuw. O modelo foi

baseado na igualdade dos potenciais químicos de todas as espécies e em todas as fases (água líquida, hidrato e vapor). Para os cálculos de equilíbrio de fase do hidrocarboneto foi utilizada a equação de estado SRK. Para validar o método numérico os valores obtidos foram comparados com os dados experimentais.

Chapoy et al. (2014) realizaram a medição de pontos de dissociação de hidratos para sistemas binários contendo sulfeto de hidrogênio e metano e para um sistema ternário contendo dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e metano. Foi realizada uma modelagem termodinâmica utilizando o modelo vdW-P e a equação de estado CPA em conjunto com o método PPR78 (predictive 1978, Peng-Robinson EOS) para sistemas contendo compostos associativos como água, álcoois, glicóis e sulfeto de hidrogênio. O modelo foi aplicado com sucesso na predição de equilíbrio de fases de hidratos.

Li et al. (2016) desenvolveram um modelo termodinâmico usando a CPA combinada com o modelo de vdW-P para aplicação na predição de equilíbrio de fases de hidratos de gases ácidos na presença de CO_2 e H_2S . O trabalho teve um foco no desenvolvimento de uma melhoria na CPA com uma nova correlação para o parâmetro de energia e um parâmetro de interação binária dependente da temperatura. Para verificar a validade do modelo modificado, foi realizado uma comparação entre as pressões de dissociação preditas através dos modelos CPA-vdWP e iCPA-vdWP e os dados experimentais disponíveis na literatura. Foi utilizado um sistema rico em metano, por ser o componente mais comum em misturas de gases hidrocarbonetos.

2.2 Equilíbrio termodinâmico

O equilíbrio é um dos princípios mais importantes em estudos envolvendo termodinâmica. Pode-se defini-lo como um estado livre de perturbações, sem transferência de massa e energia nas fronteiras do sistema, o que não implica na ausência de troca mássica na interface entre as diferentes fases (que estão dentro do sistema). Contudo, essas interações podem ser desprezadas, já que a taxa média da transferência mássica entre as fases é aproximadamente a mesma, e a quantidade global de fases pode ser considerada constante (Sirino, 2017).

O equilíbrio termodinâmico em sistemas multifásicos é caracterizado pela uniformidade de temperatura, pressão e potencial químico para todos os componentes em cada uma das fases coexistentes. O equilíbrio químico pode ser avaliado em um sistema composto por n componentes distribuído em três fases distintas (α, β, γ) através da equação (1):

$$\mu_i^\alpha(P, T, w_1, w_2, \dots, w_n) = \mu_i^\beta(P, T, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^\gamma(P, T, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (1)$$

Sendo μ o potencial químico, P a pressão e T a temperatura. As frações molares w_i , x_i e y_i dizem respeito a cada componente i para cada fase (α, β, γ), respectivamente.

Em alguns casos, não é recomendável utilizar o conceito de potencial químico, devido ao fato desta propriedade ser definida em função da energia interna e entalpia (grandezas que não possuem valores absolutos), além do fato de que para uma mistura de gases, o potencial químico tende a um valor infinito quando a pressão ou a composição de um componente tende a zero.

Para contornar tais inconvenientes, Lewis propôs uma nova função, a fugacidade, análoga a pressão (possuindo as mesmas dimensões) e que pode ser medida fisicamente. A relação entre a fugacidade e o potencial químico pode ser observada através da equação (2):

$$\mu_i^\alpha = \vartheta_i(T^\alpha) + RT^\alpha \ln(f_i^\alpha) \quad (2)$$

Em que $\vartheta_i(T^\alpha)$ é uma função própria de cada substância e f_i^α é a fugacidade do componente i na fase α .

A fugacidade para um sistema com i componentes em equilíbrio líquido/vapor é definida através das equações (3a) e (3b):

$$f_i^v = y_i \varphi_i P \quad (3a)$$

$$f_i^l = x_i \varphi_i P \quad (3b)$$

Em que y_i e x_i representam a fração de vapor e de líquido, respectivamente, de cada componente presente do sistema, φ_i o coeficiente de fugacidade de cada componente e P a pressão total do sistema. Para esse sistema, as fugacidades das duas fases presentes para cada componente devem ser obrigatoriamente iguais, sendo, portanto, uma maneira de verificar se o sistema está no equilíbrio.

2.3 Coeficientes de fugacidade e atividade

A fugacidade é uma medida relacionada a variação do potencial químico com a pressão. Para um gás ideal puro, a fugacidade e a pressão assumem o mesmo valor. Para uma mistura de gases, introduz-se o conceito de pressão parcial do gás na mistura, e utilizando esses conceitos, pode-se definir o coeficiente de fugacidade como uma relação entre a fugacidade de uma mistura real e a fugacidade da mesma mistura, porém com comportamento ideal, a mesma T e P, como mostra a equação (4):

$$\varphi_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{x_i^\alpha P} \quad (4)$$

Sendo f_i^α a fugacidade e o termo $x_i^\alpha P$ a pressão parcial do componente i na fase α . Quando o coeficiente assume o valor 1, tem-se a idealidade do sistema. Sabe-se que no equilíbrio de fases, a fugacidade de cada componente deve ser igual para todas as fases, com isso tem-se:

$$\varphi_i^\alpha x_i^\alpha P = \varphi_i^\beta x_i^\beta P \quad (5)$$

Ou de forma análoga,

$$K_i^{\alpha\beta} = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\varphi_i^\beta}{\varphi_i^\alpha} \quad (6)$$

A equação acima demonstra a igualdade entre a razão das frações molares nas fases α e β e a razão entre os coeficientes de fugacidade nestas fases. Esta razão é chamada de constante de equilíbrio entre as fases, sendo representada pelo símbolo $K_i^{\alpha\beta}$. Como pode ser observado, através dos valores dos coeficientes de fugacidade, é possível calcular as composições de cada fase.

Vale ainda reforçar que as variações na fugacidade de uma substância estão diretamente ligadas a variações no potencial químico, como pode ser visto na equação (7):

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = RT \ln \left(\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} \right) \quad (7)$$

Pode-se rearranjar a equação acima da seguinte forma:

$$\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} = \exp\left(\frac{\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta}{RT}\right) \quad (8)$$

Ao introduzir-se um terceiro potencial químico, este referente a um estado de referência, μ_i^r , obrigatoriamente presente no equilíbrio, tem-se:

$$\frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} = \exp\left[\frac{(\mu_i^\alpha - \mu_i^r) - (\mu_i^\beta - \mu_i^r)}{RT}\right] = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i^{\alpha-r} - \Delta\mu_i^{\beta-r}}{RT}\right) \quad (9)$$

Sendo $\Delta\mu_i^{\alpha-0}$ e $\Delta\mu_i^{\beta-0}$ as variações do potencial químico nas fases α e β em relação ao estado de referência. Introduzir este estado de equilíbrio é essencial para a descrição do potencial químico da água na fase hidrato.

Uma grandeza bastante utilizada em sistemas multifásicos é a atividade, a_i^α , de uma substância. Ela pode ser definida como:

$$a_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{f_i} \quad (10)$$

Nesta equação, f_i representa a fugacidade da substância i em um estado puro, à mesma pressão e temperatura que se encontra na fase α . Substituindo a equação (4) para as fugacidades presentes na equação (10), pode-se escrever a atividade em função dos coeficientes de fugacidade:

$$a_i^\alpha = \frac{x_i^\alpha \varphi_i^\alpha}{\varphi_i} \quad (11)$$

Aplicando a definição da atividade demonstrada através da equação (10), na definição da fugacidade presente na equação (2), tem-se as seguintes relações:

$$\mu_i^\alpha = \vartheta_i(T) + RT \ln(f_i a_i^\alpha) \quad (12a)$$

e

$$\mu_i = \vartheta_i(T) + RT \ln(f_i) \quad (12b)$$

Relacionando as equações (12a) e (12b) tem-se:

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln(a_i^\alpha) \quad (12c)$$

A equação anterior também pode ser escrita em termos dos coeficientes de fugacidade, como mostrado na equação (12d):

$$\Delta\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha - \mu_i = RT \ln\left(\frac{x_i^\alpha \varphi_i^\alpha}{\varphi_i}\right) \quad (12d)$$

2.4 Cálculo do equilíbrio termodinâmico

O cálculo *flash* permite determinar o estado de um sistema a partir das suas condições (pressão, temperatura, composição). Através desse cálculo pode-se determinar a distribuição dos componentes em cada fase presente no sistema, ou seja, determinar a composição global de cada fase e as quantidades destas fases no sistema.

O cálculo *flash* de um sistema permite a modelagem do mesmo em termos de distribuição de quaisquer números de fases para qualquer quantidade de componentes desejada, dadas as condições de tal sistema (pressão, temperatura e composição).

Em termos gerais, um cálculo *flash* é puramente o cálculo de equilíbrio termodinâmico de um sistema. Para tal, existem três condições primárias a serem satisfeitas:

1. Igualdade de temperaturas entre todas as fases (equilíbrio térmico);
2. Igualdade de pressão entre todas as fases (equilíbrio mecânico);
3. Igualdade de fugacidade entre todas as fases de um mesmo componente (equilíbrio químico).

Ainda, é necessário assumir que uma mistura possuindo C componentes, especificados pelas quantidades molares (N_i) se divide em um número F de fases (que podem não estar todos presentes no equilíbrio), sendo os coeficientes de fugacidade conhecidos e considerados independentes da composição.

O objetivo do cálculo *flash* é determinar a composição global de cada fase e as quantidades destas fases no sistema. Para isso é necessário realizar um balanço de massa do sistema, aqui mostrado em base molar na equação (13):

$$\sum_{j=1}^F \alpha_j x_{ij} = z_i, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (13)$$

Sendo α_j a quantidade molar normalizada da fase j (também chamada de fração molar de fase), x_{ij} a fração molar do componente i na fase j e z_i a composição global de cada componente i . Ballard (2004) utiliza uma fase de referência, representada pelo subscrito r , que sempre estará presente no equilíbrio. Com isso, pode-se reescrever a equação (13) como:

$$\alpha_r x_{ir} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^F \alpha_j x_{ij} = z_i, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (14)$$

Explicitando x_{ir} do lado direito da equação, obtém-se uma razão entre as frações molares do componente i em qualquer fase e na fase de referência r , como mostra a equação a seguir:

$$\left(\alpha_r + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^F \alpha_j \frac{x_{ij}}{x_{ir}} \right) x_{ir} = z_i, \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (15)$$

Contudo, a equação (14) só será válida mediante a aplicação de duas restrições:

$$\alpha_r = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq r}}^F \alpha_j \quad (16a)$$

$$\sum_{i=1}^C x_{ij} = 1, \quad j = 1, 2, \dots, F \quad (16b)$$

Dessa forma, aplicando as restrições (16a) e (16b) à equação (15), existe a garantia da conservação da massa no sistema.

Também é necessário definir uma variável que informe as quantidades relativas entre as fases, na forma de uma razão. Considerando todas as condições de equilíbrio citadas, a seguinte equação deve ser válida para todas as fases presentes no equilíbrio:

$$\frac{f_{ir}}{f_{ij}} = \frac{x_{ir} \phi_{ir}^P}{x_{ij} \phi_{ij}^P} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, C, j = 1, 2, \dots, F \quad (17)$$

Sendo que φ_{ij} corresponde ao coeficiente de fugacidade do componente i na fase j . Essa equação impõe a condição de que as fugacidades entre as F fases do sistema devem ser iguais para cada componente presente.

A fim de definir uma variável que relacione todas as fases do sistema entre si, pode-se reescrever a equação (17) como:

$$K_{ij} = \frac{\varphi_{ir}}{\varphi_{ij}} = \frac{x_{ij}}{x_{ir}}, \quad i = 1, 2, \dots, C, j = 1, 2, \dots, F \quad (18)$$

Em que K_{ij} pode ser definido como a razão entre os coeficientes de fugacidade do componente i entre a fase de referência e as demais. Entretanto, para fases não presentes no equilíbrio, a equação (18) não é válida, o que implica na necessidade do conhecimento de todas as fases que compõe o sistema a priori.

2.5 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.

A nível de graduação, particularmente no campo da termodinâmica aplicada a Engenharia Mecânica, estuda-se uma equação do gás ideal, suficiente para as aplicações estudadas a esse nível. Porém, para aplicações mais sofisticadas é necessário sair da idealidade, considerando, por exemplo, a compressibilidade do sistema, representado pelo fator Z . Dentro desse campo, existe uma gama vasta de equações de estado, sendo que cada uma possui suas particularidades, vantagens e desvantagens. Para este presente trabalho, é de interesse o estudo de duas equações em particular, a SRK (Soave-Redlich-Kwong) e a CPA (Cubic-plus-association).

2.5.1 SRK

Na década de 1970, Soave (1972) propôs uma modificação na equação de estado Redlich-Kwong (RK), introduzindo o conceito de fator acêntrico (Pitzer, 1995) no parâmetro atrativo “a” da equação de RK. Sendo a primeira vez que o termo atrativo foi expresso não somente em função da temperatura, mas também em função do formato (esfericidade) das moléculas. Vale ressaltar que o fator acêntrico elaborado por Pitzer pode ser visto como uma medida da deformidade da molécula.

A SRK é mostrada na equação (19), explicitada através da pressão:

$$P = \frac{RT}{v - b} + \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (19)$$

Onde v é o volume molar. O covolume b e o Parâmetro atrativo $a(T)$ são dependentes da temperatura, da pressão e do ponto crítico do sistema, sendo calculados da seguinte maneira:

$$a(T) = 0,42748 \frac{RT_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (20)$$

Sendo

$$\alpha(T) = \left[1 + m_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (21)$$

$$m_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (22)$$

E,

$$b = 0,08664R \frac{T_c}{P_c} \quad (23)$$

O fator acêntrico (ω) que foi introduzido por Soave (1972) depende somente do componente.

Para a modelagem de sistemas potencialmente formadores de hidrato, é natural considerar que existe a mistura entre várias substâncias, e isso implica em considerar a contribuição de cada uma delas através de um somatório das frações molares de substâncias puras, indicadas pelo subscritos i e j nas equações abaixo. Com isso, tem-se a equação (24):

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (24)$$

E equação (25),

$$a(T) = \sum_{i,j} \sqrt{a_j a_i} x_i x_j (1 - k_{ij}) \quad (25)$$

Na equação que apresenta o valor de a , existe um termo k_{ij} que corresponde a interação binária entre os componentes i e j . No começo, houve uma certa resistência ao uso desse parâmetro, devido a inexistência de derivações analíticas baseadas em conceitos científicos que justificassem a existência do mesmo. Atualmente, é comum a utilização de fatores empíricos que ajustam as equações de estado aos dados experimentais para misturas, sendo assim, justifica-se a existência dos parâmetros de interação binária através de uma abordagem heurística (com a utilização dos mesmos, as equações de estado conseguem obter ajustes mais próximos aos dados experimentais).

Os k_{ij} devem ser ajustados, tomando como base resultados experimentais de ELV (Equilíbrio Líquido-vapor), levando a resultados melhores (diminuindo o erro associado a modelagem). Os parâmetros de interação binária utilizados neste trabalho foram estimados e a metodologia implementada encontra-se descrita em maiores detalhes na seção de estimativa de parâmetros.

Devido a necessidade de se explicitar o volume como uma função da pressão e temperatura, torna-se mais conveniente manipular a SRK para que esteja em função do fator de compressibilidade Z :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^3)Z - AB = 0 \quad (26)$$

Sendo,

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (27)$$

E,

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad (28)$$

Sendo Z, o fator que demonstra a não idealidade da equação de estado (29):

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (29)$$

Para uma dada temperatura e pressão, a equação (26) 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.

Com o valor do fator de compressibilidade calculado, é possível a obtenção do coeficiente de fugacidade através da SRK, equação (30)

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B}(A_i - B_i)\ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (30)$$

Sendo A_i e B_i :

$$A_i = \frac{2}{a}\sqrt{a_i} \left[\sum_j x_j \sqrt{a_j}(1 - k_{ij}) \right] \quad (31)$$

E,

$$B_i = \frac{b_i}{B} \quad (32)$$

2.5.2 CPA

A CPA (ou Cubic-Plus-Association) foi apresentada no trabalho de Kontogeorgis et al. (1996). O objetivo do desenvolvimento dessa nova equação de estado era melhorar a capacidade das equações de estado cúbicas na predição de sistemas contendo compostos polares e capazes de realizar ligações de hidrogênio, pois essas equações frequentemente não conseguem prever satisfatoriamente sistemas complexos contendo compostos associativos. O principal interesse era em compostos como álcoois e glicóis devido ao fato de serem amplamente utilizados pela indústria de óleo e gás como inibidores de hidratos.

Esta equação pode ser considerada uma extensão da SRK. De fato, as mesmas se diferem através do termo correspondente a parcela associativa da modelagem. Este termo é baseado na teoria da perturbação termodinâmica de primeira ordem de Wertheim, e é similar à apresentada na SAFT (Statistical Association Fluid Theory). No caso em que CPA é utilizada para compostos não associativos, a equação se reduz a SRK. A CPA expressa em termos da pressão P é mostrada abaixo na equação (33):

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m(v_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v_m} \left[1 + \frac{1}{v_m} \frac{\partial \ln(g)}{\partial \ln(1/v_m)} \right] \sum_i x_i \sum_{Ai} (1 - X_{Ai}) \quad (33)$$

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, leva 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.

De maneira similar a demonstrada na SRK, é possível calcular o coeficiente de fugacidade através da CPA, na equação (34):

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial A^{\text{SRK}}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} + \left(\frac{\partial A^{\text{associação}}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} - \ln(Z) \quad (34)$$

O termo correspondente a parcela da SRK, pode ser calculado da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial A^{\text{SRK}}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} = F_n + F_B B_i + F_D D_i \quad (35)$$

Sendo

$$F_n = -\ln\left(1 - \frac{B}{V}\right) \quad (36)$$

$$F_B = -ng_B \frac{D(T)}{T} f_B \quad (37)$$

$$g_B = \frac{1}{V - B} \quad (38)$$

$$f_B = -\frac{f + Vf_v}{B} \quad (39)$$

$$f_v = -\frac{1}{RV(V + B)} \quad (40)$$

$$D(T) = \sum_{i,j} n_i n_j a_{ij} \quad (41)$$

$$F_D = -\frac{\ln(1 + B/V)}{RTB} \quad (42)$$

Os parâmetros B_i e D_i são calculados pelas seguintes relações:

$$B_i = \frac{2 \sum_j n_j b_{ij} - B}{n} \quad (43)$$

$$D_i = 2 \sum_j n_j a_{ij} \quad (44)$$

As derivadas parciais de $\ln(g)$ e relação a n_i e B são dadas como:

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial B} B_i \quad (45)$$

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial B} = 0,475V \left(\frac{1}{V - 0,475B} \right)^2 \quad (46)$$

2.5.2.1 Modelos de associação

O principal termo na parte associativa da CPA são as frações de sítios não associados, X_{Ai} . 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.

Para o presente trabalho, foram considerados esquemas associativos da água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, metanol, etanol e MEG. Como

critério de escolha, uma comparação entre os dados experimentais foi feita, e o melhor resultado global da solubilidade foi determinante para a escolha do esquema associativo de cada componente. De acordo com a terminologia de Huang e Radosz (1990), neste trabalho foi adotado o esquema 4C (dois sítios doadores de prótons + dois sítios receptores de prótons) para água e MEG, o esquema 3C (dois sítios doadores de prótons + um sítio receptor de prótons) para o sulfeto de hidrogênio, e o esquema 2B (um sítio doador de prótons + um sítio receptor de prótons) para etanol e metanol. O dióxido de carbono foi modelado como um composto não auto-associativo, mas capaz de realizar associação cruzada com outros compostos associativos presentes no sistema (isto é, água, álcoois e glicóis). Esse tipo de interação é conhecido como solvatação. O dióxido de carbono foi modelado considerando a presença de dois sítios receptores de elétrons. Um exemplo da terminologia desenvolvida por Huang e Radosz (1990) pode ser visto na figura 4.

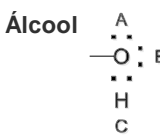
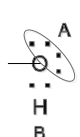
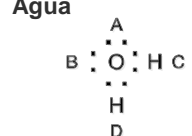
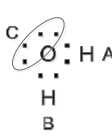
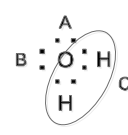
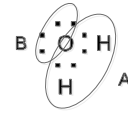
	Esquema	Frações de sítios
Álcool 	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Água 	4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
	3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	3B ^a	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
	2B	$X^A = X^B$ $X_1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

Figura 4 – Terminologia de frações de sítios não associados (X_{Ai})

2.6 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.

Nessa teoria o hidrato é considerado como um conjunto de cavidades, formadas através de ligações de hidrogênio, que através de uma oclusão de uma molécula de gás (considera-se que a deformação causada devido a esse fenômeno não ocorre) se estabilizam e formam uma estrutura sólida. Além disso, é assumido que as moléculas de gás ocluídas em cavidades próximas não interagem entre si.

Através de conceitos da mecânica estatística e das idealizações anteriormente citadas 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:

$$\Delta\mu^{H-\beta} = RT \sum_k v_k \ln(1 - \sum_i Y_{ik}) \quad (47)$$

Sendo v_k a razão entre o número de cavidades k e as moléculas de água numa célula unitária e Y_{ik} é a probabilidade de uma molécula de gás i ser ocluída por uma cavidade k , como segue:

$$Y_{ik} = \frac{C_{ik} f_i^\alpha}{1 + \sum_i C_{ik} f_i^\alpha} \quad (48)$$

Sendo $f_{i\alpha}$ a fugacidade do gás i em uma fase α . A constante de Langmuir, dada através da equação (49):

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp\left[-\frac{w_{ir}(r)}{kT}\right] r^2 dr \quad (49)$$

Onde R_k é o raio médio da cavidade do tipo k , a_i é o raio da molécula gasosa i , e $w_{ir}(r)$ é a energia de interação entre a molécula de gás i e a cavidade k . No trabalho de Sirino (2017), considerou-se a energia potencial de interação como sendo função somente da distância do centro da cavidade ao centro da molécula do gás. Apesar de existirem abordagens mais complexas, que envolvem ângulos de

orientação das moléculas gasosas por exemplo, a simplificação adotada mostrou-se satisfatória para a aplicação.

O potencial escolhido no trabalho de Sirino foi baseado nos estudos de Parrish e Prausnitz (1972), o de Kihara:

$$w_{ik}(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_k^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a_i}{R_k} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_k^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a_i}{R_k} \delta^5 \right) \right] \quad (50)$$

Sendo z a quantidade de moléculas de água por célula unitária:

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} \right] \quad (51)$$

Os parâmetros de Kihara ε , σ e a_i , utilizados para o cálculo das constantes de Langmuir, sofrem um ajuste, com o objetivo de gerar curvas de equilíbrio de hidratos. Para esta modelagem, é recomendável que esses parâmetros sejam ajustados através de dados experimentais de dissociação de hidratos disponíveis na literatura. Neste trabalho, os parâmetros de Kihara foram estimados e assim como no caso dos parâmetros de interação binária, maiores detalhes podem ser encontrados na seção de estimativas de parâmetros.

2.6.1 Aplicação de Van der Waals e Platteeuw no cálculo do potencial químico da água

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

Seguindo o critério de equilíbrio, é necessário que o potencial químico da água na fase líquida e hidrato sejam iguais. Para obter-se os potenciais químicos (dependentes 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 mostrada conforme a equação a seguir (Sandler, 1999):

$$d \left(\frac{\mu_i(T, P)}{RT} \right) = \frac{H_i(T, P)}{RT^2} dT + \frac{V_i(T, P)}{RT} dP \quad (52)$$

Integrando a equação (52), tem-se:

$$\frac{\mu_i(T, P)}{RT} - \frac{\mu_i(T_0, P_0)}{RT_0} = \int_{T_0}^T \frac{H_i}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_i}{RT} dP \quad (53)$$

Para o cálculo do potencial químico da água em ambas as fases, adota-se o 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 da constante $\Delta\mu_0$. Ou seja,

$$\frac{\mu_w^L(T_0, P_0)}{RT_0} - \frac{\mu_w^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} \quad (54)$$

Através da equação (54), 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 , mostradas nas equações abaixo:

$$\frac{\mu_w^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_w^L(T_0, P_0)}{RT_0} = - \int_{T_0}^T \frac{H_w^L}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_w^L}{RT} dP \quad (55)$$

$$\frac{\mu_w^\beta(T, P)}{RT} - \frac{\mu_w^\beta(T_0, P_0)}{RT_0} = - \int_{T_0}^T \frac{H_w^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_w^\beta}{RT} dP \quad (56)$$

Substituindo as equações acima na equação (54),

$$\frac{\mu_w^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_w^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{H_w^L - H_w^\beta}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{V_w^L - V_w^\beta}{RT} dP \quad (57)$$

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

$$H_w^L(T, P) - H_w^\beta(T, P) = \Delta H_w^{L-\beta}(T, P) \quad (58)$$

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

$$\frac{\mu_w^L(T, P)}{RT} - \frac{\mu_w^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w^{L-\beta}(T, P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP \quad (59)$$

Para representar a diferença de potencial químico entre a água pura e o hidrato na equação anterior, soma-se a variação de potencial químico que a fase β sofre como resultado da oclusão das moléculas de gás:

$$\frac{\mu_w^H(T, P)}{RT} - \frac{\mu_w^\beta(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^{H-\beta}(T, P)}{RT} \quad (60)$$

De forma que o sobrescrito H representa a fase hidrato. Agora, substituindo a equação (60) na equação (59),

$$\frac{\mu_W^L(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} \quad (61)$$

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, mostrado na equação (62):

$$\frac{\mu_W^{\alpha-L}}{RT} = \frac{\mu_W^\alpha}{RT} - \frac{\mu_W^L}{RT} = \ln(a_w^\alpha) \quad (62)$$

Finalmente, substituindo a equação acima na equação (61), tem-se a diferença de potencial químico entre a água e o hidrato em uma temperatura T e pressão P :

$$\frac{\mu_W^{\alpha}(T,P)}{RT} - \frac{\mu_W^H(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_w^\alpha) \quad (63)$$

Esta equação pode ser utilizada como critério para verificação da existência de hidrato em uma dada temperatura e pressão. Se o lado direito da equação é 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 (63),

$$\Delta\mu_W^{H-\beta} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_w^\alpha) \quad (64)$$

É possível utilizar a teoria de vdW-P para o lado esquerdo da equação acima. O lado direito pode ser simplificado de modo a reduzir sua complexidade. Para as integrais contidas na equação, adota-se o caminho utilizado por Parrish e Prausnitz (1972), iniciando em um processo isotérmico, correspondente aos pontos compreendidos entre (T_0, P_0) e (T_0, P) , e logo em seguida segue-se pelo caminho isobárico, entre (T_0, P) e (T, P) .

As simplificações nos termos das integrais envolvem a separação do integrando contido na primeira integral da equação (60), mostrada abaixo:

$$H_W^{L-\beta}(T, P) = \Delta H(T_0, P_0) - \Delta H(T, P) \quad (65)$$

Sendo o termo contido no estado de referência (T_0, P_0) constante, e o segundo pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\Delta H(T, P) = \int_{T_0}^T \Delta C_p(T', P) dT' \quad (66)$$

De acordo com Munk et al.(1988), a variação de calores específicos pode ser escrita como:

$$\Delta C_p(T, P) = \Delta C_{p0} + \Delta C_p(T - T_0) \quad (67)$$

O trabalho de Sirino (2017) utiliza as constantes ΔC_{p0} e ΔC_p de Chapoy et al. (2012):

$$\Delta C_p(T, P) = -37,32 + 0,179(T - T_0) \quad (68)$$

A integral sob a pressão pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP = \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} (P - P_0) \quad (69)$$

Já que a água pode ser considerada incompressível para ambas as fases. Sendo $\Delta V_{W_0}^{L-\beta}$ a diferença entre volumes molares da água na fase líquida e na fase β , termo este que não tem qualquer dependência da pressão. A tabela 1 apresenta os valores utilizados para o estado de referência em cada uma das estruturas.

Tabela 1 - 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 o gelo adicionar 6009.5 J/mol ao valor de ΔH_0

^b Para o gelo subtrair 1.601E-3 m³/mol do valor de ΔV_0

3 METODOLOGIA

Neste capítulo será abordado como o projeto será executado, fazendo a apresentação e descrição dos métodos, técnicas e ferramentas que serão utilizadas para desenvolver o projeto e resolver a problemática abordada.

3.1 Algoritmo de cálculo flash desenvolvido por Sirino (2017)

Essa seção se baseia inteiramente no algoritmo de cálculo *flash* desenvolvido por Sirino (2017). Será explicado de forma sucinta o funcionamento do algoritmo e alguns detalhes pertinentes para o entendimento do código, representado através um fluxograma contido na figura 5:

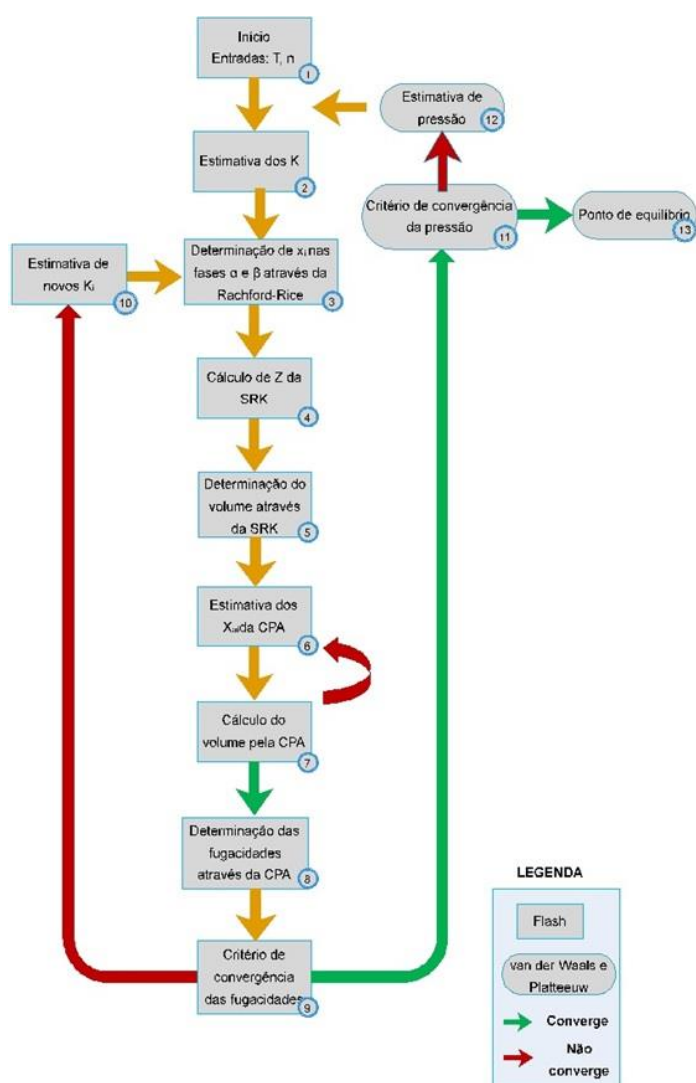


Figura 5 - Fluxograma contendo o algoritmo desenvolvido por Sirino (2017)

Na etapa 1, o algoritmo recebe como valores de entrada a temperatura e número de moles total de cada componente, sendo feita uma estimativa de pressão. Na etapa 2 é realizada uma estimativa para os valores de K (constantes de equilíbrio de fases), e através dessas constantes calcula-se os números de moles de cada substância para cada fase através da equação de Rachford-Rice (equação 70), mostrada por Smith et al. (2004).

$$\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \lambda(K_i - 1)} = 0 \quad (70)$$

No caso deste trabalho, a equação de Rachford-Rice foi resolvida de forma analítica. Sirino (2017) utiliza a definição de λ para demonstrar a seguinte equação:

$$z_i = \frac{n_i}{n} x_i^\beta = \lambda x_i^\beta + (1 - \lambda) x_i^\alpha \quad (71)$$

Sendo x_i^α e x_i^β as frações molares do componente i nas fase α e β , respectivamente. Através das equações (71) e a definição de K_i foram obtidas relações diretas para os valores de fração molar dos componentes nas fases:

$$x_i^\alpha = \frac{z_i}{1 + \lambda(K_i - 1)} \quad (72)$$

$$x_i^\beta = k_i x_i \quad (73)$$

Após o término da etapa 3 (estimativa da composição das fases α e β), a equação cúbica SRK é resolvida:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^3)Z - AB = 0 \quad (74)$$

Sendo assim obtidos os valores do fator de compressibilidade (Z), finalizando a etapa 4. Através dos valores de Z , calcula-se o volume total de cada fase (etapa 5) através da equação abaixo:

$$V' = \frac{Zn'RT}{P} \quad (75)$$

onde n' é o número total de moles da fase. Na etapa 6, o sistema de equações não lineares para o cálculo das frações de sítios não associados (X_{Ai}) 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), tem-se:

$$X_{A_1} = [1 + \rho^{-1}(2x_1x_{C_1}\Delta^{A_1C_1} + x_3x_{B_3}\Delta^{A_1B_3})^{-1} \quad (76)$$

$$X_{C_1} = [1 + \rho^{-1}(2x_1x_{A_1}\Delta^{A_1C_1} + 2x_2x_{A_2}\Delta^{C_1A_2} + x_3x_{A_3}\Delta^{C_1A_3})^{-1} \quad (77)$$

Como considera-se que o dióxido de carbono só realiza associação cruzada tem-se que $X_{A_2} = X_{B_2}$, e escreve-se

$$X_{A_2} = [1 + \rho^{-1}(2x_1x_{C_1}\Delta^{A_2C_1} + x_3x_{B_3}\Delta^{A_2B_3})^{-1} \quad (78)$$

Finalmente os sítios A_3 e B_3 do etanol, é utilizado o esquema 2B (Figura 3),

$$X_{A_3} = [1 + \rho^{-1}(2x_1x_{C_1}\Delta^{A_3C_1} + x_3x_{B_3}\Delta^{A_3B_3})^{-1} \quad (79)$$

$$X_{B_3} = [1 + \rho^{-1}(2x_1x_{A_1}\Delta^{B_3A_1} + 2x_2x_{A_2}\Delta^{B_3A_2} + x_3x_{A_3}\Delta^{B_3A_3})^{-1} \quad (80)$$

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

$$\Delta^{A_iB_i} = g(V_m)^{ref} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{CPA}^{A_iB_i}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_iB_i} \quad (81)$$

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

$$\frac{\|X_{N+1} - X_N\|}{\|X_N\|} < 10^{-6} \quad (82)$$

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. Seguem, nas tabelas 2 e 3 os parâmetros necessários para o cálculo dos X_{A_i} da CPA obtidos de Tsvintzelis et al. (2011).

Tabela 2 - Parâmetros da CPA para fluidos puros

Fluido	Esquema associativo	a_0 (L ² bar/mol ²)	b (L/mol)	c_1	ϵ (bar L/mol)	β
H ₂ O	4C	1.2277	0.0145	0.6736	166.55	0.0692
CH ₃ OH	2B	4.0531	0.0310	0.4310	245.91	0.0161
C ₂ H ₅ OH	2B	8.6716	0.0491	0.7369	215.32	0.0080
C ₂ H ₆ O ₂	4C	10.8190	0.0514	0.6744	197.52	0.0141
CH ₄	n.a.	2.3204	0.0291	0.4472	-	-
C ₃ H ₈	n.a.	9.1539	0.0587	0.6672	-	-
CO ₂	n.a.	3.5079	0.0272	0.7602	-	-
H ₂ S	3B	3.8605	0.0292	0.5022	54.40	0.0583
N ₂	n.a.	1.3733	0.0260	0.4984	-	-

Fonte: Kontogeorgis e Folas (2010) e Tsvintzelis et al. (2011).

Tabela 3 - Parâmetros de associação cruzada entre gases e outros componentes

Gás	Líquido	ϵ_{cross} (bar.L/mol)	β_{cross}
CO ₂	H ₂ O	83.28	0.0911
	CH ₃ OH	122.96	0.0108
	C ₂ H ₅ OH	107.66	0.0263
	C ₂ H ₆ O ₂	98.76	0.0034
H ₂ S	H ₂ O	108.78	0.0299
	CH ₃ OH	87.86	0.0658
	C ₂ H ₆ O ₂	125.96	0.0287

Fonte: Tsvintzelis et al. (2011).

Na etapa 7, após os cálculos de x_{Ai} , é estimado um novo volume para a resolução da equação de estado CPA, mostrada abaixo:

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m(v_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v_m} \left[1 + \frac{1}{v_m} \frac{\partial \ln(g)}{\partial \ln(1/v_m)} \right] \sum_i x_i \sum_{Ai} (1 - X_{Ai}) \quad (83)$$

Essa equação é resolvida analiticamente, possuindo quatro raízes distintas, e a solução é escolhida baseada na maior proximidade do valor do volume obtido na SRK.

Passando à etapa 8, é possível calcular os coeficientes de fugacidade através das equações abaixo:

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial A^{SRK}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} + \left(\frac{\partial A^{associação}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} - \ln(Z) \quad (84)$$

$$\left(\frac{\partial A^{SRK}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} = F_n + F_B B_i + F_D D_i \quad (85)$$

$$\left(\frac{\partial A^{Assoc}/RT}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} = \sum_{Ai} X_{Ai} - \sum_i n_i (1 - X_{Ai}) \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (86)$$

Com os coeficientes de fugacidade obtidos, é possível calcular as fugacidades para cada componente de forma direta, através da seguinte equação:

$$f_i = P x_i \varphi_i \quad (87)$$

Ainda, Sirino (2017) utiliza o modelo de Debye-Huckel para corrigir os valores de fugacidade devido à dissolução de sal na água e nos hidrocarbonetos na fase líquida.

Na etapa 9, é aplicado o critério de convergência da isofugacidade, mostrada através da seguinte equação:

$$r_i = \frac{f_i^\alpha}{f_i^\beta} \quad (88)$$

Sendo que se a equação (84) retornar o valor unitário, existe equilíbrio entre as fases. O critério de convergência de Smith et al. (2004) é mostrado a seguir

$$s = \sum \ln^2(r_i) \quad (89)$$

Sendo que uma tolerância de 10^{-6} é aplicada, garantindo assim a igualdade entre as fugacidades das fases analisadas.

Se o critério de convergência não for satisfeito, será realizado um novo cálculo dos valores de K_i na etapa 10. Assim, o cálculo é reiniciado a partir da etapa 3, sem alteração da pressão estimada no passo 1. Quando o critério de convergência atingir o valor estipulado através da tolerância, é calculado o potencial químico da água através da seguinte equação:

$$\Delta\mu_W^{H-\beta} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_w^\alpha) \quad (90)$$

Sirino (2017) constatou que a equação (86) não é resolvida nos laços iniciais de cálculo, e definiu uma função $f(P)$:

$$f(P) = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T,P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T,P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T,P)}{RT} + \ln(a_w^\alpha) - \Delta\mu_W^{H-\beta} \quad (91)$$

O objetivo aqui é buscar uma pressão na qual $f(P) = 0$. Na etapa 12 utiliza-se o método da secante para estimar novas pressões, sendo que o cálculo flash é realizado novamente a partir da etapa 2, devido a dependência da equação (91) da fugacidade do componente que forma o hidrato e da atividade da água.

Caso os valores de $f(P)$ satisfaçam a relação

$$\frac{|f_{N+1} - f_N|}{|f_N|} < 10^{-6} \quad (92)$$

A convergência é atingida e a pressão da estimativa corrente é considerada como pressão de equilíbrio correspondente à temperatura definida na etapa 1, concluindo assim o cálculo flash.

3.2 Estimativa dos parâmetros do modelo

Para prever com precisão o equilíbrio de fases de um sistema através de uma equação de estado é recomendável que sejam utilizados parâmetros ajustados para as regras de mistura. Esses parâmetros são conhecidos como parâmetros de interação binária (k_{ij}) e estão mostrados na equação (18). De fato, para a modelagem utilizada neste trabalho é fortemente influenciada pelas regras de mistura aplicadas e aos parâmetros k_{ij} .

No geral, não existem teorias das quais se possa obter tais parâmetros, entretanto, pode ser realizada uma regressão a partir de dados experimentais de todos os pares de componentes que formam o sistema a ser analisado. Os valores

de k_{ij} utilizados neste trabalho se ajustam aos dados de equilíbrio líquido vapor (VLE) disponível na literatura. Uma importante hipótese considerada é a de que os k_{ij} variam linearmente com a temperatura. A função objetivo de minimização que determina os parâmetros de interação binária segue como:

$$F_{obj} = \sum_i^n \left(\frac{\psi_i^{cal} - \psi_i^{exp}}{\psi_i^{exp}} \right)^2 \quad (93)$$

Onde ψ representa uma propriedade qualquer, n é o número de pontos experimentais utilizados e i refere-se ao composto. Os sobrescritos *cal* e *exp* referem-se a propriedades calculadas e experimentais, respectivamente. Neste caso a propriedade a ser obtida é a fração molar do componente i na fase líquida.

Os sistemas binários analisados são constituídos pelos gases implementados neste trabalho (metano, etano, propano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio), a água e por inibidores termodinâmicos (metanol, etanol e MEG). Os parâmetros de interação binária foram regredidos de acordo com a metodologia acima explanada, sendo mostrados no capítulo dos resultados.

Sendo que todos os parâmetros apresentaram resultados satisfatórios, com erro máximo na faixa de 10% em relação aos dados experimentais.

Como explanado anteriormente, o modelo proposto por van der Waals e Platteeuw (1959), baseado na igualdade de potencial químico (ou fugacidade) da água nas diferentes fases presentes, possui um termo importante, a variação do potencial químico entre um sítio cristalino hipoteticamente vazio e a fase hidrato ($\mu_W^{\beta-H}$). Como pode ser observado na equação (47), este termo depende da probabilidade de oclusão de uma molécula hóspede i ser ocluída por uma cavidade do tipo k (Y_{ik}). O cálculo dessa probabilidade é baseado na teoria de adsorção de Langmuir e é dependente do energia potencial de interação entre a molécula gasosa i e a camada formada pelas moléculas de água na cavidade k , $w_{ik}(r)$.

Finalmente, para o cálculo do potencial, foi escolhido o parâmetro de Kihara, que é dependente de três parâmetros (ϵ , σ e a), estes parâmetros influenciam fortemente no resultado da modelagem das condições de formação de hidratos. Neste trabalho, a regressão dos parâmetros de Kihara constitui uma parte importantíssima, assim como os parâmetros de interação binária.

Os parâmetros utilizados neste trabalho foram atendidos para se ajustarem ao modelo pelos dados de pressão de dissociação de hidratos puros (L_w -H-V) disponíveis na literatura. A função objetivo de minimização dos parâmetros de Kihara é apresentada na equação (93), com o termo Ψ referindo-se a pressão de dissociação de hidratos.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, serão analisados os resultados obtidos através da modelagem termodinâmica descrita nos capítulos anteriores. Será apresentada uma validação do cálculo *flash* bifásico através de cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e da solubilidade de gases em líquidos. Serão exibidas também as simulações numéricas envolvendo hidratos (*flash* trifásico) formados a partir de gases puros (dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio) com a presença ou não de inibidores termodinâmicos (metanol, etanol, MEG). Além disso, serão apresentados os resultados obtidos para hidratos formados a partir de misturas gasosas binárias e ternárias na presença ou não de inibidores (*flash* trifásico).

A fim de verificar a consistência dos resultados obtidos através do modelo termodinâmico desenvolvido, serão mostradas comparações relacionando os dados experimentais disponíveis na literatura e também ao *software* CSMGem desenvolvido pelo *Center for Hydrate Research* da Colorado School of Mines.

4.1 CALCULO FLASH BIFÁSICO

O cálculo das solubilidades dos gases na água é essencial para a modelagem termodinâmica dos equilíbrios de fase envolvendo hidratos. As diferenças de concentração indicam que a formação e o crescimento de hidratos acontece 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 o equilíbrio de fases envolvendo hidratos, é necessário conhecer as concentrações dos gases nas diferentes fases.

Conhecer a solubilidade dos gases nos diferentes inibidores termodinâmicos (metanol, etanol e MEG) é muito importante. 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 e Python, com a inserção de dados de P, T e solubilidade juntamente com os dados da CPA mostrados nas tabelas 2 e 3. Os sistemas bifásicos analisados são constituídos pelos gases formadores de hidratos implementados neste trabalho (metano, propano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e nitrogênio), pela água e por inibidores termodinâmicos (metano, etanol e MEG). Foi arbitrado que estes parâmetros iriam variar linearmente com a temperatura (com uma dependência fraca desse parâmetro para a maioria dos sistemas binários) e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de interação binária ajustados (k_{ij})

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 ₃ H ₈ + H ₂ O	277,62 – 368,16	Chapoy et al. (2004b)	$0,00142238 \cdot T - 0,39703507$	6,23
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 e 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 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 ₃ H ₈ + C ₂ H ₆ O ₂	298,15 – 398,15	Jou et al. (1991)	$0,00018529 \cdot T + 0,04026127$	1,97
CO ₂ + CH ₃ OH	230,00 -330,00	Hong e Kobayashi (1998)	$-0,00011456 \cdot T - 0,06193372$	7,70

CO ₂ + C ₂ H ₅ OH	288,00 – 323,00	Dalmolim et al. (2006)	$-1,42158348E - 4 \cdot T$ $+ 1,84942047E - 1$	2,56
CO ₂ + C ₂ H ₆ O ₂	288,15 – 318,15	Gui et al. (2011)	$-0,00036073 \cdot T$ $+ 0,20389652$	3,40
N ₂ + CH ₃ OH	223,15 – 300,00	Weber et al. (1984)	$5,76504005E - 5 \cdot T$ $+ 5,23901482E - 2$	2,34
N ₂ + C ₂ H ₅ OH	298,02 – 398,02	Fischer et al. (2001)	$-0,00019172 \cdot T$ $+ 0,05462973$	2,96
N ₂ + C ₂ H ₆ O ₂	323,15 – 398,15	Zheng et al. (1998)	$0,00107242 \cdot T$ $+ 0,07301257$	41,31
H ₂ S + CH ₃ OH	298.15 – 448.15	Leu et al. (1992)	$-0.00037619 \cdot T$ $+ 0.00198341$	4,01
H ₂ S + C ₂ H ₆ O ₂	298.15 – 398.15	Jou et al. (1990)	$0.00050332 \cdot T -$ 0.21655752	10,14

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. Seguem os resultados obtidos na determinação da solubilidade do dióxido de carbono em água, MEG, metanol e etanol (Figuras 6, 7, 8 e 9, respectivamente)

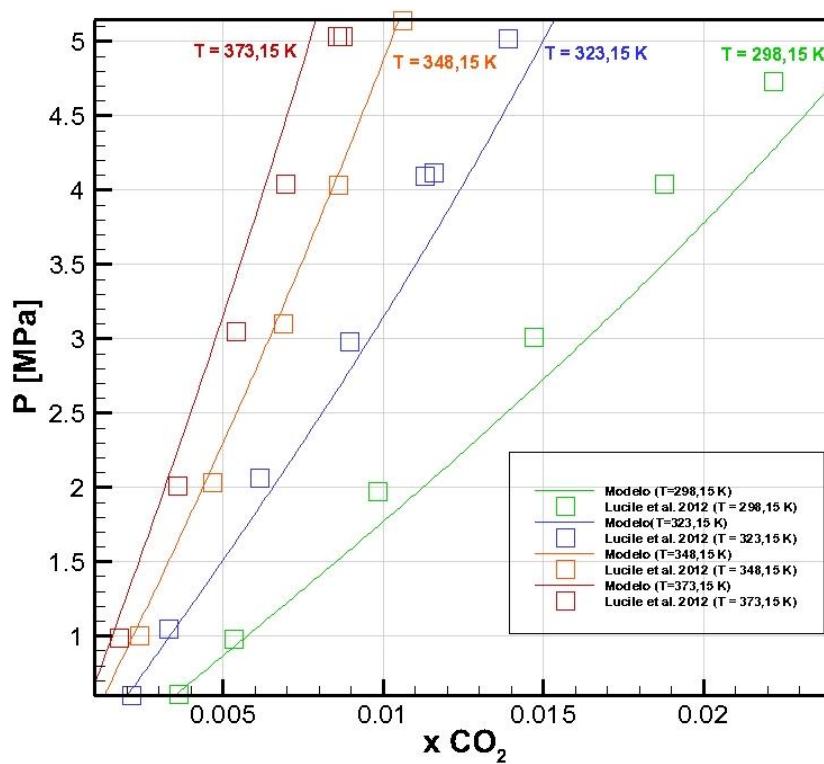


Figura 6 - Solubilidade do dióxido de carbono em água.

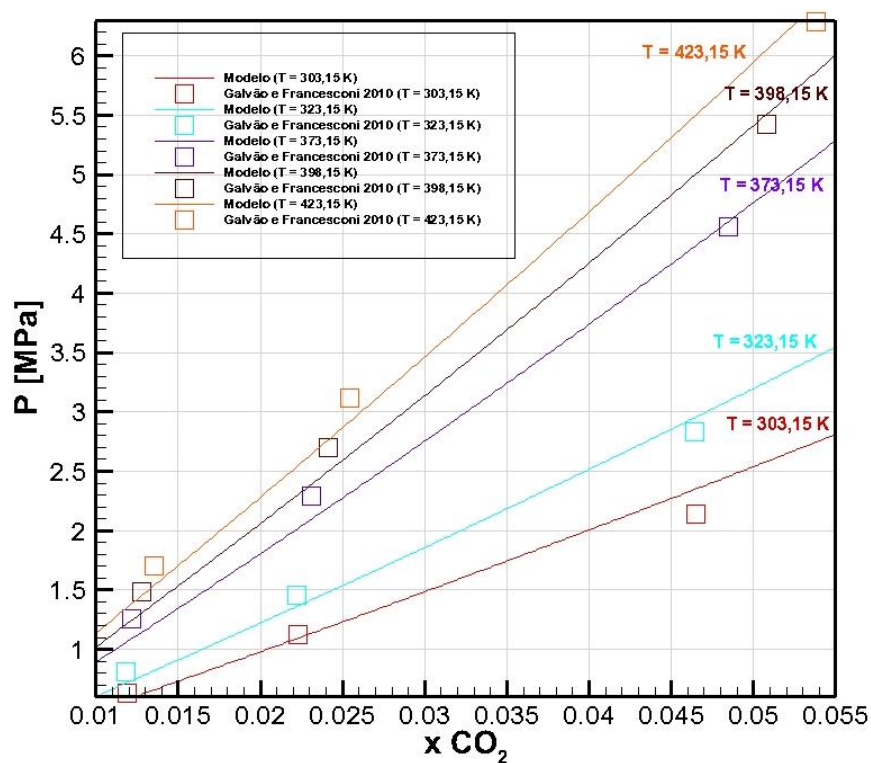


Figura 7 - Solubilidade do dióxido de carbono em MEG.

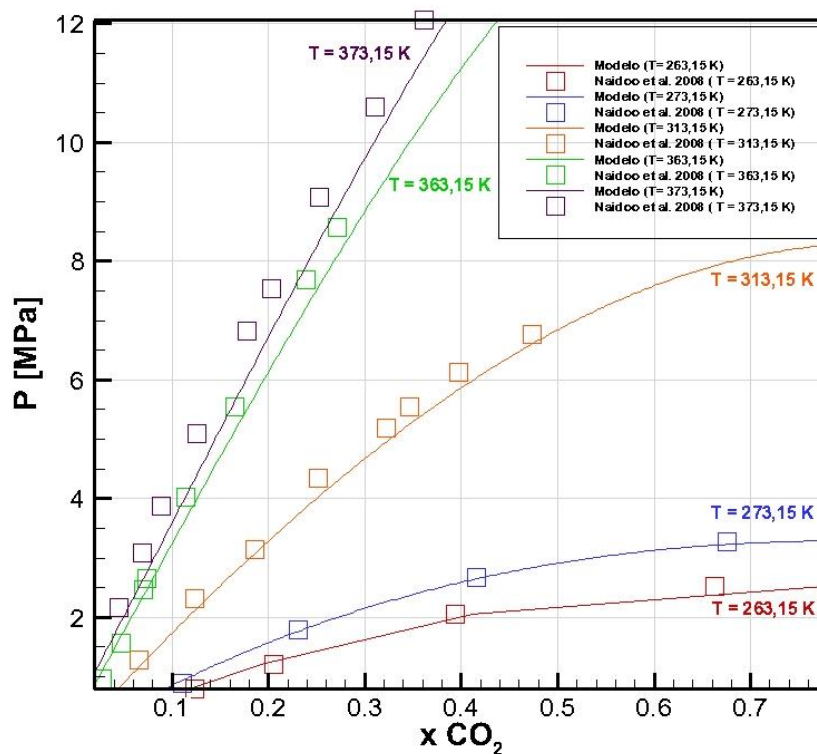


Figura 8 – Solubilidade do dióxido de carbono em metanol.

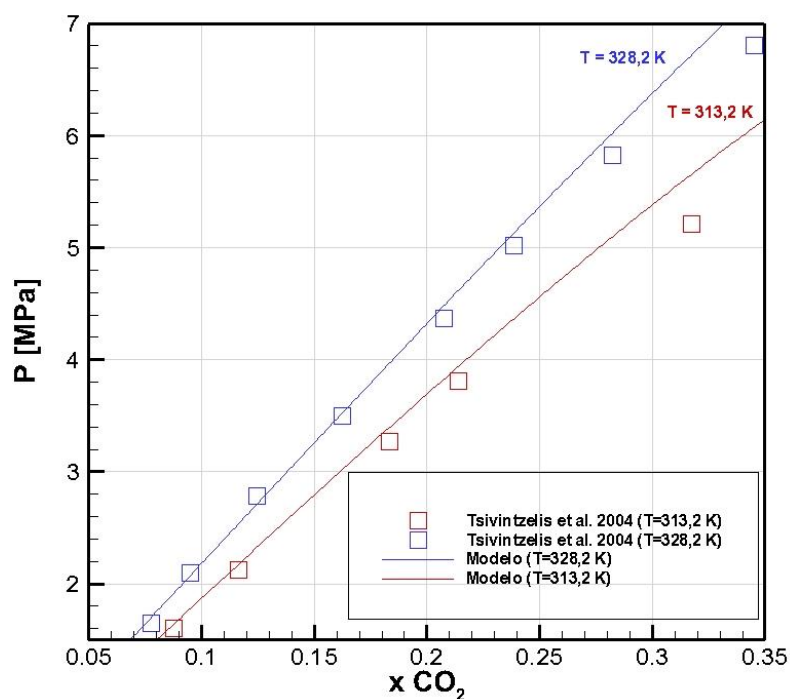


Figura 9 – Solubilidade do dióxido de carbono em etanol.

Analisando as Figuras 6, 7, 8 e 9, observa-se que o dióxido de carbono é mais solúvel em metanol, seguido do etanol, MEG e finalmente 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 Schüler 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 DMA de 7,44% e 7,60%, respectivamente. Pode-se concluir que todos os sistemas analisados apresentaram uma boa concordância em relação aos valores experimentais.

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

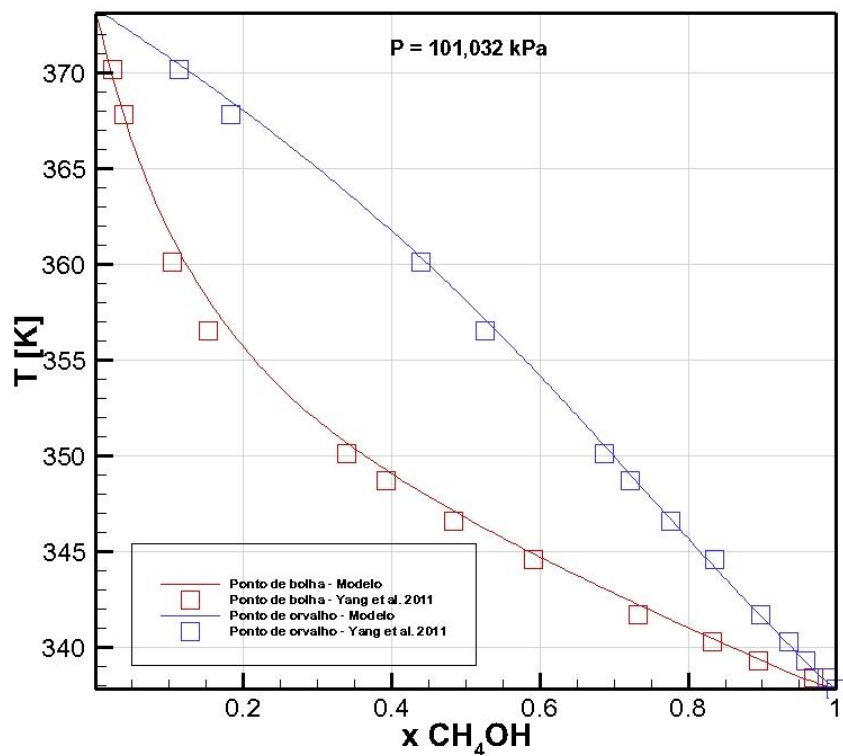


Figura 10 – ELV metanol e água.

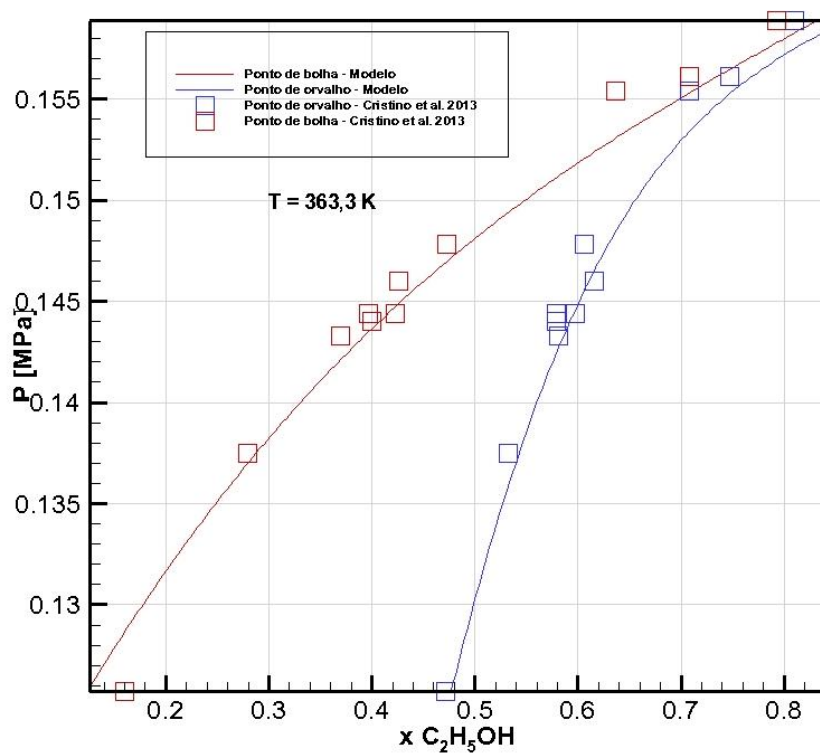


Figura 11 - ELV Etanol e água.

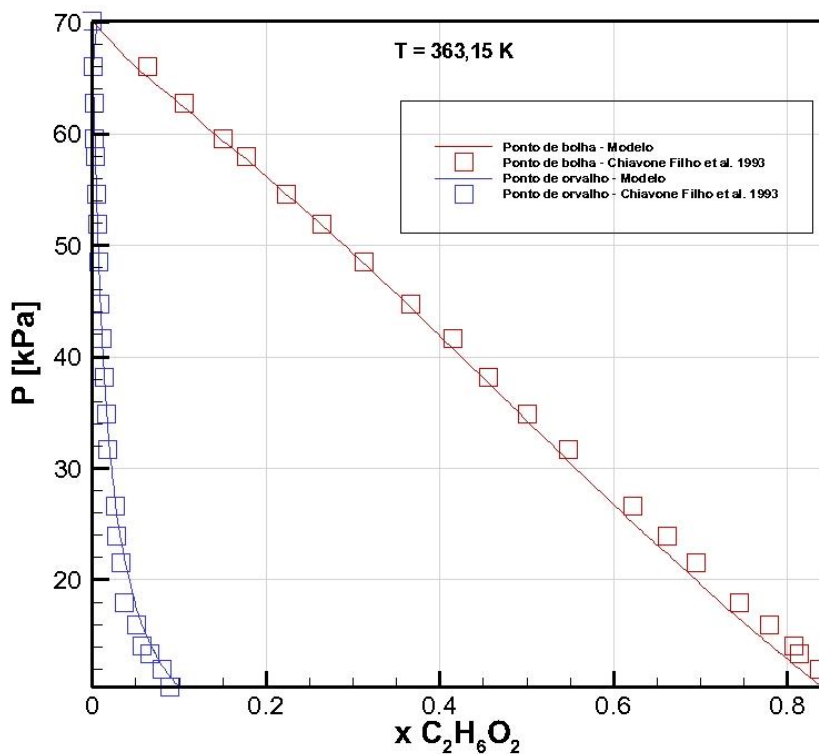


Figura 12– ELV MEG e água.

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.

4.2 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 apresenta os parâmetros de Kihara otimizados.

Tabela 5 - Parâmetros de Kihara ajustados

Molécula	a [Å]	σ [Å]	ϵ/k
CH ₄	0.23905350	3.3830173200	151.96190887
C ₃ H ₈	0.68299991	3.3009995253	238.99999900
CO ₂	0.78995436	2.7939276900	179.28763607
H ₂ S	0.36132486	3.1661450600	207.17933854
N ₂	0.29354974	3.2987248100	148.15626774

Com os parâmetros de Kihara otimizados, foram levantadas as curvas das condições de formação de hidratos para gases ácidos puros, exibidos nas Figuras 13 e 14.

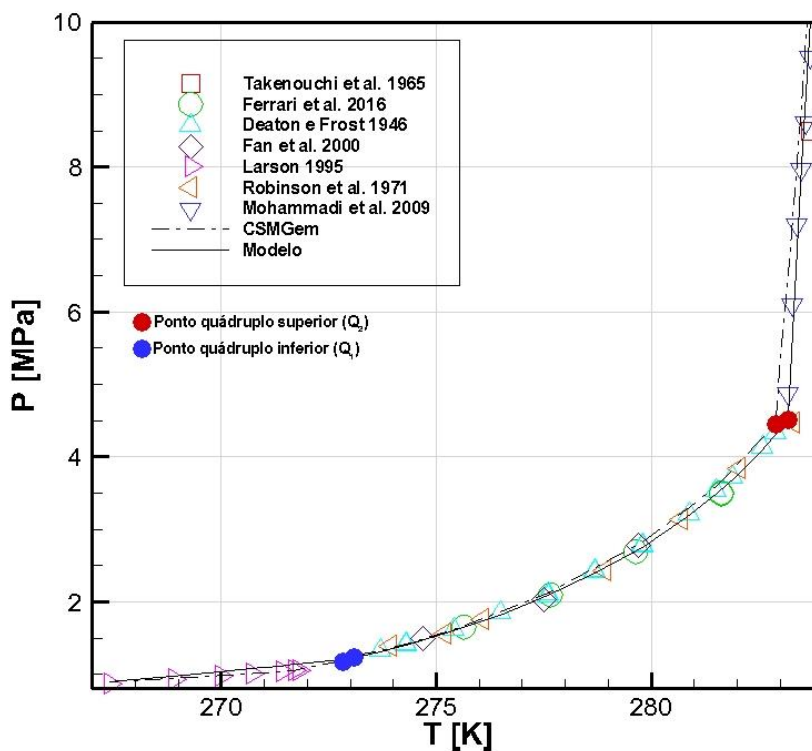


Figura 13 – Hidratos de dióxido de carbono. Regiões de Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} - L_V -H).

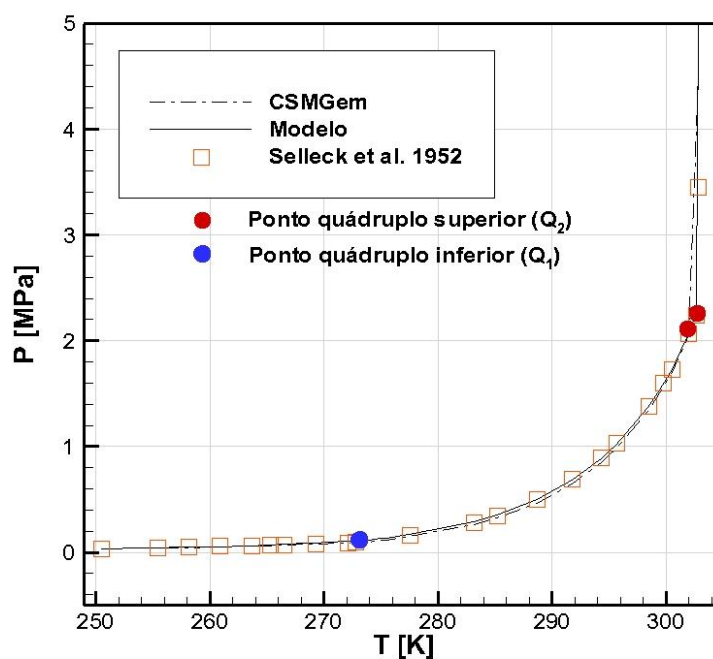


Figura 14 - Hidratos de sulfeto de hidrogênio. Regiões de Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), gelo-hidrato-vapor (G-H-V) e líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} - L_V -H).

Ao analisar os gráficos referentes aos gases dióxido de carbono (Figura 13) e sulfeto de hidrogênio (Figura 14), é possível notar a existência de dois pontos quádruplos, Q_1 e Q_2 , respectivamente. O ponto quádruplo é um ponto em que quatro fases existem em equilíbrio (Sloan e Koh, 2008). No ponto Q_1 , as quatro fases em equilíbrio são gelo (G), hidrato (H), água líquida (L_{H_2O}) e vapor (V). Já no ponto Q_2 , as quatro fases em equilíbrio são hidrato (H), água líquida (L_{H_2O}), gás condensado (L_V) e vapor (V). Portanto, as curvas apresentadas entre o ponto quádruplo inferior (Q_1) e o ponto quádruplo superior (Q_2) representam o equilíbrio entre três fases, líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V), já as curvas acima do ponto Q_2 representam o equilíbrio líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} - L_V -H) e abaixo do ponto Q_1 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 7 apresenta os desvios para a região líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V) e a Tabela 8 para a região gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

Tabela 6 - Desvios médios absolutos para o equilíbrio Líquido-Hidrato-Vapor (L_{H_2O} -H-V).

Gás formador	DMA _{Modelo} (%)	DMA _{CSMGem} (%)
Dióxido de carbono	1,40	1,48
Sulfeto de hidrogênio	6,73	24,04

Tabela 7 - Desvios médios absolutos para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V).

Gás formador	DMA _{Modelo} (%)	DMA _{CSMGem} (%)
Dióxido de carbono	6,84	1,91
Sulfeto de hidrogênio	7,99	6,77

O modelo apresenta uma melhor concordância que o CSMGem para o equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V). Para a região gelo-hidrato-vapor (G-H-V), o CSMGem exibe os menores desvios médios absolutos. Isso se deve ao fato de que os parâmetros de Kihara implementados no modelo foram otimizados somente para a região líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V). Com a otimização destes parâmetros

para o equilíbrio gelo-hidrato-vapor (G-H-V), os erros tendem a 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_{H_2O} -H-V, pois há poucos trabalhos disponíveis na literatura que abordam estas condições. Devido às altas pressões apresentadas no equilíbrio L_{H_2O} - 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, a grande maioria forma hidratos de estrutura sl, slI (Sloan e Koh, 2008). De maneira generalizada, moléculas menores como a de metano, etano e dióxido de carbono formam estrutura sl, já moléculas maiores como a de propano e isobutano tendem a formar a estrutura slI. 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 dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio formam estrutura sl.

4.2.1 Equilíbrio líquido-líquido-hidrato (L_{H_2O} - L_V -H)

Nas curvas de equilíbrio de formação de hidratos para o dióxido de carbono (Figura 12) e sulfeto de hidrogênio (Figuras 13 e 14) foram observados alguns pontos de equilíbrio acima do ponto quádruplo superior (Q_2). 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.

As Figuras 15 e 16 apresentam um enfoque nas condições de equilíbrio $L_{H_2O}-L_V.H$ para o dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, respectivamente.

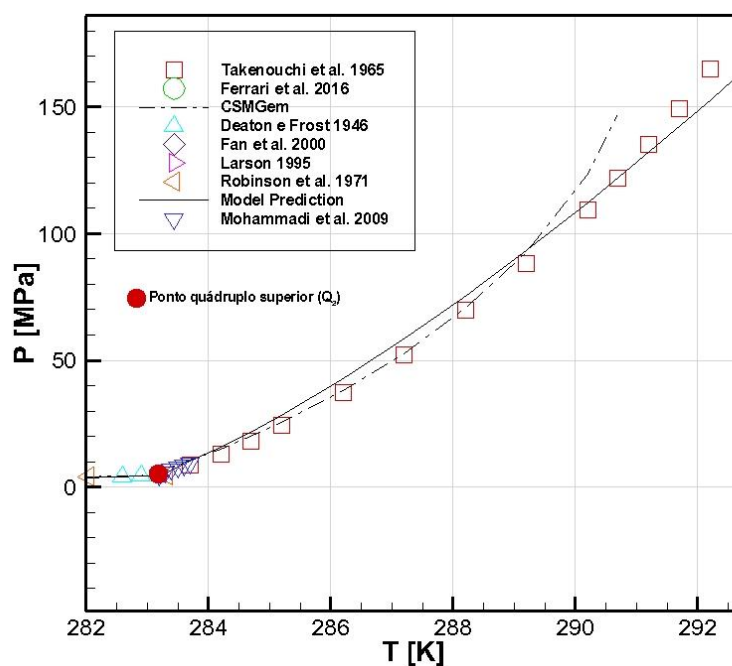


Figura 15 - Equilíbrio líquido-líquido-hidrato $L_{H_2O}-L_V.H$ para hidratos de dióxido de carbono.

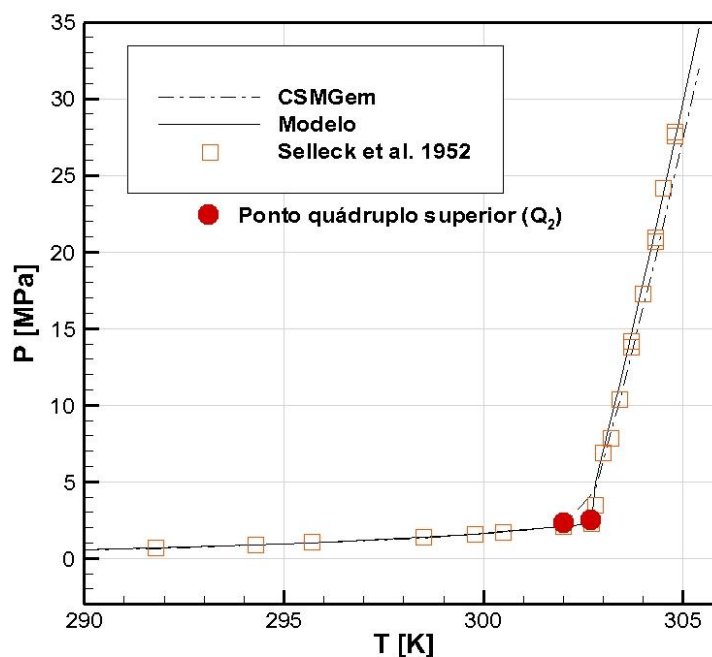


Figura 16 - Equilíbrio líquido-líquido-hidrato ($L_{H_2O}-L_V-H$) para hidratos de sulfeto de hidrogênio.

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 sulfeto de hidrogênio, o desvio médio absoluto calculado para o modelo é de 2,66% e o do CSMGem 21,29%. De modo geral, o modelo apresenta melhores resultados em comparação ao CSMGem para pressões mais elevadas. Inclusive, como pode ser observado na Figura 15, 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-Raphson 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.

4.2.2 Hidratos de dióxido de carbono 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.

4.2.2.1 *Hidratos de dióxido de carbono na presença de alcoóis 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 alcólicas 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 alcoóis (ou MEG).

Sloan e Koh (2008) reportaram que o aumento na solubilidade dos gases, devido a presença de compostos alcóolicos 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 17 e 18 apresentam curvas de equilíbrio para hidratos de dióxido de carbono na presença de soluções de etanol e MEG (com 0,1 e 0,15 em peso no sistema), respectivamente.

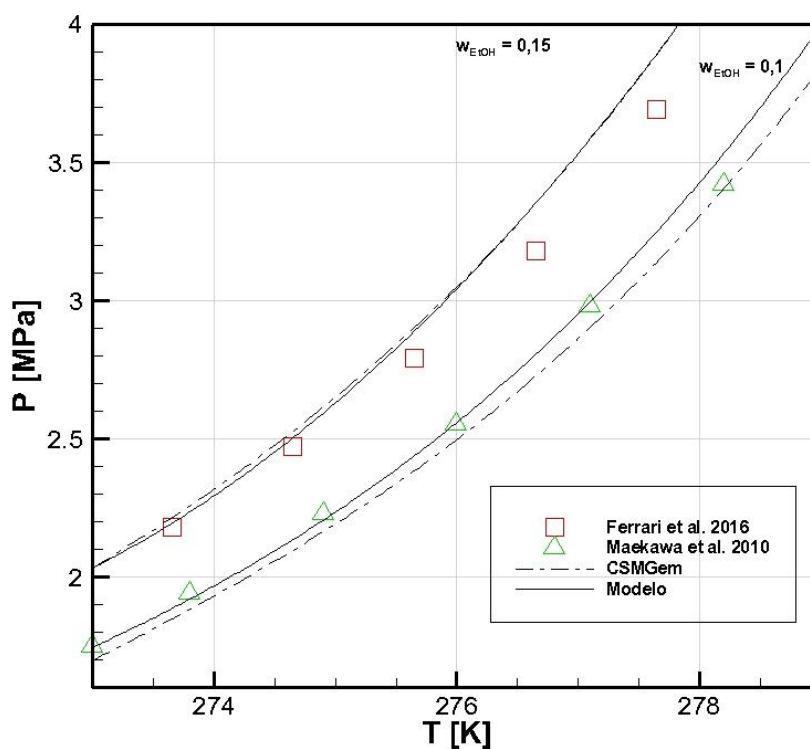


Figura 17 - Hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H₂O}-H-V).

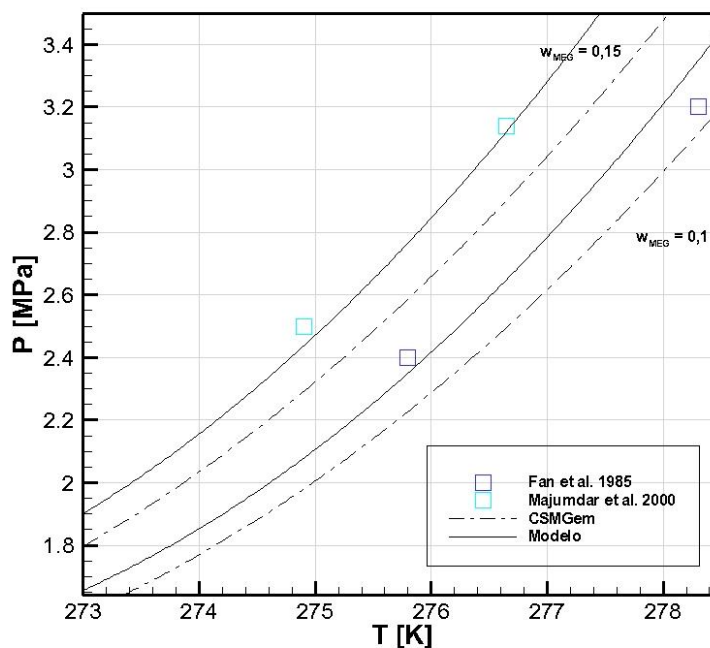


Figura 18 – Hidratos de dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).

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 (Figuras 17 e 18) estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Desvios médios absolutos para hidratos de dióxido de carbono na presença de etanol e MEG.

Trabalhos	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

4.3 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 sl 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 sl (0,86) e da estrutura sII (0,87), diferem por 1,5%. A molécula de metano pura é estabilizada na estrutura sl 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.

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 possui o metano como sendo o principal gás presente na mistura.

4.3.1 Hidratos de misturas gasosas binárias

Antigamente, era amplamente assumido que uma mistura de dois formadores de hidratos sI resultaria também na formação de hidratos de estrutura sI. Contrariando 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 sI.

A estrutura do hidrato formada pela mistura entre dióxido de carbono e metano demonstrada na Figura 19 segue a tendência apresentada pelos seus componentes puros, ou seja, há a formação da estrutura sI. O erro médio absoluto calculado para o modelo e para o CSMGem é de 0,70% e 2,03%, respectivamente.

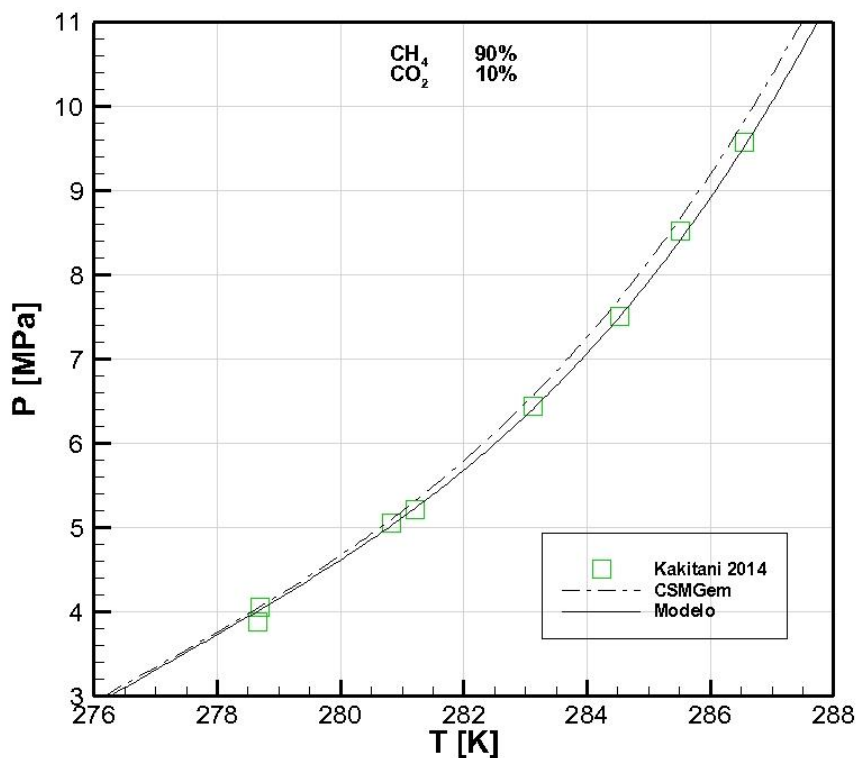


Figura 19 – Hidratos de mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H₂O}-H-V).

4.3.1.1 Hidratos de misturas gasosas binárias na presença de glicóis

Nesta seção, será acrescentado MEG ao sistema composto por metano e dióxido de carbono mostrado acima. A Figura 20 demonstra as condições de formação de hidratos a partir de uma mistura de metano e dióxido de carbono na presença de MEG.

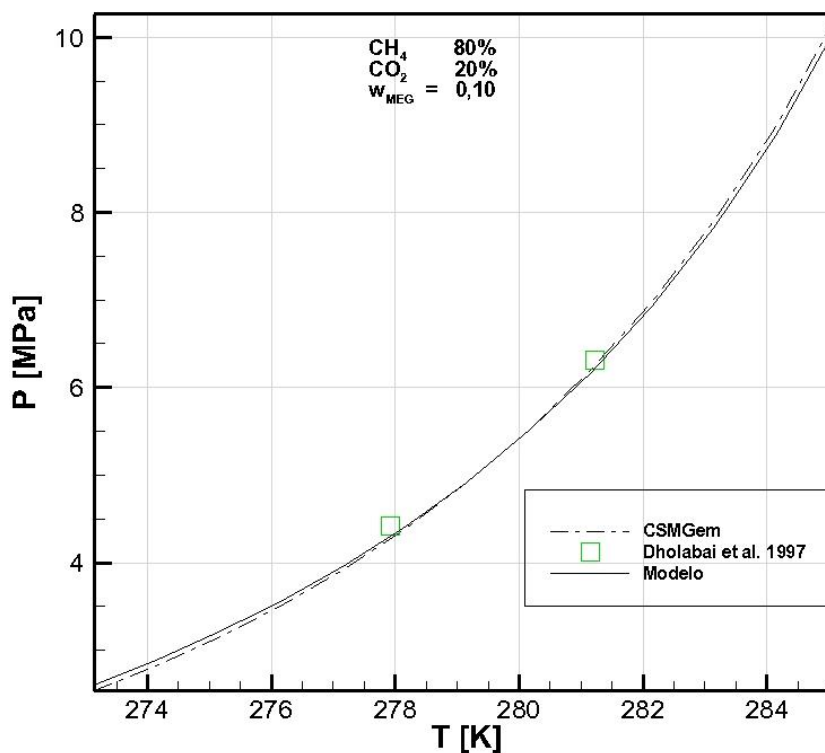


Figura 20 – Hidratos de uma mistura gasosa de metano e dióxido de carbono na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H2O}-H-V).

Os desvios médios absolutos observados para o modelo e para o CSMgem referente à Figura 20 são de 1,01% e 1,08%, respectivamente.

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 sl. 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.

4.3.2 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 10 apresenta as condições de formação de hidratos para misturas gasosas de metano, dióxido de carbono e propano.

Tabela 9 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e propano. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H_2O} -H-V).

T (K)	x_{CH_4}	x_{CO_2}	$x_{C_3H_8}$	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
DMA							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 21 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%.

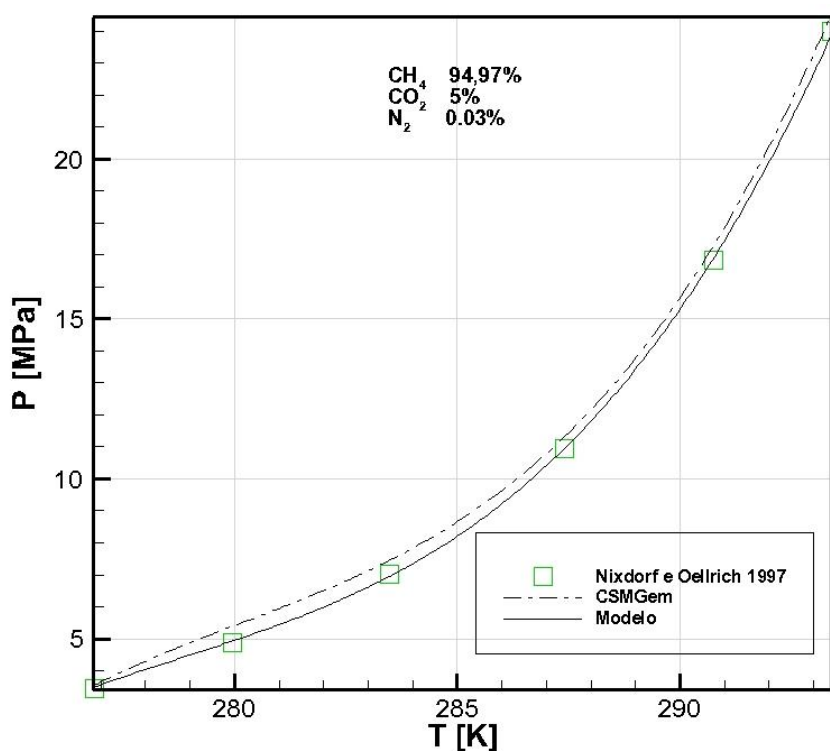


Figura 21 – Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H₂O}-H-V).

A Figura 22 exibe as condições de formação de hidratos para uma mistura gasosa contendo metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. A estrutura formada é a sI, seguindo o mesmo padrão de um hidrato formado por todos os gases em suas formas puras. Como pode ser observado na figura 22, para temperaturas entre 279,5 K e 287,6 K o CSMGem previu a formação de estrutura sII, apresentando assim desvios significativos em relação aos dados experimentais, e por esse motivo, a curva nessa região não é mostrada. O DMA calculado para esse sistema é de 10,26% para o modelo e 51,73% para o CSMGem.

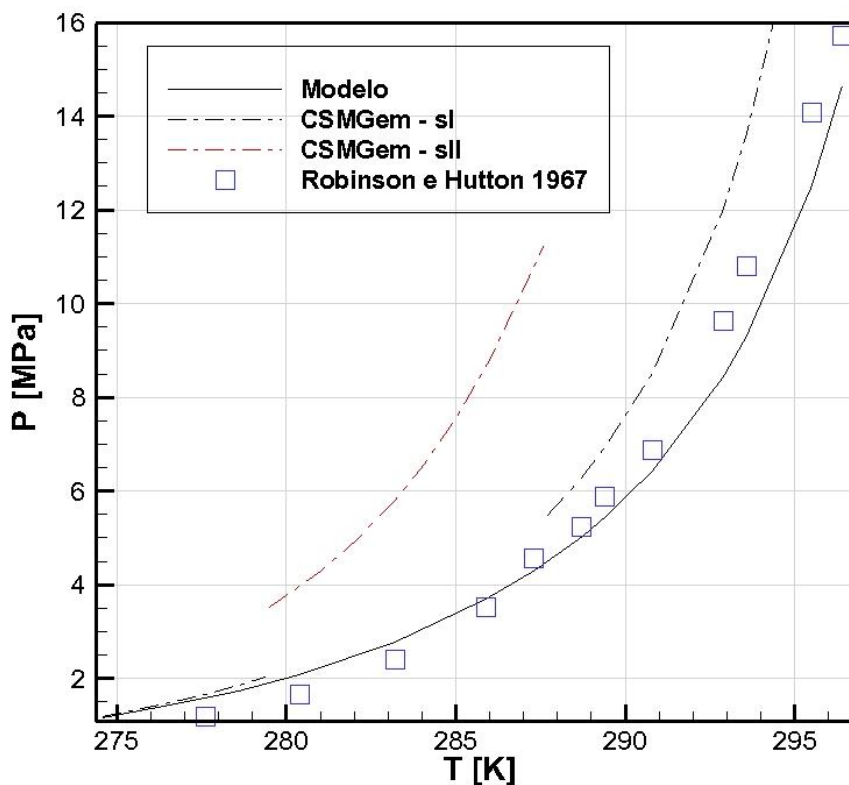


Figura 22 - Hidratos de mistura de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L-H₂O-H-V).

Ambos os sistemas apresentados serão estudados na presença de inibidores alcoólicos e glicólicos.

4.3.2.1 Hidratos de misturas gasosas ternárias na presença de alcoóis e glicóis

A Figura 23 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%.

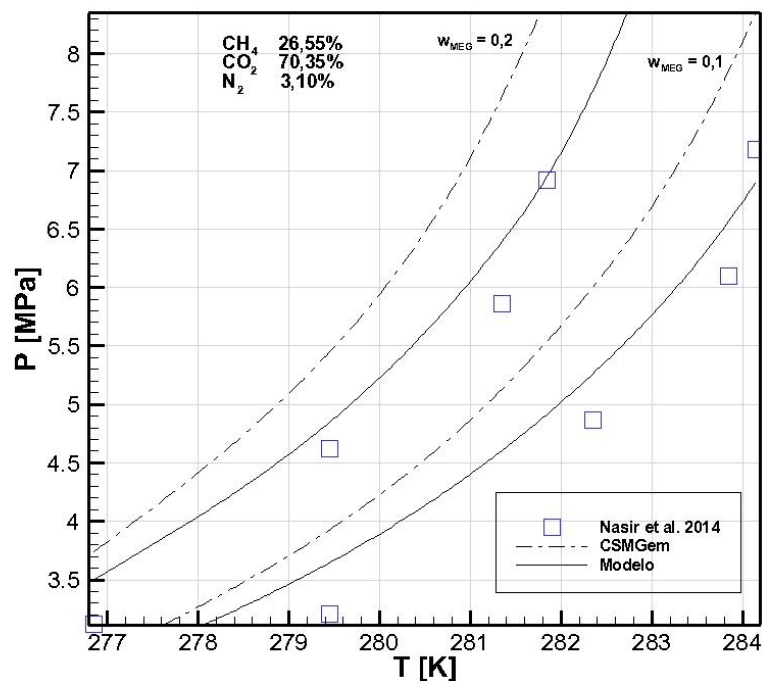


Figura 23 – Hidratos de uma mistura de metano, dióxido de carbono e nitrogênio na presença de MEG. Equilíbrio líquido-hidrato-vapor (L_{H₂O}-H-V).

A Tabela 11 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 são mostrados.

Tabela 10 – Condições de formação de hidrato para uma mistura de metano, dióxido de carbono e propano na presença 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
DMA								10,49	7,50

Fonte: Pontos experimentais de Bishnoi e Dholabhai (1999)

Como explicado anteriormente, uma estimativa precisa da pressão de dissociação de hidratos para sistemas contendo dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio é difícil de ser alcançada. Por este motivo e para testar a efetividade do modelo, foi simulado um caso contendo uma mistura de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na presença de metanol. A composição do sistema varia ao longo dos pontos experimentais, por esse motivo a comparação com os resultados da modelagem mostrada na Tabela 12.

Tabela 11 – Condições de formação de hidrato para uma mistura de metano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio na presença de metanol

T (K)	X _{CH4}	X _{CO2}	X _{H2S}	X _{CH3OH} (wt%)	P _{exp} (MPa)	P _{Model} (MPa)	P _{CSMGem} (MPa)	AD _{Model}	AD _{CSMGem}
275.65	0.6980	0.2059	0.0961	0.1	1.411	1.360	1.323	3.62	6.22
280.85	0.6941	0.1998	0.1061	0.1	2.237	2.291	2.267	2.39	1.34
285.55	0.6635	0.2167	0.1198	0.1	3.900	3.697	3.706	5.20	4.98
290.95	0.6106	0.2350	0.1544	0.1	6.546	6.501	6.616	0.69	1.07
267.45	0.6938	0.2161	0.0901	0.2	1.072	1.159	0.806	8.17	24.81
273.45	0.6463	0.2334	0.1203	0.2	1.627	1.345	1.290	17.32	20.74
277.75	0.6263	0.2338	0.1399	0.2	2.455	1.964	1.908	19.99	22.27
280.65	0.6119	0.2408	0.1473	0.2	3.344	2.684	2.624	19.74	21.52
283.55	0.6060	0.2408	0.1532	0.2	4.909	3.824	3.761	22.10	23.39
285.65	0.5873	0.2434	0.1693	0.2	6.705	4.730	4.671	29.45	30.33
284.45	0.5924	0.2470	0.1606	0.2	5.634	4.157	4.091	26.22	27.39
269.95	0.5320	0.1988	0.2692	0.2	0.575	0.557	0.449	3.18	21.86
DMA								13.17	17.16

Fonte: Dados experimentais de Bishnoi e Dholabhai (1999)

4.4 ANÁLISE 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.

Na elaboração do software CSMGem foram implementados diversos métodos para melhorar a precisão do sistema na modelagem termodinâmica de 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, Ballard 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).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o código computacional para a modelagem termodinâmica formação de hidratos de Sirino (2017) foi estendido e adaptado para prever as condições de formação de hidratos (pressão e temperatura) na presença de gases ácidos. Os sistemas analisados englobaram misturas multicomponentes complexas (hidrocarbonetos, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e nitrogênio), incluindo misturas de inibidores termodinâmicos (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.

Em relação aos inibidores termodinâmicos, vale ainda ressaltar a inclusão 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.

É importante destacar também a capacidade desta 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.

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

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Informação e Documentação - Trabalhos Acadêmicos – Apresentação**: NBR 14724. Rio de Janeiro, 2002. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Numeração Progressiva das Seções de um Documento**: NBR 6024. Rio de Janeiro, 1989/2002. 2 p.

Gás Natural - ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/gas-natural>>. Acesso em: 20 de maio de 2018.

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.

CAI, J.; ZHANG, J.; SONG, W.. **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.

CHAPOY, A. 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, A. 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, A. 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. 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.

COMISSÃO DE NORMALIZAÇÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS DA UTFPR. **Normas para a Elaboração de Trabalhos Acadêmicos**. Curitiba: Editora UTFPR, 2009. 112 p.

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.

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

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

GUI, X.; TANG, Z.; FEI, W. **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.

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

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, S. N. 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.

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, N. 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.

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

LI, L. ; ZHU, L.; FAN, J.. **The application of CPA-vdWP to the phase equilibrium modeling of methane-rich sour natural gas hydrates,** Fluid Phase Equilibria, v. 409, p. 291-300, 2016

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

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

MAHABADIAN, M. A., CHAPOY, A., TOHIDI, B. **Development of a multiphase flash in presence of hydrates: Experimental measurements and validation with the CPA equation of state.** Fluid Phase Equilibria, 2016.

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

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

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

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.

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.

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

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

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

SIRINO, T. H. **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.

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

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

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

VALTZ, A. 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.

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, W.; ZECK, S.; KNAPP, H. **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.

ZARENEZHAD, B.; AMINIAN, A. Accurate prediction of sour gas hydrate equilibrium dissociation conditions by using an adaptive neuro fuzzy inference system, Fluid Phase Equilibria, v. 52, p. 143-147, 2012

ZHENG, D. 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.