

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
E DE MATERIAIS

LUIZ HENRIQUE ACCORSI GANS

MODELO DE PREDIÇÃO PARA O CRESCIMENTO DE HIDRATOS EM
PAREDES DE TUBULAÇÕES

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2016

LUIZ HENRIQUE ACCORSI GANS

**MODELO DE PREDIÇÃO PARA O CRESCIMENTO DE HIDRATOS EM
PAREDES DE TUBULAÇÕES**

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Dias dos Santos.

Co-orientador: Prof. Dr. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales.

CURITIBA

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ HENRIQUE ACCORSI GANS

MODELO DE PREDIÇÃO PARA O CRESCIMENTO DE HIDRATOS EM PAREDES DE TUBULAÇÕES

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia térmica, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Dr. Paulo César Borges, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Paulo Henrique Dias dos Santos, Dr.
PPGEM/UTFPR

Prof. Rigoberto E. M. Morales, Dr.
PPGEM/UTFPR

Prof. Silvio Luiz de Mello Junqueira, Dr.
PPGEM/UTFPR

Prof. Alexandre Kupka da Silva, Dr.
UFSC

Curitiba, 11 de março de 2016

À minha esposa, Ana Luiza, por me instigar o amor pela pesquisa.

AGRADECIMENTOS

A minha querida esposa, Ana Luiza, que mesmo à distância sempre me acompanhou em todos os passos desta jornada. Ela que sempre me motivou a ultrapassar meus limites e a ser alguém melhor a cada dia.

Aos meus pais, Edna e Dermeval, a quem devo todas as minhas conquistas, devido ao amor incondicional, incentivo, educação e dedicação.

Aos meus orientadores, Prof. Paulo Henrique e Prof. Rigoberto, pela paciência, incentivo, compartilhamento de seus conhecimentos, e por me confiar a realização deste trabalho.

Aos meus amigos, por toda a amizade, incentivo, compreensão e pelos momentos de lazer que me proporcionaram. Em especial aos meus amigos Celina Kakitani, Amanda Zorzi, Guilherme Mühlstedt e Thales Sirino do Núcleo de Escoamento Multifásico - NUEM, por todas as horas de discussões e ajudas para realizar esta pesquisa.

Ao professor Amadeu Sum, do Colorado School of Mines (EUA), pelo conhecimento transmitido durante sua estadia no Brasil.

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

À REPSOL/Sinopec e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro destinado ao projeto.

The mere formulation of a problem is often far more essential than its solution, which may be merely a matter of mathematical or experimental skill. To raise new questions, new possibilities, to regard old problems from a new angle requires creative imagination and marks real advances in science.

ALBERT EINSTEIN

(Nobel em Física em 1921)

GANS, L.H.A., **Modelo de predição para o crescimento de hidratos em paredes de tubulações**, 2016, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 142p.

RESUMO

Na indústria do petróleo existe um grande interesse no entendimento dos fenômenos de formação de hidratos já que eles podem danificar a tubulação, colocar vidas em risco e diminuir a produção de óleo e gás pelo bloqueio da linha. Ou seja, conhecer os fenômenos associados à formação de hidratos reflete diretamente no custo operacional da indústria petrolífera. Diversos grupos de pesquisa já propuseram diferentes modelos para prever o crescimento de hidratos na interface líquido-gás e na parede das tubulações de produção de petróleo em águas profundas. Entretanto, os modelos baseados unicamente na transferência de calor não foram adequados para explicar os dados experimentais pois os consumos de água e gás não eram considerados. Assim, esta dissertação tem como objetivo desenvolver um modelo, matemático e numérico, que permita prever o crescimento dos hidratos de metano e de dióxido de carbono na parede da tubulação por meio das equações de conservação de massa e energia de forma acoplada. Como nenhuma solução analítica é possível, foi utilizado o método numérico dos volumes finitos com o esquema totalmente implícito. A verificação da implementação computacional foi realizada utilizando um modelo de dissociação de hidratos existente na literatura. A partir dos resultados numéricos, foi avaliado como as condições termodinâmicas, a porosidade e a condutividade térmica do hidrato, o diâmetro da tubulação e a disponibilidade de gás influenciam na taxa de crescimento de hidrato. Como principais resultados, verificou-se que a porosidade e a disponibilidade de gás representaram grande importância no cálculo da taxa de crescimento da camada de hidrato.

Palavras-chave: Hidratos, taxa de crescimento, transferência de calor e massa.

GANS, L.H.A., **Prediction model for hydrate growth on pipe walls**, 2016, Dissertation (Master in Engineering) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 142p.

ABSTRACT

The study of the clathrate-hydrate formation processes in pipelines is very important to the oil and gas industry because these structures can stop production and it represents a safety risk due to the pressure build-up in the pipelines. Several research groups have proposed different models to predict how a hydrate film grows. However, the models based only on heat transfer could not explain satisfactorily the experimental data because the water and gas consumption were disregarded. So, in order to predict the hydrate growth phenomenon in tube wall, the current work presents a mathematical and numerical model for the coupled mass and energy balance problem for CO₂ and CH₄ hydrates. As a result of the coupling equations, no analytical solution is possible. So, a computational algorithm has been proposed based on the finite volume method and fully implicit scheme. The verification of the code was conducted through a dissociation model which has been presented by the literature. Although, its validation was not possible since no experimental data is currently available. The hydrate growth rate was evaluated by studying the influence of the thermodynamic conditions, the hydrate porosity and thermal conductivity, the pipe diameter and the gas availability. As a result, it has been noticed that the hydrate porosity and the gas availability had great influence in the hydrate growth rate.

Keywords: Hydrates, growth rate, heat and mass transfer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação	1
Figura 1.2 - Estrutura I	2
Figura 1.3 - Estrutura II	2
Figura 1.4 - Estrutura H.....	3
Figura 1.5 - Cinética de formação de hidratos sob transporte.....	4
Figura 1.6 - Ruptura da tubulação por um plugue de hidrato.	5
Figura 1.7 - Equilíbrio de fases para formação de hidrato ao longo de uma linha de produção.	6
Figura 2.1 - Condições de contorno assumidas (UCHIDA <i>et al.</i> , 1999).	10
Figura 2.2 - Taxa de propagação da frente de hidrato, v_f , em função de ΔT	11
Figura 2.3 - Modelo do filme de hidrato (MORI, 2001 - Adaptado).....	13
Figura 2.4 - Modelo de Mori (2001) comparado com os valores experimentais de Uchida <i>et al.</i> (1999). (MORI, 2001 - Adaptado).....	14
Figura 2.5 - (a) Taxa de crescimento de hidrato de metano com temperaturas de equilíbrio constante; (b) Taxa de crescimento de hidrato de metano para temperatura de banho constante (FREER <i>et al.</i> , 2001 - Adaptado).....	15
Figura 2.6 - Domínio da modelagem matemática (FREER <i>et al.</i> , 2001 - Adaptado).15	
Figura 2.7 - Solução analítica para o modelo de fronteira móvel (FREER <i>et al.</i> , 2001 - Adaptado).....	17
Figura 2.8 - Modelo de taxa de crescimento com efeitos cinéticos e de convecção combinados e ajustados. (FREER <i>et al.</i> , 2001 - Adaptado).....	18
Figura 2.9 - (a) <i>Straight-front model</i> e (b) Malha numérica.	20
Figura 2.10 - <i>Semicircular-front model</i> dividido em dois domínios A e B.	22
Figura 2.11 - Malha computacional para o <i>Semicircular-front model</i>	23

Figura 2.12 - (a) Velocidade da frente para hidrato de CO ₂ . (b) Velocidade da frente para hidrato de CH ₄ . (MOCHIZUKI e MORI, 2006 - Adaptado)	24
Figura 2.13 - (a) Geometria do modelo de dissociação de hidratos. (b) Perfil de temperatura representativo (KELKAR <i>et al.</i> , 1998 - Adaptado).....	28
Figura 2.14 - Taxa de movimentação das frentes com tempo para dissociar um hidrato de 15.2cm (KELKAR <i>et al.</i> , 1998 - Adaptado).....	29
Figura 2.15 - (a) Seção transversal do tubo com as três fases presentes na dissociação. (b) Perfis de temperatura em cada fase e movimento das fronteiras.	31
Figura 2.16 - Comparação entre os tempos de dissociação de hidrato experimental e numérico (PETERS <i>et al.</i> , 2000 - Adaptado).....	33
Figura 2.17 - Comparação dos dados experimentais com o modelo QSS em coordenadas cilíndricas para várias porosidades (ESBEN <i>et al.</i> , 2002 - Adaptado).....	35
Figura 2.18 - Dados experimentais e numéricos para dois plugues de etano de (a) 70 mm e (b) 107,5 mm (HONG <i>et al.</i> , 2006 - Adaptado)	38
Figura 2.19 - (a) Filme de hidrato modelado com uma espessura fina e permeável. (b) Seção transversal do hidrato, ilustrando a porosidade, a tortuosidade, o raio de capilaridade e o ângulo na interface. (MOCHIZUKI e MORI, 1997 - Adaptado)	44
Figura 2.20 - Ilustração esquemática do modelo estudado (MOCHIZUKI e MORI, 2000 - Adaptado).....	46
Figura 2.21 - Mistura água-gás dentro de uma geometria fechada retangular.....	50
Figura 2.22 - Perfil de concentração do gás dissolvido em função do tempo logo após a formação do filme de hidrato (DAVIES, 2009 - Adaptado).	51
Figura 3.1 - Crescimento de hidrato na parede do tubo.	54
Figura 3.2 - Malha unidimensional regular e radial com o método dos volumes finitos e condições de contorno para presença de escoamento.	59
Figura 3.3 - Fluxograma do crescimento de hidrato na presença de escoamento. ...	64

Figura 3.4 - Malha unidimensional regular e radial com o método dos volumes finitos e condições de contorno para condição de parada de produção.....	65
Figura 3.5 - Fluxograma do crescimento de hidrato em condição de parada.....	71
Figura 4.1 - Esquema de dissociação de um plugue de hidrato.....	74
Figura 4.2 - Taxa de dissociação de um plugue de hidrato ao longo do tempo.	77
Figura 4.3 - Teste de malha para modelo de dissociação.....	78
Figura 4.4 - Teste de malha para o crescimento de hidrato de CO ₂ (a) e CH ₄ (b) na presença de escoamento.	80
Figura 4.5 - Crescimento de hidrato de CO ₂ (a) e CH ₄ (b) na presença de escoamento.....	81
Figura 4.6 - Dependência da transferência de calor e massa para o crescimento dos hidrato de CO ₂ (a) e CH ₄ (b) com 90% de porosidade.....	83
Figura 4.7 - Teste de malha para o crescimento de hidrato de CO ₂ em condição de parada de linha.	84
Figura 4.8 - Influência da porosidade no crescimento de hidrato de dióxido de carbono em condição de parada.....	85
Figura 4.9 - Crescimento de hidrato de CO ₂ para porosidades menores que 85%...86	
Figura 4.10 - Análise de sensibilidade da condutividade térmica do hidrato.	89
Figura 4.11 - (a) Dependência das transferências de calor e massa durante o crescimento de hidrato de CO ₂ com 90% de porosidade. (b) Zoom da figura (a) para os primeiros instantes.	90
Figura 4.12 - Dependência da transferência de calor e massa para o crescimento do hidrato de CO ₂ com 60% de porosidade.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros da taxa de reação de hidrato de metano.	42
Tabela 3.1 - Propriedades e parâmetros de escoamento	73
Tabela 4.1 - Tempos de dissociação de plugue de hidrato.	79
Tabela 4.2 - Solubilidade de CO ₂ na água em função da temperatura inicial do fluido	87
Tabela 4.3 - Tempo de formação de plugue para diferentes temperaturas de fluido.	88
Tabela 4.4 - Tempo de bloqueio por hidrato de CO ₂ com porosidade de 90% em função do diâmetro do tubo.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	Computational Fluid Dynamics
CSM	Colorado School of Mines
CSMGem	Software livre criado pelo CSM para calcular o equilíbrio de fases
FORTRAN	Linguagem de Programação
NUEM	Núcleo de Escoamento Multifásico
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
TDMA	Tridiagonal Matrix Algorithm
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

NOTA IMPORTANTE

Como não há uma conformidade das variáveis usadas na literatura, a listagem a seguir é referente apenas ao que foi utilizado no modelo matemático proposto para estudo que está apresentado no Capítulo 3 desta dissertação. A nomenclatura das variáveis contidas nos modelos da literatura são apresentadas no texto na seqüência do seu aparecimento.

Descrição	Unidade
A Área de contato entre fase hidrato e aquosa	$[m^2]$
C Concentração	$[mol.kg^{-1}]$
C_p Calor específico à pressão constante	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
D_i Diâmetro interno	$[mm]$
D_{gi} Coeficiente de difusão binária do gás na fase i	$[m^2.s^{-1}]$
k Condutividade térmica	$[J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}]$
\bar{h} Coeficiente médio de transferência de calor	$[J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-1}]$
\bar{h}_m Coeficiente médio de transferência de massa	$[m.s^{-1}]$
L Calor latente de formação de hidrato	$[J.kg^{-1}]$
\tilde{L} Calor latente de formação de hidrato	$[J.mol^{-1}]$
M Massa molecular	$[g.mol^{-1}]$
N Instante de tempo N	$[-]$
\dot{n} Fluxo molar de gás	$[mol.s^{-1}.m^{-2}]$
n Número de hidratação	$[-]$
Nu Número de Nusselt	$[-]$
P Pressão	$[bar]$
Pr Número de Prandtl	$[-]$
\dot{Q} Fluxo total de calor	$[J.s^{-1}.m^{-2}]$

r	Raio	$[mm]$
R_i	Raio interno do tubo	$[mm]$
R	Constante universal dos gases	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
Re	Número de Reynolds	$[-]$
Sc	Número de Schmidt	$[-]$
Sh	Número de Sherwood	$[-]$
t	Tempo	$[s]$
T	Temperatura	$[K]$
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	$[-]$
v	Velocidade	$[m.s^{-1}]$

Letras Gregas

α	Difusividade térmica	$[m^2.s^{-1}]$
δ	Espessura do filme de hidrato	$[\mu m]$
ε	Porosidade do hidrato	$[-]$
μ	Viscosidade dinâmica	$[Pa.s]$
ρ	Densidade	$[kg.m^{-3}]$
ν	Viscosidade cinemática	$[m^2.s^{-1}]$

Subscritos

g	Relativo ao componente gás
h	Relativo à fase hidrato
i	Indica a interface líquido-hidrato
w	Relativo à fase aquosa
o	Na posição da parede do tubo
∞	Indica o meio aquoso no centro do tubo
$mesh$	Indica o tamanho total da malha

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo	7
1.2 Justificativa	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 Modelos experimentais, matemáticos e numéricos para a previsão de crescimento de hidratos – Transferência de calor.....	9
2.1.1 Uchida <i>et al.</i> (1999)	9
2.1.2 Mori (2001)	12
2.1.3 Freer <i>et al.</i> (2001).....	14
2.1.4 Mochizuki e Mori (2006).....	19
2.2 Modelos experimentais, matemáticos e numéricos para a previsão de dissociação de hidratos – Transferência de calor.....	27
2.2.1 Kelkar <i>et al.</i> (1998)	27
2.2.2 Peters <i>et al.</i> (2000).....	30
2.2.3 Esben <i>et al.</i> (2002)	33
2.2.4 Hong <i>et al.</i> (2006).....	36
2.3 Considerações parciais sobre a modelagem térmica	40
2.4 Modelos experimentais, matemáticos e numéricos para a previsão de crescimento de hidratos – Transferência de massa.....	41
2.4.1 Vysniaukas e Bishnoi (1983).....	41
2.4.2 Bishnoi <i>et al.</i> (1987).....	42
2.4.3 Mochizuki e Mori (1997)	43
2.4.4 Mochizuki e Mori (2000)	45
2.4.5 Davies (2009)	49
2.5 Considerações parciais sobre a transferência de massa	52
3 MODELAGEM MATEMÁTICA E NUMÉRICA.....	53
3.1 Descrição física do problema	54
3.1.1 Crescimento de hidrato na presença de escoamento.....	54
3.1.2 Crescimento de hidrato em condição de parada	65
3.2 Propriedades e parâmetros de escoamento	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
4.1 Verificação do Modelo Matemático	74
4.1.1 Resultados para dissociação de plugue de hidrato	77
4.1.2 Conclusões da validação do modelo.....	79

4.2	Crescimento de hidrato na presença de escoamento.....	80
4.2.1	Teste de malha para o problema com escoamento.....	80
4.2.2	Efeito da Porosidade	81
4.2.3	Análise da transferência de calor e massa	82
4.3	Crescimento de hidrato em condição de parada	84
4.3.1	Teste de malha para o problema com condição de parada.....	84
4.3.2	Efeito da Porosidade	85
4.3.3	Efeito da temperatura inicial do fluido	87
4.3.4	Influência do diâmetro do tubo no tempo de bloqueio da linha	88
4.3.5	Análise de sensibilidade da condutividade térmica do hidrato.....	89
4.3.6	Análise da transferência de calor e massa	90
5	CONCLUSÕES.....	92
6	TRABALHOS FUTUROS.....	93
	REFERÊNCIAS.....	94
	APÊNDICE A – Perfil de temperatura da fase hidrato para o caso de crescimento de hidrato na presença de escoamento	97
	APÊNDICE B – Código FORTRAN do modelo de crescimento de hidrato na presença de escoamento	98
	APÊNDICE C – Perfis de temperatura e de concentração para o caso de crescimento de hidrato em condição de parada de linha	105
	APÊNDICE D – Código FORTRAN do modelo de crescimento de hidrato em condição de parada de linha	108
	APÊNDICE E – Perfil de Temperatura do modelo de dissociação de Hong <i>et al.</i> (2006).....	123
	APÊNDICE F – Código FORTRAN Para o modelo de dissociação de Hong <i>et al.</i> (2006).....	124

1 INTRODUÇÃO

Hidratos podem ser encontrados *in situ* nas profundezas dos oceanos, em regiões de baixas temperaturas (*permafrost*), e também em atividades industriais causando inconvenientes, como o bloqueio de linhas de transporte de gás. Desde 1970, pesquisas envolvendo hidratos têm sido motivadas devido a problemas na área de produção e processamento em ambientes pouco usuais, como na Sibéria, Mar do Norte e na perfuração em águas profundas (SLOAN e KOH, 2008).

Hidratos são sólidos cristalinos que consistem em moléculas de água interconectadas através de ligações de hidrogênio, formando uma estrutura cristalina, com cavidades livres, que possibilitam a oclusão de moléculas de hidrocarbonetos leves, provenientes do gás natural ou de hidrocarbonetos líquidos (moléculas hóspedes).

As moléculas de gás natural normalmente ocluídas são de metano, etano, propano e dióxido de carbono (SLOAN e KOH, 2008). A Figura 1.1 ilustra a retirada de um plugue de hidrato formado no interior de uma tubulação.



Figura 1.1 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação

Fonte: <http://hydrates.mines.edu/CHR/FlowAssurance.html>

No final dos anos 40 e meados dos anos 50 do século passado, através de dados obtidos experimentalmente por difração de raios-X, von Stackelberg e outros

colaboradores (CLAUSSEN, PAULING e MARSH *apud* SLOAN e KOH, 2008), descobriram duas estruturas cristalinas distintas de hidratos, chamadas de estrutura I (sI) e estrutura II (sII). A Figura 1.2 e a Figura 1.3 mostram os esquemas das células unitárias das estruturas I e II, respectivamente.

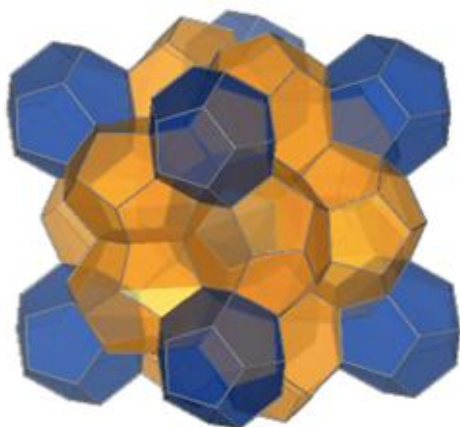


Figura 1.2 - Estrutura I

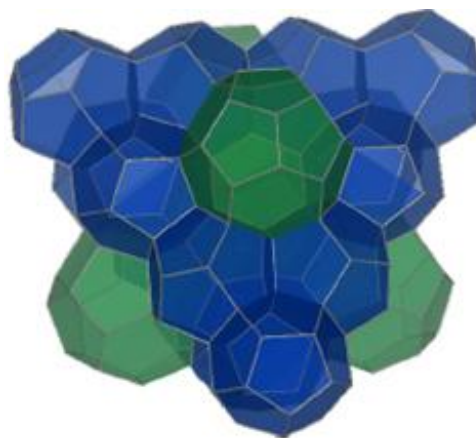


Figura 1.3 - Estrutura II

Fonte: SLOAN e KOH, 2008.

Uma célula unitária da estrutura I (Figura 1.2), constituída por 46 moléculas de água, possui cavidades que se diferem quanto ao tamanho. Essa estrutura é constituída por 2 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}), e 6 cavidades maiores, que possuem 14 faces, sendo 12 pentagonais e 2 hexagonais ($5^{12}6^2$). As moléculas de gases associadas à formação de hidratos de estrutura I são aquelas relativamente pequenas (por exemplo, as moléculas de metano, etano e dióxido de carbono).

A estrutura II, também possui cavidades que diferem entre si no tamanho. Essa estrutura é ilustrada na Figura 1.3 e é composta por 16 cavidades menores, que possuem 12 faces pentagonais (5^{12}) e por 2 cavidades maiores, que possuem 12 faces pentagonais e 4 hexagonais ($5^{12}6^4$). As moléculas de propano e iso-butano, por exemplo, são gases que formam hidratos de estrutura II.

Em meados dos anos 80, houve a descoberta de uma terceira estrutura de hidrato, a estrutura H (sH), por Ripmeester *et al.* (1987). Uma célula unitária dessa estrutura (Figura 1.4) é constituída por 3 cavidades pequenas 5^{12} (12 faces

pentagonais), duas cavidades médias $4^35^66^3$ (3 faces quadradas, 6 pentagonais e três hexagonais) e uma grande $5^{12}6^8$ (12 faces pentagonais e oito faces hexagonais).

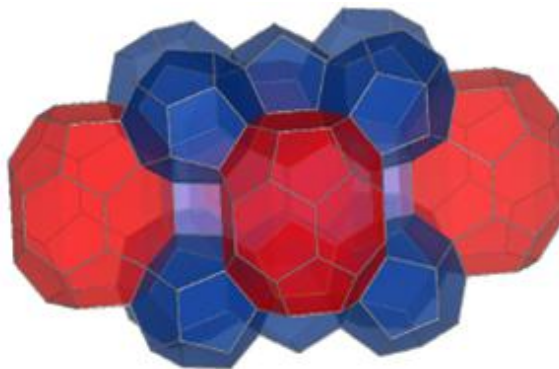


Figura 1.4 - Estrutura H.
Fonte: SLOAN e KOH, 2008.

A formação da estrutura H requer moléculas pequenas, como as de metano, e moléculas maiores, como as moléculas existentes na gasolina e em frações leves de nafta. Moléculas grandes como a do iso-pentano, podem formar a estrutura H quando acompanhadas de moléculas menores como as de metano.

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

Uma das aplicações mais diretas hoje em dia envolve a ocorrência de grandes massas de hidratos em tubulações de gás natural, por exemplo, nas regiões árticas e no mar, obstruindo parcialmente ou completamente o escoamento dos fluidos na produção de petróleo (SLOAN e KOH, 2008).

Nas atividades de exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas encontram-se condições favoráveis à formação de hidratos (alta pressão e baixa temperatura). Uma das preocupações nas atividades de exploração e produção é evitar a aglomeração dos hidratos, que podem bloquear as tubulações formando plugues, reduz a produtividade, danifica equipamentos, afeta a segurança, e portanto, aumenta os gastos do processo e diminui os lucros. Esses bloqueios

tendem a acontecer quando há mau funcionamento de equipamentos, testes de poço com água ou quando é feito o *start-up* após o fechamento temporário da linha.

A Figura 1.5 mostra um esquema de como ocorre o início da formação de um plugue de hidrato em uma tubulação na qual há o escoamento de água, gás e óleo. A primeira etapa ocorre com a dispersão de partículas de água na fase óleo. Em seguida, essas partículas entram na região termodinâmica de formação de hidrato, estrutura que cresce rapidamente na interface óleo-água e na superfície interna do tubo, formando as superfícies sólidas dos hidratos ao redor da gotícula de água. Devido às forças de atração por capilaridade, ocorre a aglomeração dos hidratos e assim formam-se os plugues na tubulação. Os plugues de hidrato são formados durante operações transientes como, por exemplo, reinício do escoamento e fechamento do poço (SLOAN, 2000).

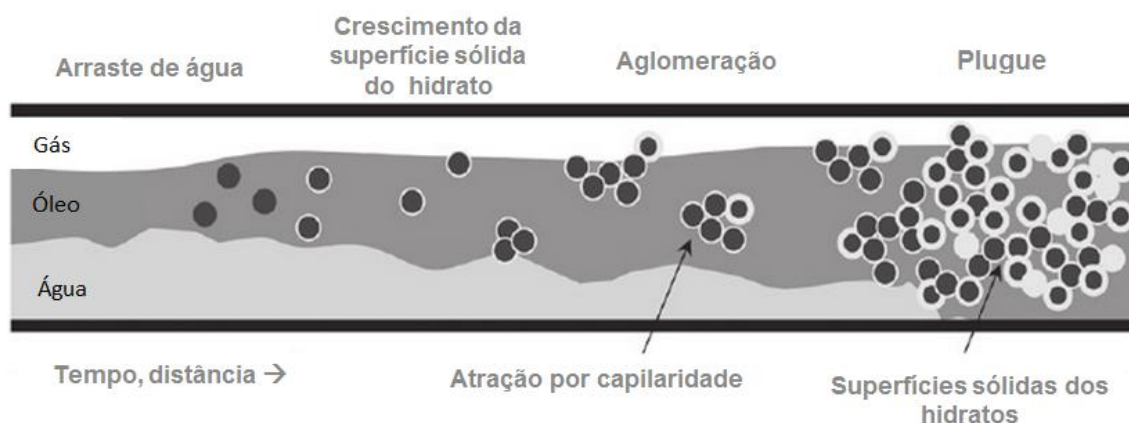


Figura 1.5 - Cinética de formação de hidratos sob transporte.

Fonte: SLOAN *et al.*, 2010 - Adaptado.

Os plugues de hidrato formados na tubulação podem aumentar a pressão na linha em que o fluido está escoando, causando ruptura em um determinado ponto da tubulação (Figura 1.6b). Outra forma da linha ser danificada seria o impacto do plugue de hidrato a alta velocidade com alguma obstrução, por exemplo, cotovelo ou um orifício (Figura 1.6a).

Essas estruturas podem ainda causar obstruções das linhas de amortecimento (*kill-lines*), obstrução do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do BOP (válvula para controle de erupções

gasosas, explosões), bloqueio da coluna de perfuração devido à formação de hidratos no *riser* (equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma) e dificuldade na abertura e fechamento das gavetas do BOP.

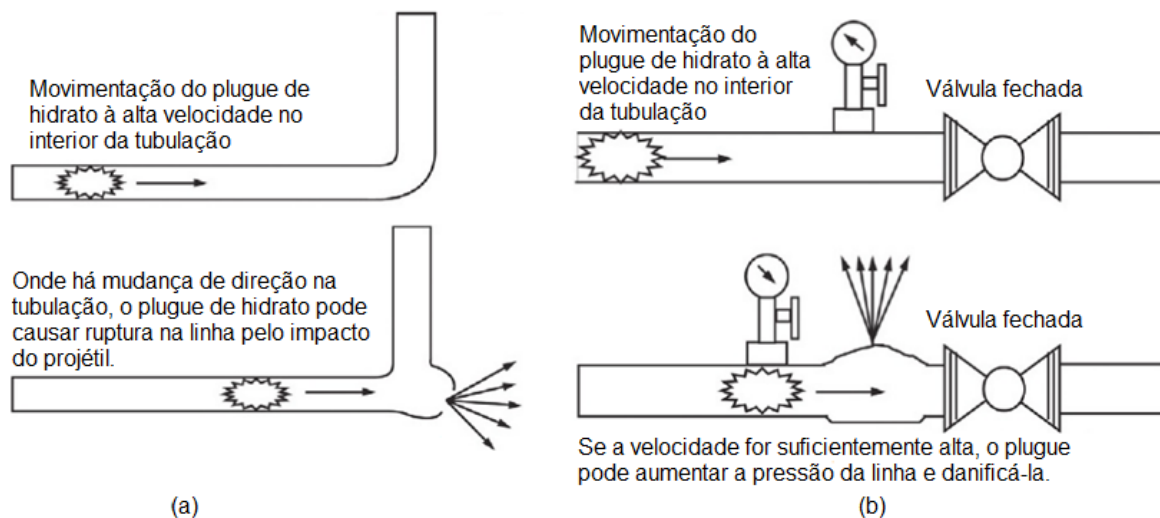


Figura 1.6 - Ruptura da tubulação por um plugue de hidrato.

Fonte: SLOAN *et al.*, 2010 - Adaptado.

Por outro lado, a formação de hidratos nas atividades de produção pode ser evitada ou retardada com a utilização de inibidores. Esses são classificados em três tipos: inibidores termodinâmicos, cinéticos e anti-aglomerantes, e a decisão por cada um deles depende da aplicação e da relação custo-benefício. Os inibidores termodinâmicos têm como objetivo reduzir a quantidade de água livre no sistema (água passível de sofrer mudança de estado de agregação, de acordo com as condições de pressão e temperaturas do sistema), e assim desfavorecer a formação dos hidratos. Esses podem ser salinos como o cloreto de sódio (NaCl), e alcoólicos como, por exemplo, o metanol. Os inibidores cinéticos retardam o início da nucleação e diminuem a taxa de crescimento de cristais de hidratos e os inibidores anti-aglomerantes retardam a aglomeração de cristais e facilitam o transporte dos núcleos já formados (evitam que se aglomerem).

A Figura 1.7 mostra por quais regiões do diagrama de equilíbrio de fases uma linha de produção passa, começando na cabeça do poço e subindo até a plataforma. A região cinza representa a região que fornece as condições termodinâmicas de formação de hidrato, enquanto a parte branca representa a região livre de hidratos. A região de formação de hidratos diminui quanto maior a quantidade de inibidor

injetado (no caso o metanol, MeOH). Pode-se estimar para esta linha de produção que valores acima de 25% de volume de metanol nunca formariam hidrato.

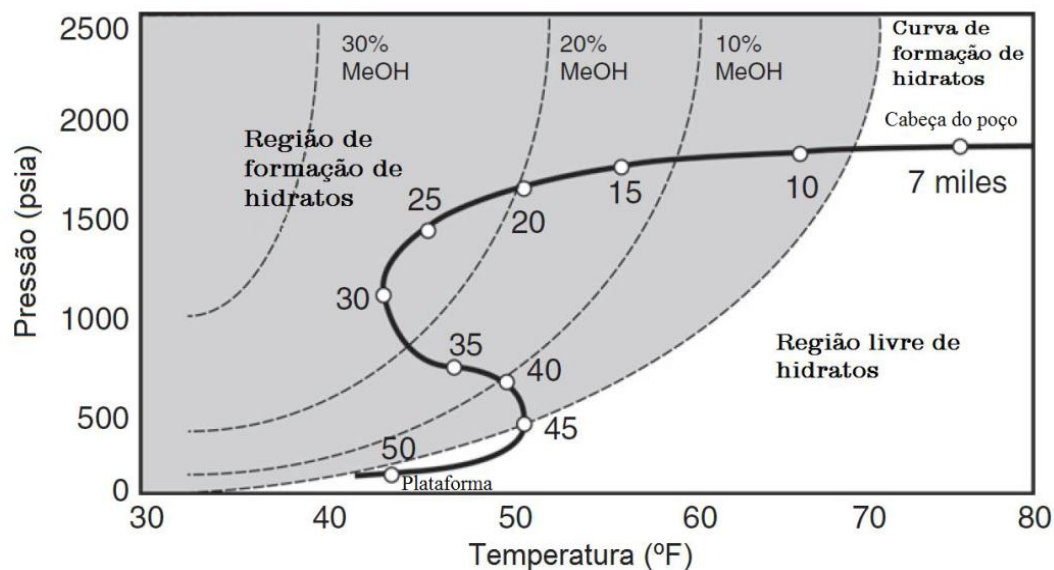


Figura 1.7 - Equilíbrio de fases para formação de hidrato ao longo de uma linha de produção.
Fonte: SLOAN *et al.*, 2011 - Adaptado.

Portanto, se a composição química e as condições termodinâmicas presentes durante a extração de petróleo são conhecidas, pode-se estabelecer a curva de equilíbrio trifásico e as condições de mudança de fase que farão o hidrato nuclear e crescer nas interfaces água-gás, água-óleo ou ainda na superfície no tubo.

A fim de poder controlar e gerenciar melhor as condições de produção de petróleo, vários modelos de formação e deposição de hidratos foram concebidos por alguns grupos de pesquisa ao redor do mundo (UCHIDA *et al.*, 1999; FREER *et al.*, 2001; MORI, 2001; MOCHIZUKI e MORI, 2006; VYSNIAUKAS e BISHNOI, 1983; BISHNOI, 1987). Entretanto, esses modelos descritos na literatura consideravam os fenômenos de formação de hidratos de maneira independente, não representando satisfatoriamente os dados experimentais.

Desta maneira, observou-se uma necessidade de tratar dos fenômenos de formação, crescimento e deposição de hidratos de forma simultânea. Tais fenômenos são representados pela transferência de calor e pela transferência de massa, que indicam se as moléculas de água e gás estão abaixo da temperatura de mudança de fase e se há uma quantidade suficiente delas para reação.

1.1 Objetivo

Neste trabalho é desenvolvido um estudo teórico sobre o crescimento de hidratos de metano e dióxido de carbono na parede de tubulações utilizadas na produção de óleo e gás. Dois cenários distintos para o crescimento da camada de hidrato são vislumbrados: o primeiro deles tratando do crescimento na presença de escoamento, e o segundo sob condição de parada de linha.

Para atingir o objetivo proposto, o crescimento de hidrato é modelado utilizando as equações de conservação de energia e massa em regime transiente e de forma acoplada. Ou seja, deseja-se calcular a taxa de crescimento máxima permitida para cada instante de tempo.

1.2 Justificativa

No Brasil, há um grande volume de atividades de exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas. Um dos motivos para a relevância no desenvolvimento das atividades *offshore* (marítimas) foi a descoberta de petróleo na região do pré-sal nas bacias do Sul e Sudeste do Brasil, uma vez que a avaliação do potencial petrolífero nessa área indica volumes de óleo e gás significativos.

A medida que são realizadas atividades de exploração e produção em regiões cada vez mais profundas, novos cenários envolvendo problemas operacionais podem surgir, como a formação de hidratos, comprometendo a segurança do poço, a eficiência operacional e principalmente a rentabilidade.

Garantir o escoamento dos fluidos em operações de exploração e produção não é uma tarefa simples, mas é fundamental para assegurar principalmente a segurança nos poços de petróleo. Devido aos gradientes térmicos e diferenciais de pressão aos quais esses fluidos estão submetidos, há uma dificuldade no controle e no conhecimento das melhores condições de operação.

Com relação aos hidratos, a composição química do fluido, a temperatura e a pressão do sistema são cruciais para determinar a região de formação de hidratos.

Predizer em quais condições que as atividades de produção podem ser operadas é fundamental para a garantia do escoamento.

Os modelos matemáticos existentes utilizados para estimar o crescimento de hidratos são baseados ou na conservação da energia ou na conservação da massa de forma isolada. Ou seja, esses modelos não são acoplados e necessitam de parâmetros de ajustes provenientes de dados experimentais. Logo, espera-se que o modelo baseado nas leis de conservação da massa e da energia de forma acoplada possa representar melhor o fenômeno de deposição e crescimento de hidratos. Como consequência, espera-se ainda que a solução desse modelo possa ajudar no aprimoramento das estratégias de engenharia para o controle da formação de hidratos na produção de petróleo.

A contribuição deste projeto está na abordagem de um assunto pouco explorado no Brasil e no mundo. Diante da dificuldade do tema e de sua relevância diante das atividades de exploração de petróleo, o projeto possui o atrativo de contribuir para o desenvolvimento tecnológico na área petrolífera.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados estudos realizados abordando o crescimento e a dissociação de hidratos.

Num primeiro momento foram estudados os modelos de crescimento lateral de hidratos e na seqüência modelos de dissociação de hidratos. Estes estudos se dividiam em: correlações empíricas obtidas por regressão através de dados experimentais e modelos matemáticos com solução analítica e numérica. Os modelos matemáticos buscam atribuir significado físico-matemático aos dados experimentais por meio dos conhecimentos sobre balanço de energia.

Como os autores desses primeiros artigos sempre tinham que ajustar e estimar os valores da espessura do hidrato para fornecer relações sobre a velocidade de propagação da frente da estrutura, chegou-se a conclusão que o crescimento de hidrato deveria ser dependente tanto dos termos de transferência de calor quanto de transferência de massa. Dessa forma, na segunda parte da revisão o aspecto da transferência de massa é abordado.

2.1 Modelos experimentais, matemáticos e numéricos para a previsão de crescimento de hidratos – Transferência de calor

2.1.1 Uchida *et al.* (1999)

Uchida *et al.* (1999) analisaram experimentalmente o crescimento do filme de hidrato numa gota de água destilada imersa em CO₂ líquido com 99% de pureza. Por análise de imagens os autores puderam determinar a taxa de crescimento de hidrato no sentido da superfície da gota (crescimento lateral).

Nesse trabalho é apresentado um modelo de regressão linear para a taxa de crescimento do filme de hidrato ao longo da interface (v_f) em função da espessura do filme de hidrato (δ) e do grau do resfriamento do sistema ($\Delta T = T_s - T_{inf}$), também conhecido como sub-resfriamento. Esse modelo se baseou nas seguintes hipóteses:

1. Novos cristais de hidrato se formam apenas na frente do filme de hidrato, onde a temperatura é constante e igual à temperatura de equilíbrio do sistema numa determinada pressão;
2. A frente de crescimento de hidrato é modelada considerando-se uma geometria semicircular;
3. A espessura do filme (δ ou h) é aproximadamente $2r_c$ (raio crítico);
4. Regime quasi-permanente;
5. Crescimento da frente é unidimensional;
6. O calor liberado pela formação do cristal de hidrato na frente do hidrato já existente é removido por condução térmica;

As condições de contorno do problema são demonstradas na Figura 2.1:

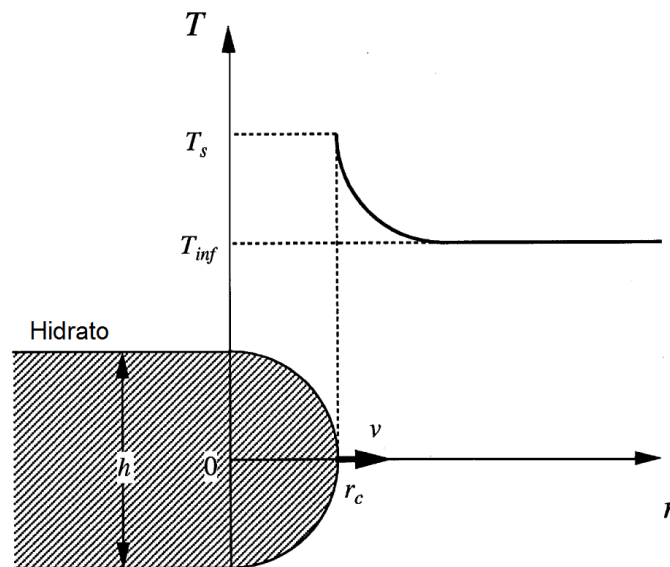


Figura 2.1 - Condições de contorno assumidas (UCHIDA *et al.*, 1999).

Fazendo um balanço de energia na frente de formação de hidrato (região do semicírculo), Uchida *et al.* (1999) chegaram à seguinte relação final:

$$v_f \lambda^{-1} = (L \rho_h r_c)^{-1} \Delta T \quad (2.1)$$

onde, v_f é a taxa de crescimento lateral do hidrato (mm/s), λ a condutividade térmica do meio (W/mm.K), L o calor latente da formação de hidrato (em J/g.mol) e ρ_h a densidade do hidrato (g.mol/mm³).

Substituindo os valores conhecidos para a Equação (2.1) e estimando a espessura do filme para que se ajustasse aos valores experimentais (único parâmetro desconhecido), os autores chegaram à seguinte relação pelo método de regressão linear:

$$v_f = (1,73 \pm 0,16)\Delta T \quad (2.2)$$

A Figura 2.2 mostra os valores experimentais e os compara com a relação da Equação (2.2), de onde se chega a um coeficiente de correlação de 0,90 para uma espessura de filme de 0,13 μ m.

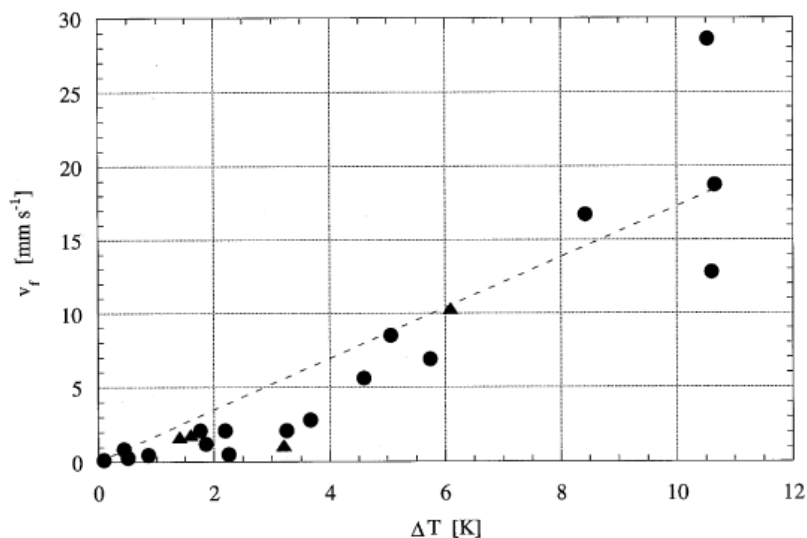


Figura 2.2 - Taxa de propagação da frente de hidrato, v_f , em função de ΔT .
(UCHIDA *et al.*, 1999)

Analisando a Figura 2.2 observa-se que o modelo desenvolvido por Uchida *et al.* (1999) não se ajustou bem ao modelo experimental. Algumas possíveis causas são apontadas, como por exemplo, a utilização da condutividade térmica apenas para a água, negligenciando a condutividade térmica do gás carbônico. Entretanto, os autores apontaram que a diferença de condutividade térmica entre esses dois

componentes é de aproximadamente cinco vezes nesse sistema, o que resultaria numa diminuição da precisão.

Uchida *et al.* (1999) afirmam ainda que a taxa de crescimento na espessura do hidrato foi de um milhão de vezes menor que a taxa de propagação na interface.

A taxa de propagação do filme tem muito mais dependência com a diferença de temperatura do que com a pressão.

2.1.2 Mori (2001)

Mori (2001) apresentou um método para estimar a taxa de crescimento lateral a partir de um modelo de transferência de calor por convecção, correlacionando a taxa de crescimento do filme de hidrato ao longo da interface (v_f) com a espessura do filme de hidrato (δ) e o sub-resfriamento do sistema ($\Delta T = T_s - T$). Ele comparou seu modelo com os dados experimentais conseguidos por Uchida *et al.* (1999) e por Hirai *et al.* (1999). Em ambos os casos a espessura do filme foi estimada. Mori observou no trabalho de Uchida *et al.* (1999) que o gráfico criado por ele não indicava uma correlação linear, portanto, ele propôs uma correlação que levasse em conta uma lei de potência para a diferença de temperatura.

O modelo apresentado por Mori (2001) é baseado na ideia de que a frente do crescimento lateral de hidrato na interface água-CO₂ líquido deve observar uma contracorrente de módulo igual à velocidade de crescimento do hidrato, mas de sentido contrário. Assim, a velocidade relativa da frente do filme será nula para um referencial inercial que se encontra também na interface.

O calor transmitido na frente do filme é removido para o fluido através da transferência de calor convectiva em regime permanente. A frente do filme de hidrato tem geometria semicircular e sua temperatura é constante e igual ao do equilíbrio trifásico. Assim como no modelo de Uchida *et al.* (1999), a transferência de calor por condução através do filme de hidrato é ignorada. A Figura 2.3 mostra a geometria e hipóteses consideradas.

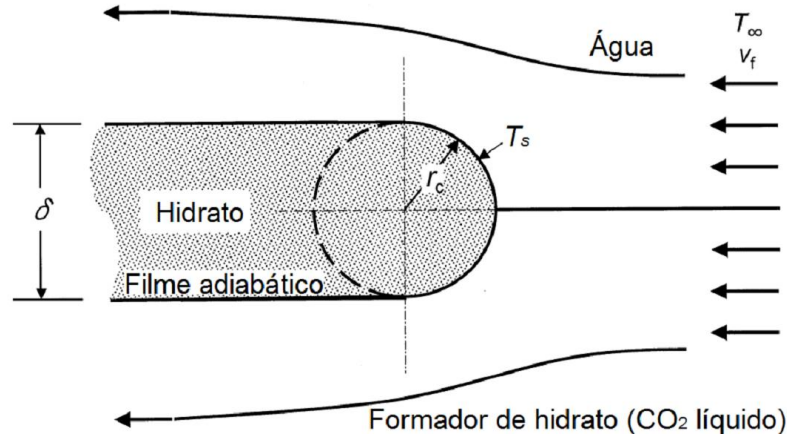


Figura 2.3 - Modelo do filme de hidrato (MORI, 2001 - Adaptado).

Para sua modelagem matemática, Mori (2001) assumiu que o balanço de energia na frente do hidrato possui um coeficiente de transferência de calor médio diferente para cada quadrante (uma parte em contato com a água, outra em contato com o fluido formador de hidrato – CO₂ líquido ou gasoso). Esses coeficientes são verificados a partir dos coeficientes da equação de Hilpert (INCROPERA, 2008) para um regime de escoamento cruzado, uniforme e normal a um cilindro. Desta maneira, Mori (2001) chegou à seguinte expressão:

$$v_f \delta = C \Delta T^{3/2} \tag{2.3}$$

$$C = \left[\frac{\pi A}{4} \frac{1}{\rho_h \Delta h_h} \left(\frac{\lambda_w}{\kappa_w^{1/3}} + \frac{\lambda_g}{\kappa_g^{1/3}} \right) \right]^{3/2} \tag{2.4}$$

onde κ representa a difusividade térmica, ρ a densidade mássica, Δh_h o calor de formação de hidrato, λ a condutividade térmica e os índices w e h se referem às fases de água e de hidrato, respectivamente.

Desta maneira, a nova relação que prediz uma taxa de crescimento lateral com lei de potência de 3/2 é consideravelmente melhor do que a correlação linear proposta por Uchida *et al.* (1999), como se pode observar na Figura 2.4.

Pode-se observar que a espessura do hidrato também foi estimada por Mori (2001), onde o valor de 0,3 μ m apresentou o melhor ajuste. É importante notar que essa correlação melhorada é consequência da hipótese de transferência de

calor por convecção. Entretanto, esse modelo tem algumas limitações, pois ele não levaria em consideração os efeitos cinéticos da cristalização.

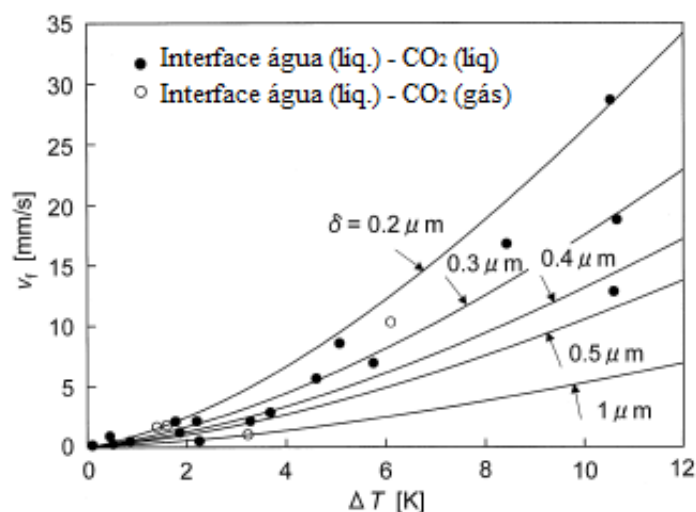


Figura 2.4 - Modelo de Mori (2001) comparado com os valores experimentais de Uchida *et al.* (1999). (MORI, 2001 - Adaptado)

2.1.3 Freer *et al.* (2001)

Freer *et al.* (2001) estudaram experimentalmente a taxa de crescimento lateral de hidratos na interface água-metano (CH_4). Eles também formularam um modelo matemático para correlacionar essa taxa de crescimento com o grau de sub-resfriamento.

Nesse trabalho, a taxa de crescimento lateral foi calculada de duas maneiras diferentes: como função da temperatura de banho (T_b) e em função da temperatura de equilíbrio na pressão do experimento. A Figura 2.5 (a) mostra a taxa de crescimento lateral do hidrato de metano como função da temperatura de banho para diferentes temperaturas de equilíbrio e a Figura 2.5 (b) mostra a mesma taxa em função da temperatura de equilíbrio para diferentes temperaturas de banho.

Na Figura 2.5 (a) observa-se que a taxa de crescimento tem uma dependência linear com temperatura de banho, porém, os resultados só são válidos para temperaturas de equilíbrio constantes. Já a Figura 2.5 (b) mostra que a mesma taxa tem um comportamento não linear quando comparada à temperatura de equilíbrio trifásico. Isso implica que não há uma única taxa de crescimento para a mesma força

motriz ($\Delta T = T_{iri} - T$) e que ambas as temperaturas de meio e de equilíbrio devem ser especificadas para definir adequadamente o comportamento molecular na interface.

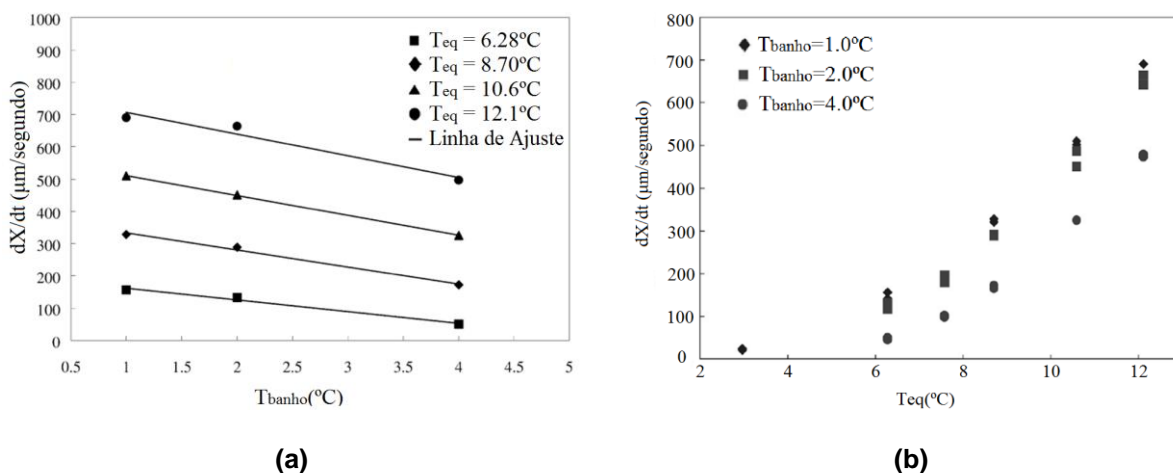


Figura 2.5 - (a) Taxa de crescimento de hidrato de metano com temperaturas de equilíbrio constante; (b) Taxa de crescimento de hidrato de metano para temperatura de banho constante (FREER *et al.*, 2001 - Adaptado).

Freer *et al.* (2001) tentaram inicialmente reproduzir os dados experimentais com um modelo simplificado para transferência de calor transiente e condutiva. Foi assumido um modelo unidimensional com uma fronteira de hidrato plana e móvel que cresce ao longo de uma fase de água semi-infinita e estacionária, como mostrado na Figura 2.6.

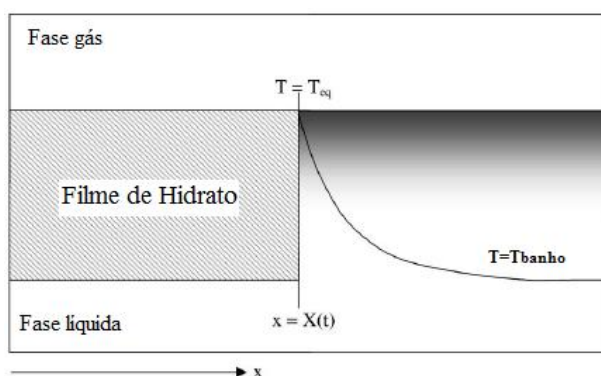


Figura 2.6 - Domínio da modelagem matemática (FREER *et al.*, 2001 - Adaptado)

A equação para o balanço de energia para este problema é dada pela Equação (2.5a) e suas condições inicial e de contorno são dadas a seguir pelas Equações (2.5b), (2.5c) e (2.5d), respectivamente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_w \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.5a)$$

$$T(0, x) = T_{bulk} \quad (2.5b)$$

$$T(t, X(t)) = T_{eq} \quad (2.5c)$$

$$-k_w \frac{\partial T(t, X(t))}{\partial x} = \rho_H \lambda_H \frac{dX}{dt} \quad (2.5d)$$

sendo α a difusividade térmica, k a condutividade térmica, ρ a densidade e λ o calor de mudança de fase. Os índices w e h representam a fase líquida da água e a fase hidrato, respectivamente.

Das Equações (2.5a) a (2.5d) é possível extrair uma solução analítica para a velocidade da fronteira móvel, definida por:

$$\frac{dX}{dt} = \xi \sqrt{\frac{\alpha_w}{t}} \quad (2.6)$$

onde ξ representa a raiz da equação transcendental (2.7):

$$\xi \operatorname{erfc}\left(\xi \frac{\rho_H}{\rho_w}\right) \exp\left(\xi \frac{\rho_H}{\rho_w}\right) = \frac{k_w (T_{eq} - T_b)}{\rho_H \lambda_H \alpha_w \sqrt{\pi}} \quad (2.7)$$

Os resultados deste modelo matemático não condizem com os dados experimentais, como é mostrado na Figura 2.7.

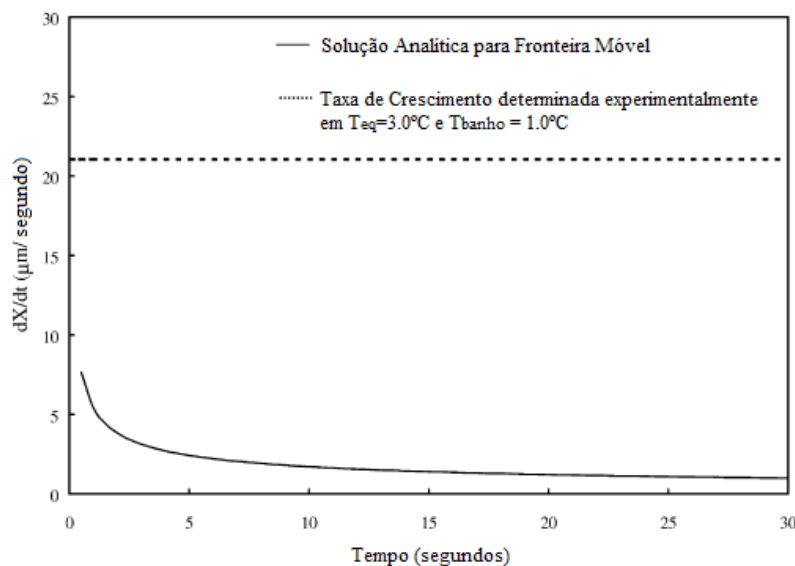


Figura 2.7 - Solução analítica para o modelo de fronteira móvel (FREER *et al.*, 2001 - Adaptado).

Freer *et al.* (2001) concluíram que a grande disparidade entre os resultados analítico e experimental indicou que a transferência de calor adicional ocorria através da convecção.

A convecção natural na fronteira móvel pode ocorrer através de dois mecanismos: escoamento devido ao empuxo e devido à capilaridade nos poros formados no interior dos hidratos. Considerando que a espessura sofre pouca alteração com a força de empuxo, espera-se obter um coeficiente de transferência de calor constante.

A fim de dar uma direção para a solução deste problema, os autores sugeriram que um novo modelo fosse adotado combinando o efeito cinético da interface com a transferência de calor por convecção. Assim, a condição de contorno da Equação (2.5d) foi substituída pela Equação (2.8a), assumindo o coeficiente de transferência de calor constante e a dependência cinética proveniente da expressão de Arrhenius, Equação (2.8c).

$$\rho_H \lambda_H \frac{dX}{dt} = K(T_{eq} - T_{banho}) \tag{2.8a}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \tag{2.8b}$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT_{eq}}\right) \tag{2.8c}$$

onde K é a resistência total, h o coeficiente de transferência de calor, k o coeficiente de taxa cinética para o hidrato, k_0 o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

Os parâmetros ajustados por regressão mostraram uma concordância razoável com os valores típicos de cristalização e o modelo de predição se ajustou bem aos valores experimentais.

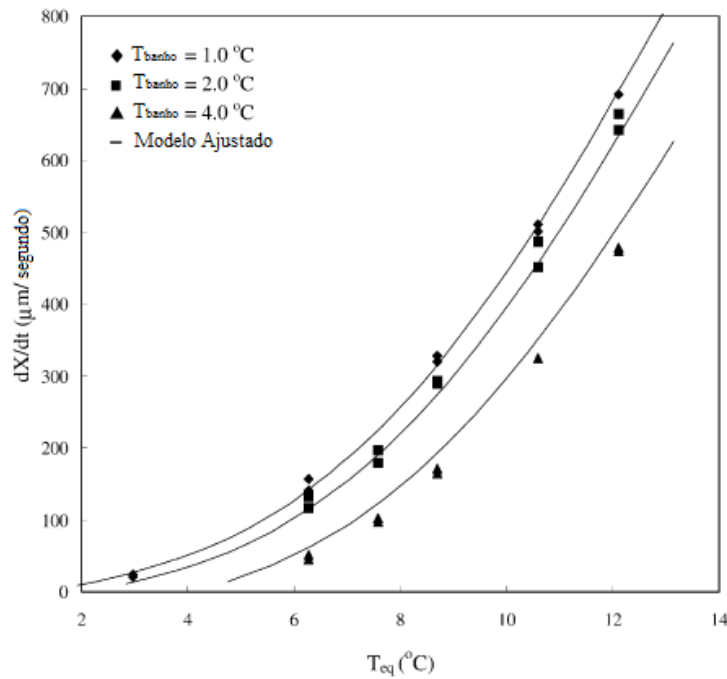


Figura 2.8 - Modelo de taxa de crescimento com efeitos cinéticos e de convecção combinados e ajustados. (FREER *et al.*, 2001 - Adaptado)

2.1.4 Mochizuki e Mori (2006)

Mochizuki e Mori (2006) fizeram uma revisão dos três artigos anteriores, apontaram seus principais aspectos e compararam seus resultados obtidos numericamente para a taxa de crescimento da frente em função da diferença de temperatura com os obtidos pelos experimentos de Uchida *et al.* (1999) e Freer *et al.* (2001).

Apesar de Freer *et al.* (2001) terem afirmado que a modelagem baseada apenas na transferência de calor transiente com fronteira móvel não ser válida, Mochizuki e Mori (2006) sugerem que este mesmo modelo está correto, mas que deveria ser reescrito considerando um problema bidimensional com balanço de energia na frente do filme. Desta maneira, a hipótese de convecção e reação cinética proposta por Freer *et al.* (2001) seria desnecessária.

Dois modelos matemáticos resolvidos pelo método de volumes finitos com esquema de discretização totalmente implícito foram propostos para rastrear a frente dos hidratos de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂):

1. Frente do filme modelado como parede plana (*straight-front model*);
2. Frente do filme modelado como parede semicircular (*semicircular-front model*).

Para isso, Mochizuki e Mori (2006) assumiram as seguintes hipóteses:

1. Filme de hidrato é uniforme e constante em espessura ao longo do tempo;
2. Formação de cristais de hidratos ocorre apenas na frente do filme;
3. A frente do filme de hidrato é mantida à temperatura de equilíbrio trifásico;
4. Regime transiente;
5. Transferência de calor por condução bidimensional;
6. Espessura do filme foi estimada;
7. O hidrato cresce unidirecionalmente ao longo da interface, mas posicionado dentro da água;

8. O filme de hidrato possui uma estrutura macroscopicamente homogênea;
9. As fases da água, do fluido hospedeiro (*guest-fluid*) e a interface entre elas se estendem infinitamente;
10. Nenhum efeito de convecção ocorre nem na fase da água nem na fase do *guest-fluid*;
11. Utilização de uma condutividade efetiva para os nós da interface;
12. A solução da equação discretizada foi alcançada via método Gauss-Seidel por linha incorporado ao TDMA.

A Figura 2.9 (a) expõe o domínio utilizado para frente modelada como parede plana, onde os novos cristais de hidrato aparecem apenas na frente de formação do hidrato. A Figura 2.9 (b) mostra a malha numérica concebida para este caso, refinando-se em uma malha uniforme na frente do hidrato, onde as trocas térmicas são mais significativas. Distanciando-se 10nm da frente de crescimento do hidrato a malha passa a ser não uniforme.

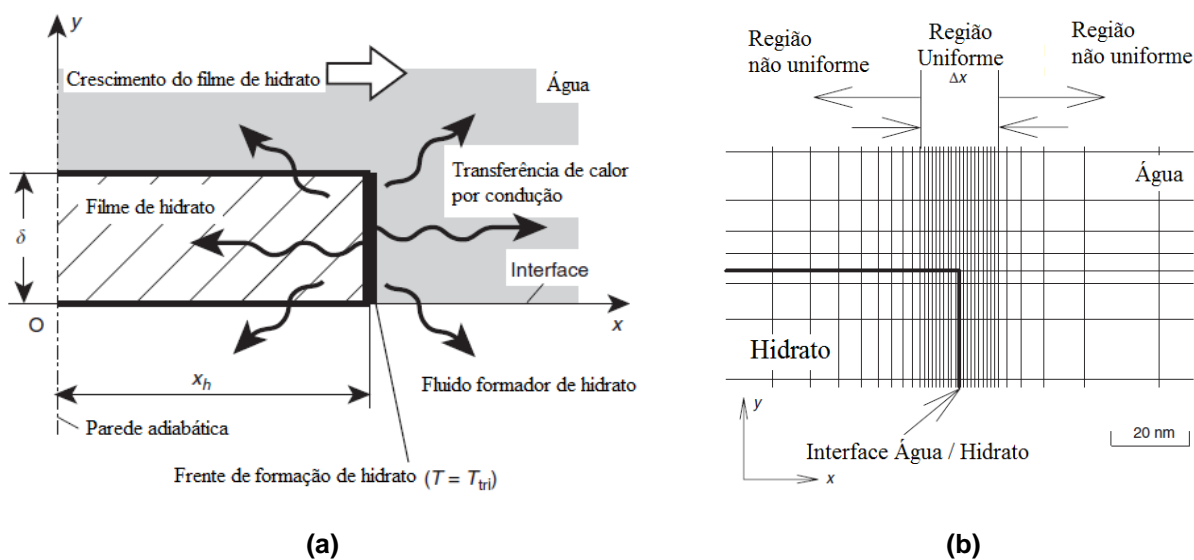


Figura 2.9 - (a) *Straight-front model* e (b) Malha numérica. (MOCHIZUKI e MORI, 2006 - Adaptado)

O modelo com frente modelada como parede plana obedece à seguinte equação de conservação de energia:

$$\rho_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_i \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (2.9)$$

com ρ_i representando a densidade da fase i , $c_{p,i}$ o calor específico de cada fase e λ_i a condutividade térmica de cada fase. As seguintes condições de contorno são usadas para a solução da Equação (2.9):

$$x_h = x_{h,i} \quad \text{para } t=0 \quad (2.10a)$$

$$T = T_{iri} \quad (\text{dentro do filme de hidrato}) \quad \text{para } t=0 \quad (2.10b)$$

$$T = T_\infty \quad (\text{fora do filme de hidrato}) \quad \text{para } t=0, \quad (2.10c)$$

O comprimento inicial do filme ($x_{h,i}$) pode adotar qualquer valor.

A Figura 2.10 expõe o domínio utilizado para o *semicircular-front model*. Este domínio foi subdividido em dois, domínios A e B, assim o domínio A terá a mesma equação de energia que o “*straight-front model*” enquanto no domínio B o balanço de energia se dará em coordenadas cilíndricas.

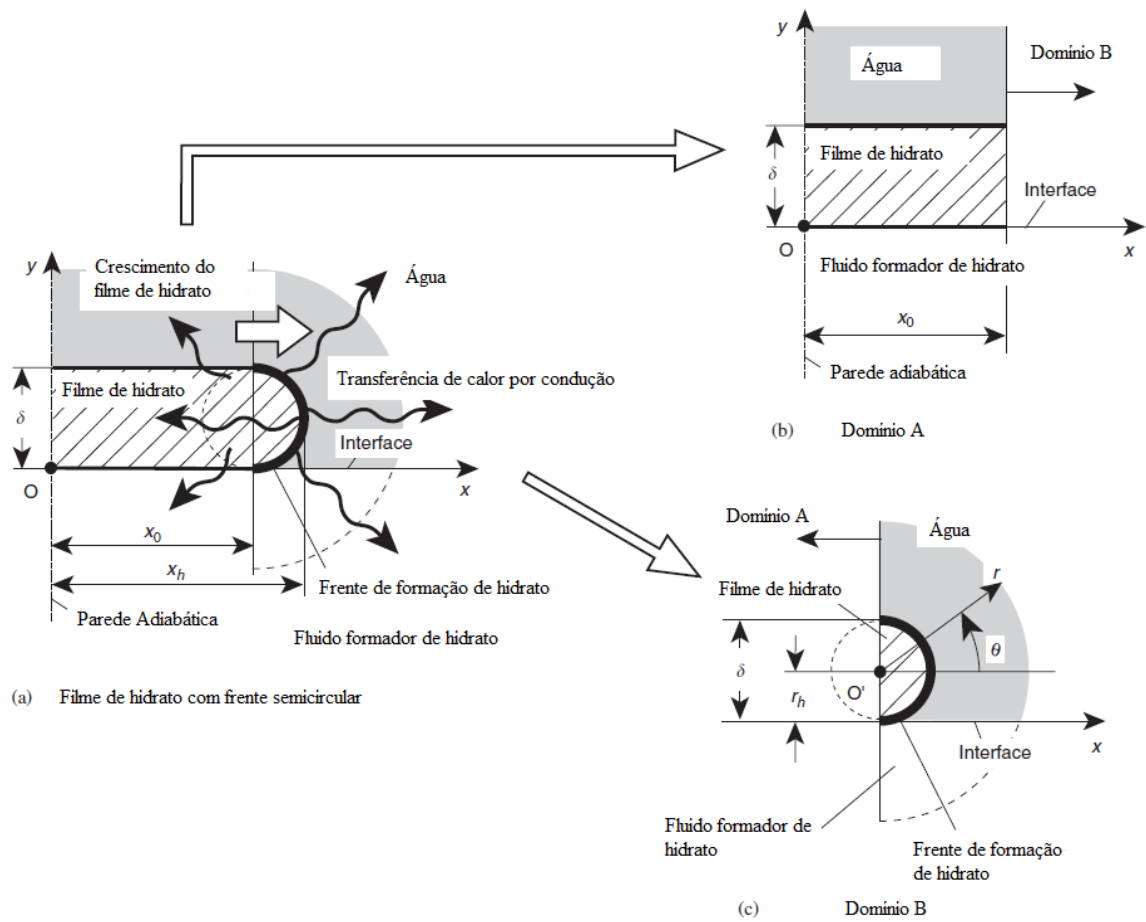


Figura 2.10 - Semicircular-front model dividido em dois domínios A e B. (MOCHIZUKI e MORI, 2006 - Adaptado)

A Figura 2.11 mostra a malha numérica concebida para o domínio B, cujo espaçamento $d\theta$ é constante, mas com espaçamento dr similar ao espaçamento dy do domínio A, para ocorrer o acoplamento entre os domínios.

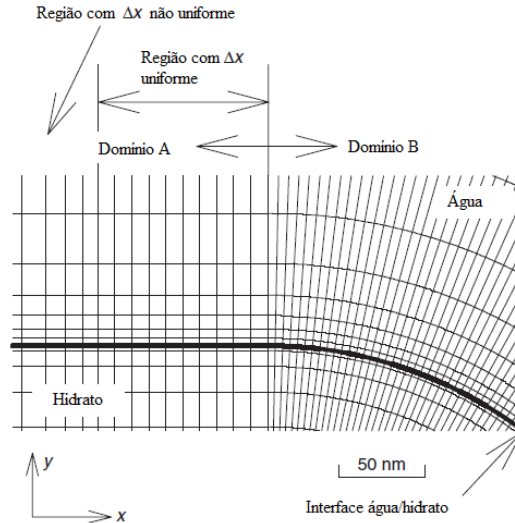


Figura 2.11 - Malha computacional para o Semicircular-front model.
(MOCHIZUKI e MORI, 2006 - Adaptado)

O *semicircular-front model* obedece à seguinte equação de conservação de energia:

$$\rho_i c_{p,i} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_i r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\lambda_i \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \quad (2.11)$$

As novas condições de contorno são mostradas nas Equações (2.12a) a (2.12e) a seguir:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ para } x=0; \quad (2.12a)$$

$$T = T_\infty \text{ para } y \rightarrow \infty, y \rightarrow -\infty \text{ (Domínio A);} \quad (2.12b)$$

$$T = T_\infty \text{ para } y \rightarrow \infty \text{ (Domínio B);} \quad (2.12c)$$

$$T = T_{tri} \text{ para } r=r_h; \quad (2.12d)$$

$$x_h = x_0 + r_h \text{ Comprimento ou posição do hidrato} \quad (2.12e)$$

Para acoplar os domínios A e B, obtém-se a seguinte condição de contorno:

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_0^-} = \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_0^+} \quad (2.13)$$

Por fim, a taxa de crescimento da frente é calculada pelas Equações (2.14a) e (2.14b) para o *straight-front model*. O mesmo raciocínio será estendido para o segundo modelo:

$$\rho_h \delta \Delta h_H v_f = \int_0^\delta \left(\lambda_h \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_h^-} - \lambda_w \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_h^+} \right) \quad (2.14a)$$

$$x_h = v_f \Delta t + x_h^0 \quad (2.14b)$$

sendo Δh_H o calor de formação do hidrato, Δt o acréscimo de tempo utilizado no cálculo computacional, x_h a posição da frente num tempo futuro e x_h^0 a posição atual da frente de hidrato.

As Figura 2.12 (a) e (b) comparam os resultados numéricos obtidos por Mochizuki e Mori (2006) com os dados experimentais de Uchida *et al.* (1999) e Freer *et al.* (2001). A Figura 2.12 (a) mostra os resultados para o hidrato de dióxido de carbono, e as linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, o “*straight-front model*” e o “*semicircular-front model*”. A Figura 2.12 (b) apresenta os resultados para o hidrato de metano.

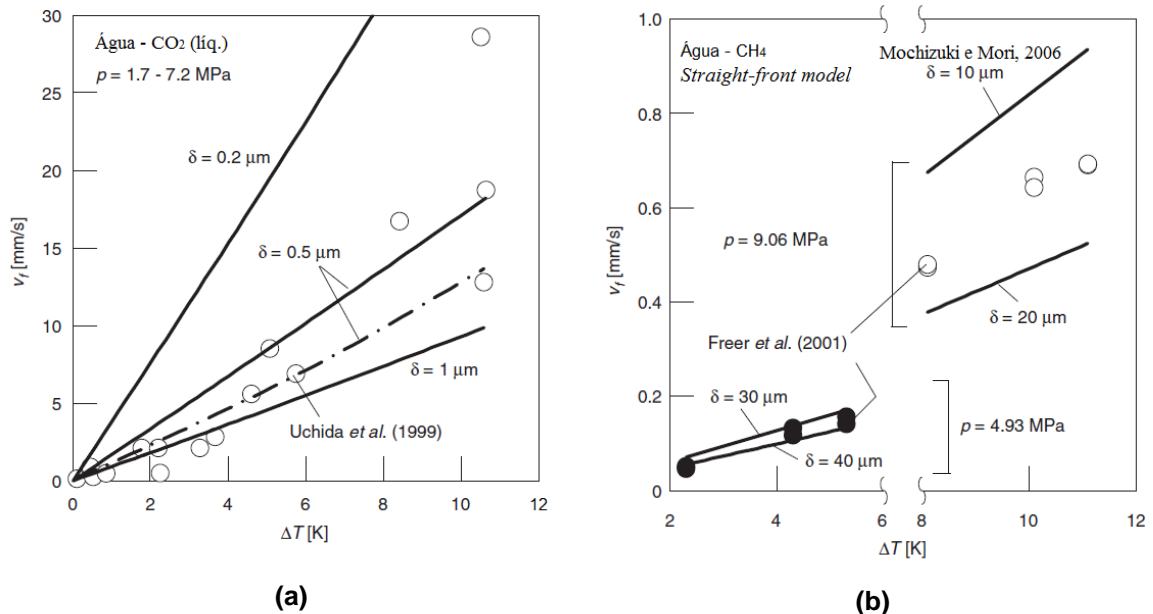


Figura 2.12 - (a) Velocidade da frente para hidrato de CO₂. (b) Velocidade da frente para hidrato de CH₄. (MOCHIZUKI e MORI, 2006 - Adaptado)

Da Figura 2.12 (a), Mochizuki e Mori (2006) concluíram que a espessura do hidrato de CO_2 é da ordem de $0,5\text{-}1\mu\text{m}$ e que o modelo de transferência de calor por condução prediz taxas de crescimento laterais realistas. Esse fato confirma que o crescimento do filme é controlado pela transferência de calor por condução do filme para o meio.

Para o caso do hidrato de metano, Figura 2.12 (b), a espessura estimada do filme é entre $30\text{-}40\mu\text{m}$ para a pressão de $4,93\text{MPa}$ e entre $10\text{-}20\mu\text{m}$ para a pressão de $9,06\text{MPa}$. Ou seja, a espessura do hidrato de dióxido de carbono é bem menor que o hidrato de metano (cerca de 25 vezes) para o mesmo grau de força motriz.

Apesar dos bons resultados, os autores declaram que nem os modelos deles nem dos outros autores previamente citados oferecem qualquer interpretação sobre este fenômeno. Todos os modelos se limitam a prever o valor da taxa de avanço baseado numa dada espessura. O que determina essa espessura é um problema a ser investigado com base na cristalografia microscópica ou mesoscópica, em invés da macroscópica.

Ao se comparar as taxas de calor transmitidas da frente para a água e para o hidrato concluiu-se que essas proporções, que foram esquecidas nos trabalhos anteriores, têm forte dependência com o formato da frente do filme e não podem ser necessariamente negligenciadas.

O Quadro 2.1 apresenta de forma resumida as principais informações dos trabalhos até aqui apresentados. É importante frisar que eles focaram no crescimento lateral de hidrato, ou seja, no sentido longitudinal da interface.

Quadro 2.1 - Resumo dos trabalhos de Uchida *et al.* (1999), Mori (2001), Freer *et al.* (2001) e Mochizuki e Mori (2006).

Artigo	Modelo	Solução	Experi- mento	Conclusões
Uchida <i>et al.</i> (1999)	Correlação através de experimento com hidrato baseado em CO ₂ . Correlação da velocidade da frente com a força motriz (ΔT).	Regressão Linear a partir da seguinte relação: $v_f \lambda^{-1} = (L \rho_h r_c)^{-1} \Delta T$	SIM	-Modelo de regressão não se ajustou bem ao experimental. -Estima-se que a taxa de crescimento da espessura do filme seja um milhão de vezes menor que a taxa de crescimento na interface água/hidrato. - A espessura é estimada. -A taxa de propagação do filme tem muito mais dependência com a diferença de temperatura do que com a pressão.
Mori (2001)	Transferência de calor por convecção com contracorrente. Fronteira semicircular. Correlação da taxa de crescimento do filme de hidrato de CO ₂ com a força motriz (ΔT), mas utilizando a lei de potência.	Relação de Lei de Potência: $v_f \delta = C \Delta T^{3/2}$	NÃO	-Modelo com Lei de Potência apresentou um resultado melhor que o trabalho de Uchida <i>et al.</i> (1999). - Resultado consequência da hipótese de transferência de calor por convecção. - Espessura é estimada. -Possui limitação por não levar em consideração os efeitos cinéticos da cristalização. - A consideração de escoamento em contracorrente não foi considerada realista.
Freer <i>et al.</i> (2001)	Experimento com hidrato de CH ₄ . Modelagem matemática baseada na equação de energia por transferência de calor por condução unidimensional, transiente, com coordenadas cartesianas e fronteira plana móvel.	Solução analítica. Duas soluções da velocidade da frente: Comparação com a temperatura de banho e com a temperatura de equilíbrio trifásico. $\frac{dX}{dt} = \xi \sqrt{\frac{\alpha_w}{t}}$	SIM	- Grande disparidade entre o resultado analítico e o experimental. - Efeito cinético da interface deveria ser considerado, assim como a transferência de calor por convecção. - Nova solução por ajuste e aproximação dos valores.
Mochizuki e Mori (2006)	Duas geometrias diferentes para comparar com os resultados experimentais de Uchida <i>et al.</i> (1999) e Freer <i>et al.</i> (2001). Modelos 2D de transferência de calor por condução, transiente, considera-se o equilíbrio termodinâmico da frente do filme, que também é móvel.	Solução numérica por método dos volumes finitos, condutividade térmica efetiva considerada nos nós da frente do filme. Resolvido pelo método de Gauss-Seidel por linha incorporado ao TDMA.	NÃO	- Modelo proposto prediz taxas de crescimento laterais realistas. Isso indicaria que o crescimento é controlado pela taxa de calor cedida da frente do filme para o meio. - Espessura é estimada e a hipótese dela ser constante não condiz com as relações v _f -ΔT obtidas. - Espessura do hidrato baseado em metano é muito maior que a baseada em dióxido de carbono. - A proporção entre as taxas de calor cedida da frente para o meio e para o hidrato tem forte dependência com o formato da frente do filme e pode não ser negligenciada.

2.2 Modelos experimentais, matemáticos e numéricos para a previsão de dissociação de hidratos – Transferência de calor.

Aqui nesta seção são apresentados os trabalhos sobre dissociação de plugues de hidratos. Este assunto surgiu com o interesse de se estimar o tempo que o hidrato leva para deixar de bloquear o fluxo de óleo na tubulação e como a interpretação física deste fenômeno se relaciona com o crescimento da camada de hidrato. Desta maneira, melhora-se o controle sobre a garantia de escoamento do sistema.

Com esta revisão, espera-se entender quais os parâmetros e equações importantes para a dissociação de hidratos, esclarecendo o fenômeno de sentido inverso, de crescimento de hidratos.

2.2.1 Kelkar *et al.* (1998)

Kelkar *et al.* (1998) formularam em seu trabalho, até o conhecimento do autor desta dissertação, o primeiro modelo matemático analítico de dissociação de hidratos em coordenadas cartesianas. Em seu trabalho, os autores consideraram também que os plugues de hidratos funcionavam como estruturas porosas enquanto ele agia como bloqueador do escoamento. Um dos casos estudados também considerava que o plugue de hidrato podia se converter em gelo antes de ocorrer a dissociação total.

O modelo proposto por Kelkar *et al.* (1998) considera que a temperatura de dissociação do hidrato é uniforme ao longo do plugue, como determinado pela redução da pressão da tubulação em cada lado do plugue. Estabeleceu-se também que a dissociação ocorre de maneira radial pois a razão entre o diâmetro do plugue e o seu comprimento é muito pequena, desprezando portanto a dissociação longitudinal. A curvatura do tubo é desprezada, por isso foram usadas coordenadas cartesianas.

Os autores apontam que a temperatura do plugue pode cair abaixo de 0°C quando ocorre uma rápida depressurização da linha, havendo assim a conversão de hidrato em gelo antes de se dissociar completamente e desbloquear a linha.

Nesse trabalho foram consideradas duas situações. A primeira delas prevê que a linha foi depressurizada, desta forma o hidrato se transforma em gelo durante a dissociação, indicando portanto três fases no modelo: água, gelo e hidrato. Na segunda situação, a linha não foi previamente depressurizada, não ocorrendo a passagem da fase hidrato pela fase gelo; assim, existem apenas as fases água e hidrato.

Nesta seção de revisão apenas o modelo mais complexo é apresentado (água-gelo-hidrato). As Figura 2.13 (a) e (b) mostram a geometria e as condições de contorno consideradas pelo modelo matemático, sendo A o Hidrato, B o Gelo, C a Água e D a Parede.

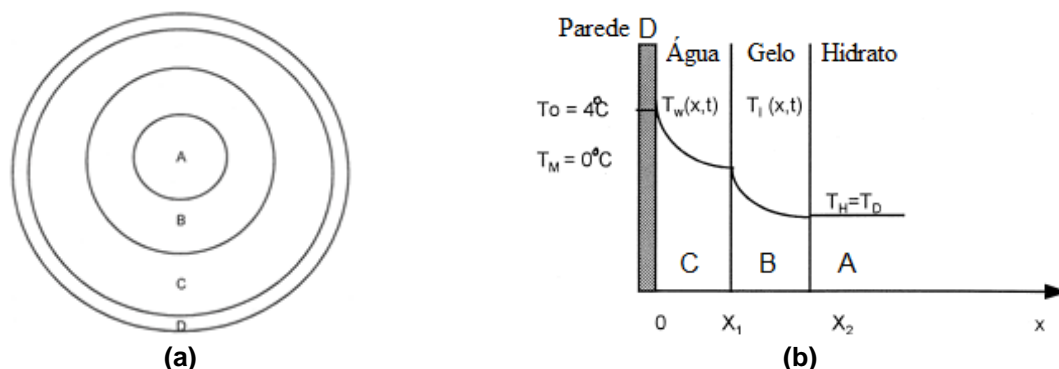


Figura 2.13 - (a) Geometria do modelo de dissociação de hidratos. (b) Perfil de temperatura representativo (KELKAR *et al.*, 1998 - Adaptado).

Na ausência de escoamento e de termo fonte, as seguintes equações do balanço de energia são consideradas quando a temperatura de dissociação é menor que 0°C:

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2}; \quad 0 < x < X_1 \tag{2.15a}$$

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_I \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2}; \quad X_1 < x < X_2 \tag{2.15b}$$

onde α é a difusividade térmica da fase.

As condições de contorno são descritas pelas Equações (2.16a), (2.16b) e (2.16c) enquanto as Equações (2.16d) e (2.16e) representam o balanço de energia de cada interface e indicam a velocidade de avanço de cada interface.

$$\text{Para } x=0, T=T_0=4^{\circ}\text{C} \tag{2.16a}$$

$$\text{Para } x= X_1, T_I = T_w = T_M =0^{\circ}\text{C} \tag{2.16b}$$

$$\text{Para } x =X_2, T_I=T_H \tag{2.16c}$$

$$\text{Para } x=X_1, -k_w \frac{\partial T_w}{\partial x} = -k_I \frac{\partial T_I}{\partial x} + (1-\varepsilon)\rho_I \lambda_I \frac{\partial X_1}{\partial t} \tag{2.16d}$$

$$\text{Para } x=X_2, -k_I \frac{\partial T_I}{\partial x} = (1-\varepsilon)\rho_H \lambda_H \frac{\partial X_2}{\partial t} \tag{2.16e}$$

onde ρ a densidade, λ o calor de dissociação e ε a porosidade do plugue. Os índices w , H e I se referem às fases da água, hidrato e gelo, respectivamente.

A

Figura 2.14 apresenta a taxa de movimentação das frentes de água-gelo (caso onde o hidrato se dissocia direto para a fase água), gelo-hidrato e água-hidrato (frentes correspondentes a três fases simultâneas).

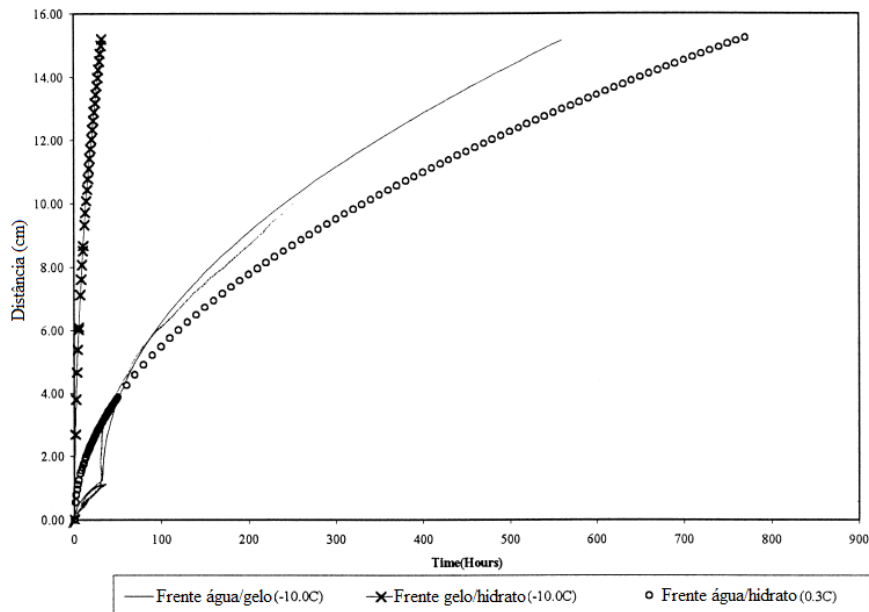


Figura 2.14 - Taxa de movimentação das frentes com tempo para dissociar um hidrato de 15.2cm (KELKAR *et al.*, 1998 - Adaptado).

Da

Figura 2.14 se conclui que o hidrato se converte em gelo muito rapidamente comparado com as outras duas linhas de dissociação. Quando se compara a dissociação das fases dos efeitos combinados (hidrato que se converte em gelo e que depois se dissocia para água) com a conversão direta do hidrato em água, constata-se que o tempo de dissociação do primeiro foi menor. Este fato é muito interessante e se explica pelo fato da camada de gelo prover uma alta difusividade térmica, com uma ordem de grandeza maior que a da água.

Kelkar *et al.* (1998) ressaltaram que este trabalho preliminar possui várias limitações como: (1) O modelo deve ser confirmado com testes em laboratório. (2) O modelo deve ser adaptado para coordenadas cilíndricas. (3) As condições de contorno utilizadas foram bastante conservativas e devem ser modificadas para análises realistas. (4) O modelo atual desconsidera a dissociação longitudinal, assumindo que a dissociação radial prevalece.

Por fim, os autores concluíram o artigo com as seguintes considerações: (1) Baixando-se a pressão da linha rapidamente para a pressão atmosférica dos dois lados do plugue de hidrato deve resultar numa rápida conversão do plugue de hidrato num plugue de gelo. (2) Um alto fluxo de calor resulta em gelo devido a sua alta difusividade térmica. (3) A despressurização até uma pressão bem baixa incita o plugue de gelo a derreter mais rápido que o plugue de hidrato.

2.2.2 Peters *et al.* (2000)

Neste trabalho, Peters *et al.* (2000) obtiveram dados experimentais para a dissociação de um plugue de hidrato de metano. O hidrato fora dissociado pelo método da despressurização em dois lados, o que converteu o hidrato em gelo antes de ocorrer a dissociação total. Também foi criado um modelo numérico com base no método de diferenças finitas para aprimorar o trabalho de Kelkar *et al.* (1998). Assim, o modelo passou de coordenadas cartesianas para coordenadas cilíndricas, representando, portanto, a curvatura da tubulação.

De maneira análoga à Kelkar *et al.* (1998), Peters *et al.* (2000) também consideraram algumas hipóteses similares, listadas a seguir:

1. Plugue considerado poroso, o que transmite a pressão, mas bloqueia o fluxo normal de produção de óleo.
2. A temperatura no hidrato é constante.
3. O hidrato se dissocia majoritariamente de forma radial e não axial.

Nas Figura 2.15 (a) e (b) são mostrados o domínio do modelo e as condições de contorno:

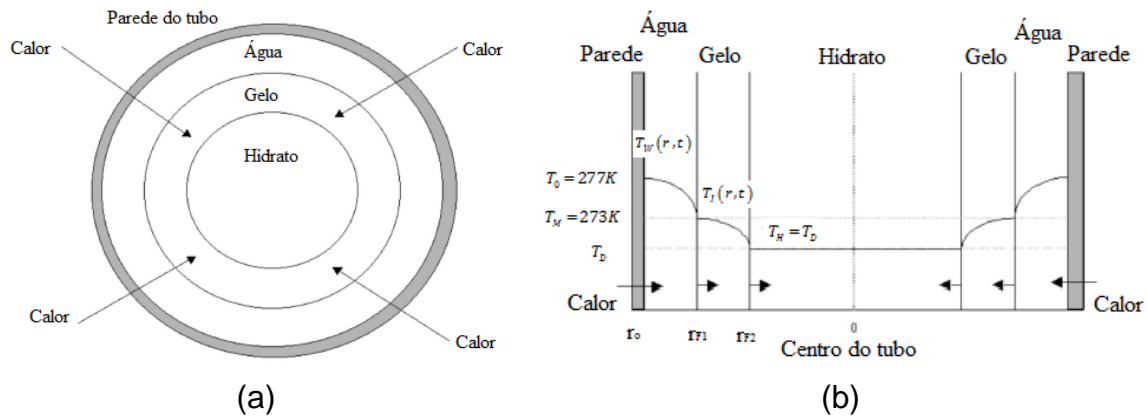


Figura 2.15 - (a) Seção transversal do tubo com as três fases presentes na dissociação. (b) Perfis de temperatura em cada fase e movimento das fronteiras. (PETERS *et al.*, 2000 - Adaptado)

Os perfis de temperatura são determinados de acordo com a conservação da energia para coordenadas cilíndricas, como segue:

$$\frac{\partial T_W}{\partial t} = \alpha_W \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T_W}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_W}{\partial r^2} \right\}, \quad r_{F1} < r < r_0, t > 0 \tag{2.17a}$$

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_I \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T_I}{\partial r} + \frac{\partial^2 T_I}{\partial r^2} \right\}, \quad r_{F2} < r < r_{F1}, t > 0 \tag{2.17b}$$

onde α é a difusividade térmica e W e I os índices para as fases de água e gelo.

As condições de contorno e os balanços de energia nas interfaces são mostradas a seguir para o caso mais completo, com três fases presentes (água-gelo-hidrato):

$$T_W = T_0, \quad r = r_0, t > 0 \quad (2.18a)$$

$$T_W = T_I = T_M, \quad r = r_{F1}, t > 0 \quad (2.18b)$$

$$T_H = T_D, \quad r = r_{F2}, t > 0 \quad (2.18c)$$

$$-k_w \frac{\partial T_w}{\partial r} = -k_I \frac{\partial T_I}{\partial r} + (1 - \varepsilon) \rho_I \lambda_I \frac{\partial r_{F1}}{\partial t}, \quad r = r_{F1}, t > 0 \quad (2.18d)$$

$$-k_I \frac{\partial T_I}{\partial r} = (1 - \varepsilon) \rho_H \lambda_H \frac{\partial r_{F2}}{\partial t}, \quad r = r_{F2}, t > 0 \quad (2.18e)$$

onde α é a difusividade térmica, ρ a densidade, λ o calor latente de dissociação e ε a porosidade da fase. Os índices W , H e I se referem às fases da água, hidrato e gelo.

Quando o hidrato se dissocia em água sem passar pela fase de gelo, a Equação (2.18b) não existe e a fronteira $F1$ desaparece, havendo uma leve mudança no balanço de energia da interface que agora leva apenas os índices W e H .

Por meio do experimento, Peters *et al.* (2000) notaram que o gelo ajuda a remover o plugue de hidrato; quanto mais gelo melhor. Há duas possíveis razões para isso: (1) A difusividade térmica do gelo é uma ordem de magnitude maior que a da água, o que significa que a transferência de calor através da camada de gelo é mais eficiente que através da água. (2) Com o gelo presente, haveria um maior gradiente de temperatura para condução de calor no sistema. Isso sugere que para dissociar o plugue de hidrato, o melhor a se fazer é despressurizar a tubulação tão rápido quanto possível para uma baixa pressão (como a atmosférica).

Constatou-se nos testes experimentais que o tempo de dissociação total quando se forma a camada de gelo ficou em torno de 5h, contra 23h quando não há formação dessa mesma camada.

Por fim, o modelo numérico criado foi capaz de prever o tempo de dissociação com um erro de apenas 5% comparado com o experimental, como mostrado na Figura 2.16 a seguir, onde o tempo de dissociação do hidrato obteve

ótima concordância para cada temperatura de dissociação (temperatura da frente), para um intervalo de porosidade estimado (única propriedade desconhecida).

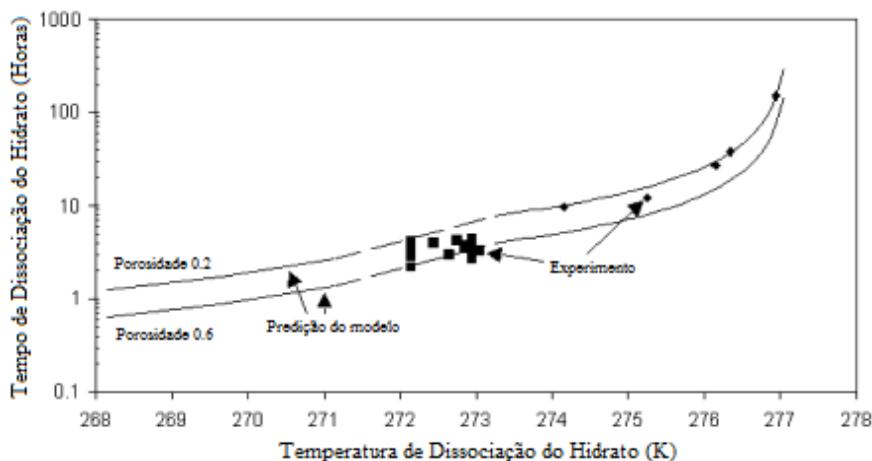


Figura 2.16 - Comparação entre os tempos de dissociação de hidrato experimental e numérico (PETERS *et al.*, 2000 - Adaptado).

2.2.3 Esben *et al.* (2002)

Procurando simplificar os modelos transientes com frentes móveis propostos por Kelkar *et al.* (1998) e por Peters *et al.* (2000), Esben *et al.* (2000) propuseram um modelo numérico quasi-permanente (modelo QSS) para descrever a dissociação de hidratos em tubulações. Esse modelo foi concebido sob a hipótese de que a taxa de crescimento ou dissociação do hidrato é muito pequena, podendo ocorrer a simplificação da equação transiente para a equação em regime quasi-permanente.

Assim como os trabalhos anteriores, o modelo de Esben *et al.* (2002) também considera que a depressurização ocorre dos dois lados da tubulação e é feita tanto para coordenadas cartesianas quanto para coordenadas cilíndricas. Os autores também consideram os mesmos casos de dissociação estudados por Peters *et al.* (2000) e as mesmas hipóteses anteriormente tomadas.

O modelo QSS transforma o problema transiente com frentes móveis em sistemas em regime permanente com frentes estacionárias. No instante inicial deve ser considerado que as espessuras das camadas de água e gelo são muito pequenas se comparadas com a camada de hidrato, e essa consideração é

necessária, pois a modelagem numérica exige que se atribua uma condição inicial para o sistema.

O gradiente de temperatura em cada fronteira é usado então para calcular o movimento das frentes, definindo na sequência o próximo subsistema em regime permanente, alcançado com um pequeno incremento no tempo.

As equações governantes e suas condições de contorno e de interface já foram previamente apresentada na revisão do trabalho de Peters *et al.* (2000). Os movimentos das frentes são descritos considerando o fluxo de calor nas interfaces.

Ao se trabalhar com sistemas água-gelo, há um problema extra. A temperatura do gelo no centro da tubulação não é constante. O aumento da temperatura no centro da tubulação é estimado considerando o calor transferido da fase da água para a fase do gelo e a energia requisitada para o derretimento do gelo. Assim, Esben *et al.* (2002) expressaram a temperatura média do gelo para um tempo n da seguinte forma:

$$\langle T_{i,n} \rangle = \frac{\int_{r_c}^{r_{wi,n}} T_{i,n}(r) dr}{r_{wi,n} - r_c} \quad (2.19)$$

Sendo i a fase do gelo no instante de tempo n e w a fase água. Isso indica que a temperatura no centro da tubulação causa um decréscimo no fluxo de calor e que o movimento da frente água-gelo causa um aumento no fluxo de calor. Assim, Esben *et al.* (2002) afirmam que o fluxo de calor dado num intervalo de tempo δt pode ser expressado por:

$$-\delta t \cdot k_i \left. \frac{\partial T_i}{\partial r} \right|_{r=r_{wi}} \approx \frac{c_{p,i} \rho_i (1 - \varepsilon_i) \langle V_{i,n} \rangle \Delta T_{i,n}}{\langle A_{wi,n} \rangle} \quad (2.20)$$

onde k_i a condutividade térmica, $c_{p,i}$ a capacidade térmica específica, ε_i a porosidade, e $A_{wi,n}$ a área média da interface água-gelo, perpendicular à direção do fluxo de calor.

Para temperatura acima de 0°C o modelo QSS obteve ótima precisão com o modelo transiente de Kelkar *et al.* (1998). Para temperaturas abaixo do congelamento da água, a diferença de resultado foi grande, pois o modelo analítico de Kelkar *et al.* (1998) não levou em consideração que a temperatura no centro da tubulação aumentava por causa do gelo, o que resultava em tempos de dissociação maiores para aquele modelo transiente.

O modelo QSS também mostrou que o tempo de dissociação se tornava consideravelmente maior quando se utilizava coordenadas cartesianas, pois a quantidade de sólido nesse sistema era o dobro do modelo em coordenadas cilíndricas.

O trabalho foi validado com os valores experimentais fornecidos por Peters *et al.* (2000), mas como o autor anterior não forneceu maiores detalhes quanto à porosidade do plugue, esse parâmetro foi variado de 0,2 a 0,8. No entanto, nenhuma outra variável precisou ser ajustada. Assim, o modelo de Esben *et al.* (2002) apresentou ótima convergência com os resultados de Peters *et al.* (2000), tanto para temperaturas abaixo quanto acima da temperatura do congelamento da água.

Os resultados das simulações foram comparados com valores experimentais, como é mostrado na Figura 2.17, e sugerem porosidade entre 0,2 e 0,5 para o caso de temperatura de dissociação acima de 0°C, e porosidade entre 0,5 e 0,8 para temperatura menor que 0°C. O modelo QSS com coordenadas cilíndricas mostrou resultados similares com o modelo transiente em coordenadas cilíndricas de Peters *et al.* (2000).

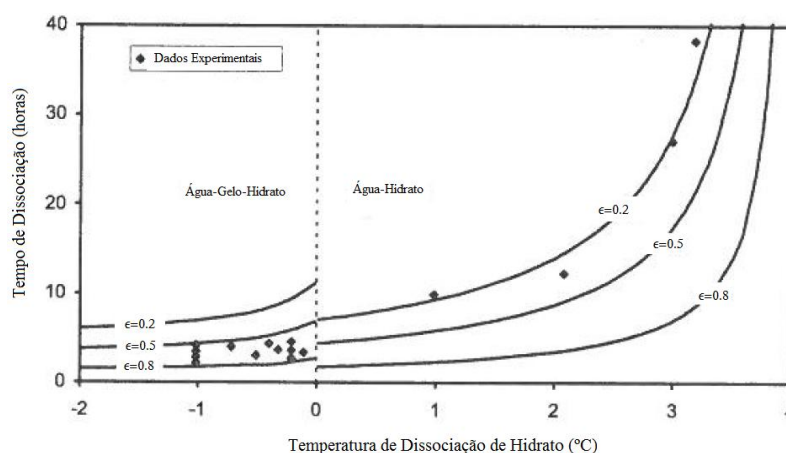


Figura 2.17 - Comparação dos dados experimentais com o modelo QSS em coordenadas cilíndricas para várias porosidades (ESBEN *et al.*, 2002 - Adaptado).

Por fim, a simplicidade do modelo proposto por Esben et al. (2002) é um dos maiores ganhos quando comparados com outros modelos na literatura. Seus resultados obtiveram êxito ao serem validados com os resultados experimentais, como demonstrados na Figura 2.17.

2.2.4 Hong et al. (2006)

Hong et al. (2006) desenvolveram um modelo numérico baseado no método da entalpia. Quanto à abordagem teórica, os autores separaram o processo em duas etapas. Primeiramente, eles estimaram a quantidade de hidrato dissociada apenas por causa da despressurização do sistema. Essa estimativa é descrita pelo balanço de energia para uma massa unitária com a hipótese de que não existe mudança de volume após a mudança de fase. Essa quantidade de hidrato dissociada (ψ) por essa causa é descrita pela Equação (2.21) a seguir:

$$\psi = \frac{\Delta T \left((1-\varepsilon) \rho_H c_H + \varepsilon \rho_L c_L \right)}{(1-\varepsilon) \left[\rho_H L_H + \Delta T (\rho_H c_H - \rho_L c_L) \right]} \quad (2.21)$$

onde ε é a porosidade, ρ a densidade [kg/m^3], c o calor específico [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$] e L_H o calor de dissociação do hidrato [J/kg].

A segunda etapa foi estimar o tempo de dissociação total do hidrato após a despressurização. O modelo proposto é baseado em duas hipóteses conectadas, que são:

1. A transferência de calor é a etapa determinante para a dissociação do hidrato.
2. A pressão é homogênea dentro do plugue.

Essas hipóteses não foram justificadas no trabalho, mas sua verificação foi observada por meio da boa concordância entre valores numéricos e experimentais.

Assim como nos trabalhos anteriores, a dissociação do plugue ocorre radialmente, enquanto a dissociação axial é desprezada. A equação de balanço de energia é semelhante ao que os autores anteriores mostraram, mas como foi testado apenas o caso de dissociação de hidrato sem passar pela fase de gelo, não há duas frentes de dissociação. Hong *et al.* (2006) modificaram a equação da energia para obter a formulação com a entalpia para mudança de fase para uma região cilíndrica bidimensional, com simetria radial, como mostrado pela Equação (2.22):

$$\frac{\partial H}{\partial t} = K_L \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right\} \quad (2.22)$$

Sendo K_L a condutividade térmica do líquido.

A entalpia H se relaciona com a temperatura pela seguinte equação:

$$\text{Se } \rho_H c_H T_m \leq H \leq \rho_H c_H T_m + L \rho_H (1 - \varepsilon), \text{ então } T = T_m \quad (2.23a)$$

$$\text{Se } H > \rho_H c_H T_m + L \rho_H (1 - \varepsilon), \text{ então } T = \frac{H - L \rho_H (1 - \varepsilon) - \rho_H c_H T_m}{\rho_L c_L} + T_m \quad (2.23b)$$

onde ε é a porosidade, ρ a densidade [kg/m^3], c o calor específico [J/kg.K], L o calor de dissociação do hidrato [J/kg], T_m a temperatura de dissociação e o índice H referente à fase hidrato.

O método numérico desenvolvido utilizado foi o de diferenças finitas centrais na forma explícita no tempo e a Figura 2.18 compara os dados experimentais obtidos com os resultados numéricos.

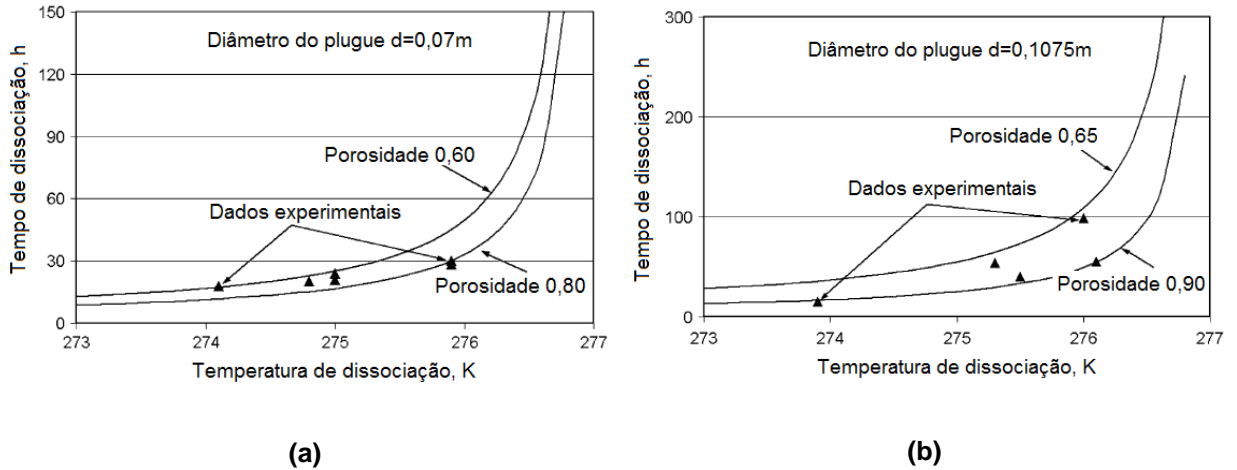


Figura 2.18 - Dados experimentais e numéricos para dois plugues de etano de (a) 70 mm e (b) 107,5 mm (HONG *et al.*, 2006 - Adaptado)

Em suas conclusões, os autores conseguiram valores numéricos muito próximos tanto dos valores estimados por solução aproximada quanto de todos os dados experimentais. Mais ainda, esses valores numéricos independem do diâmetro da tubulação, da porosidade do plugue e do gás do sistema.

O Quadro 2.2 resume o que foi abordado na seção sobre dissociação radial.

Quadro 2.2 - Resumo dos trabalhos de Kelkar *et al.* (1998), Peters *et al.* (2000), Esben *et al.* (2002) e Hong *et al.* (2006).

Artigo	Modelo	Solução	Experimento	Conclusões
Kelkar <i>et al.</i> (1998)	Balanço de energia, 1D, transiente, em coordenadas cartesianas (curvatura desprezada). Plugues porosos. Dissociação do hidrato pode formar gelo.	Análítica. Soluções com equações transcendentais.	NÃO	-Despressurização rápida até a pressão atmosférica favorece a formação de gelo. -Hidrato se converte em gelo em uma taxa muito superior em comparação à conversão de hidrato em água ou gelo em água. -Dissociação do hidrato em gelo faz o plugue se dissociar completamente muito mais rápido. -Confirmar modelo para coordenadas cilíndricas.
Peters <i>et al.</i> (2000)	Balanço de energia, 1D, transiente, em coordenadas cilíndricas. Plugues porosos. Dissociação do hidrato pode formar gelo.	Métodos numéricos por diferenças finitas e esquema explícito.	SIM	-Gelo ajuda a remover o plugue de hidrato. Quanto mais gelo melhor. -Para formar gelo, despressurizar rapidamente a linha. - Diferença entre valores numéricos e experimentais foi de apenas 5%.
Esben <i>et al.</i> (2002)	Modelo quasi-permanente, 1D. Balanço de energia em coordenadas cartesianas e cilíndricas. Plugues porosos. Dissociação do hidrato pode formar gelo. Temperatura do gelo variável.	Método numérico por diferenças finitas e esquema explícito no tempo. Comparação com os resultados de Kelkar <i>et al.</i> (1998) e com os dados experimentais de Peters <i>et al.</i> (2000).	NÃO	-Coordenadas cartesianas não representam bem a realidade. -Resultados tiveram ótima convergência com os valores de Peters <i>et al.</i> (2000). - A simplicidade do modelo é uma vantagem.
Hong <i>et al.</i> (2006)	Balanço de energia na forma entálpica, 1D, transiente, coordenadas cilíndricas. Plugues porosos. Dissociação de hidratos sem passar pela fase de gelo.	Métodos numéricos por diferenças finitas e esquema explícito. Comparação com os resultados experimentais de Peters <i>et al.</i> (2000), com os próprios experimentos e com a solução aproximada.	SIM	-Valores numéricos encontrados tiveram ótima convergência tanto com os dados experimentais tanto com a solução aproximada. -Resultados independem do diâmetro da tubulação, da porosidade ou do tipo de gás. -Simplicidade do modelo relacionando a entalpia facilitará a aplicação industrial. - Falta considerar o caso de dissociação do hidrato passando pela fase do gelo.

2.3 Considerações parciais sobre a modelagem térmica

Várias hipóteses e formulações foram testadas nas duas últimas seções que trataram da formação e dissociação de hidratos. Durante a validação dos resultados verificou-se então que os hidratos devem ser modelados tomando as seguintes considerações e precauções:

1. Hidratos são estruturas porosas, que transmitem pressão, mas que impedem o fluxo normal. Ao serem dissociados, eles podem se converter em gelo, o que acelera a dissociação do plugue; e quanto mais gelo formar, melhor.
2. O modelo numérico para crescimento lateral de hidratos sofre influência de como se modela a frente do hidrato e a taxa de crescimento lateral (sentido longitudinal da interface) é muito maior do que a taxa de crescimento em espessura.
3. Para o crescimento lateral a espessura sempre foi estimada e não era uma variável definida. Um estudo a nível microscópico ou mesoscópico seria necessário para se compreender seu fenômeno de formação e crescimento.
4. A dissociação de hidratos é tipicamente limitada pela transferência de calor e deve ser modelada sempre em coordenadas cilíndricas. O balanço de energia pode ser feito tanto em função da entalpia quanto em função do gradiente de temperatura.
5. Ainda para a dissociação radial de hidratos, a modelagem quasi-permanente se mostrou promissora.
6. A temperatura do gelo é variável ao longo do tempo.

2.4 Modelos experimentais, matemáticos e numéricos para a previsão de crescimento de hidratos – Transferência de massa

Como foi apontado no item 2.3, há ainda um interesse em se compreender como ocorre a formação do hidrato e como ela se relaciona com o fenômeno de crescimento de hidrato. Por isso, uma nova revisão sobre crescimento de hidratos a partir da transferência de massa foi indicada.

Peters *et al.* (2000) construíram um modelo matemático consistente, regido apenas pela transferência de calor e que prevê quanto tempo um plugue de hidrato demora para se dissociar. Neste caso, não há velocidade de escoamento no sistema, pois o plugue impede a garantia de escoamento. Já no processo de formação e crescimento de hidrato, a transferência de massa (representada pelo consumo de gás) também deve estar presente na formulação do problema. Desta maneira, as equações de Peters *et al.* (2000) sofrem uma leve modificação afim de se acoplar ambos os balanços de energia e de massa no balanço de interface.

2.4.1 Vysniaukas e Bishnoi (1983)

Vysniaukas e Bishnoi (1983) desenvolveram um modelo cinético semi-empírico para a formação de hidrato de metano. Este modelo relaciona a taxa de gás consumido pelo experimento com outras variáveis também medidas no ensaio, que são relacionadas com a queda de pressão, a temperatura do banho, entre outras. A correlação é descrita pela Equação (2.24):

$$r = A a_s \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a}{\Delta T^b}\right) \cdot P^\gamma \quad (2.24)$$

onde r é a taxa de consumo do gás [cm^3/min], A é a constante pré-exponencial [$\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{bar}$], a_s é a área superficial efetiva da interface gás-água [cm^2], T a temperatura [K], ΔT a força motriz [K], ΔE_a a energia de ativação da formação do

hidrato [kJ/gmol], R a constante universal dos gases [kJ/mol.K], P a pressão [bar] e a , b e γ constantes do experimento. Os demais parâmetros da equação foram retirados por ajuste dos mínimos quadrados.

O experimento realizado considerou hidrato de metano sendo formado. As constantes da Equação (2.24) são apresentadas na Tabela 2.1:

**Tabela 2.1 - Parâmetros da taxa de reação de hidrato de metano.
(VYSNIAUKAS e BISHNOI, 1983 - Adaptado)**

	A [cm ³ /cm ² -min-bar]	ΔE_a [kJ/gmol]	γ	a [K]	b	a_s [cm ²]
Valor médio	$4,554 \times 10^{-26}$	-106,204	2,986	0,0778	2,411	
95% de intervalo de confiança	$\pm 0,166 \times 10^{-26}$	$\pm 1,584$	$\pm 0,467$	$\pm 0,0693$	$\pm 1,189$	106

Os dados experimentais alcançados indicaram que a cinética de formação do hidrato é dependente da área interfacial líquido-gás, da pressão, da temperatura do banho e do grau de sub-resfriamento. A memória da amostra d'água afeta o tempo de indução para a nucleação inicial do hidrato, entretanto, a cinética de formação do hidrato de metano aparentemente não sofreu nenhuma mudança devido a isso.

Por fim, o modelo semi-empírico se mostrou confiável na predição da taxa de crescimento de hidrato.

2.4.2 Bishnoi et al. (1987)

Com o intuito de criar um modelo mecanicista que predissesse a taxa de reação do gás com menos parâmetros de ajuste (como indicado por Vysniaukas e Bishnoi, 1983), um novo modelo cinético é sugerido. Nele, o conceito de fugacidade é explorado para descrever a taxa de gás consumida num modelo de reação global homogênea como apresentado pelas Equações (2.25a), (2.25b) e (2.25c).

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{D^* \gamma A_{(g-l)}}{y_L} \right) \frac{\left((f_g - f_{eq}) \cosh \gamma - (f_b - f_{eq}) \right)}{\sinh \gamma} \quad (2.25a)$$

$$H = \frac{P_g}{x_g} \quad (2.25b)$$

$$D^* = \frac{D c_{w0}}{H} \quad (2.25c)$$

onde D é o coeficiente de difusão de massa calculado pela equação de Wilke e Chang (1955) [m²/s], c_{w0} é a concentração inicial das moléculas de água [mol/m³], H é a constante de Henry [MPa], P_g é a pressão parcial na fase gasosa [MPa], x_g é a fração molar de equilíbrio do gás na solução, dn/dt é o número de mols de gás consumido [mols/s], f é a fugacidade do gás [MPa], y_L é a espessura do filme [m], $A_{(g-l)}$ a área interfacial gás-líquido [m²], γ é o número de Hatta (número adimensional que relaciona a reação química com a difusão).

O único parâmetro de ajuste foi a área interfacial gás-líquido. Para diversas condições testadas, a Equação (2.25a) foi bastante satisfatória e se ajustou bem aos dados experimentais.

2.4.3 Mochizuki e Mori (1997)

Mochizuki e Mori (1997) deduziram uma simples relação matemática entre os vários parâmetros que influenciam na espessura do hidrato de dióxido de carbono. Essa relação serve para compreender de maneira rápida como que as diversas variáveis são dependentes entre si.

Para isso, os autores consideraram o balanço de massa no filme do hidrato, observando o fluxo molar responsável por cada espécie em cada fase, como mostrado na Figura 2.19 (a). A Figura 2.19 (b) indica que o hidrato se trata de uma estrutura porosa, mostrando sua tortuosidade, seu raio de capilaridade r_c e também o ângulo θ de contato da interface água-espécie hospedada (*guest*).

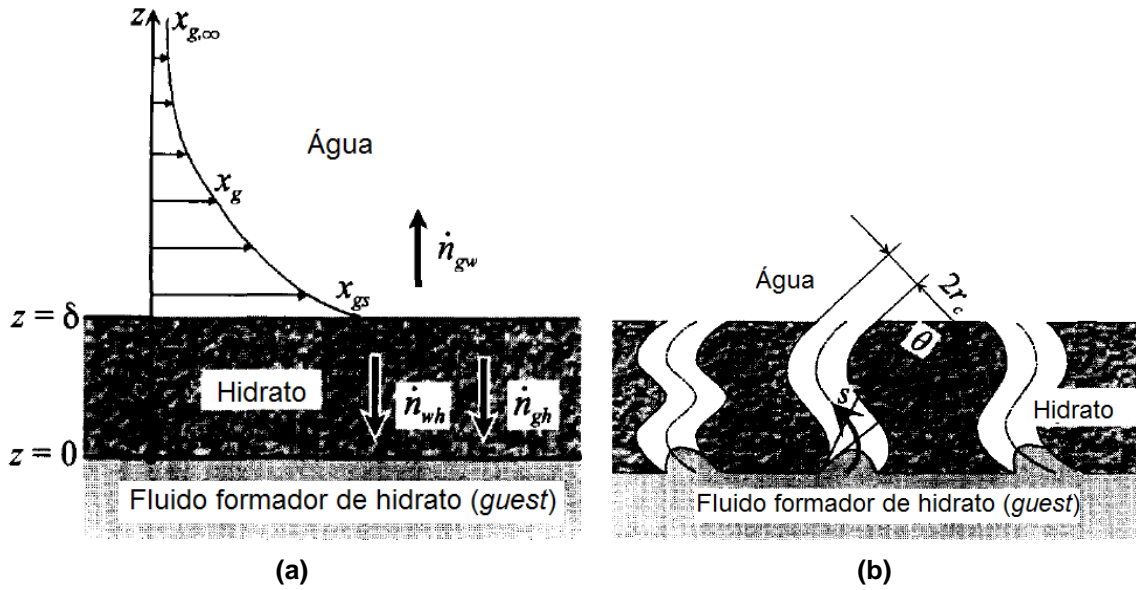


Figura 2.19 - (a) Filme de hidrato modelado com uma espessura fina e permeável. (b) Seção transversal do hidrato, ilustrando a porosidade, a tortuosidade, o raio de capilaridade e o ângulo na interface. (MOCHIZUKI e MORI, 1997 - Adaptado)

Da Figura 2.19 (a) obtém-se, por meio do balanço de massa na camada de hidrato, a seguinte expressão, que representa as quantidades de mols de gás e de água necessárias para formar um mol de hidrato:

$$\dot{n}_{wh} = n \left(\dot{n}_{gw} \Big|_{z=\delta} + \dot{n}_{gh} \right) \quad (2.26)$$

onde se observa da Figura 2.19 (a) e da Equação (2.26) que $x_{g,\infty}$ é a fração molar da espécie hospedada (guest) dissolvida na água, x_{gs} é a fração molar da espécie hospedada (guest) quando $z = \delta$, \dot{n} é o fluxo molar de água ou guest (índices w e g) ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) que difunde para a camada de hidrato (índice h) ou para a fase água (índice w) e n é o número de hidratação.

O número de hidratação faz referência a uma proporção aproximada da quantidade de moléculas de água necessária para ocluir uma molécula do fluido formador de hidrato (guest), que formará o cluster de hidrato. Para os hidratos de CO_2 e CH_4 este número é igual a 5,75 se 100% das cavidades do hidrato são preenchidas. Na prática, nem todas as cavidades são ocupadas pelo fluido formador

devido à natureza estocástica dessa reação que é não estequiométrica. Desta forma, o número de hidratação costuma apresentar valores maiores a 5,75 e dependem do fluido formador presente e das condições de operação de cada experimento.

Para concluir, os autores relacionaram diversos parâmetros responsáveis pela transferência de massa no domínio poroso apresentado. Tal expressão é mostrada na Equação (2.27):

$$\frac{\delta\tau^2}{r_c\varepsilon} = \frac{\sigma \cos\theta}{4\mu_{w(g)}nk_{gw}} \frac{1-(1+n)x_{gs}}{x_{gs} - x_{g,\infty}} \quad (2.27)$$

onde δ é a espessura de hidrato já existente [m], τ a tortuosidade, ε a porosidade, r_c o raio da capilaridade [m], σ a tensão superficial (interfacial) [N/m], θ o ângulo de contato da interface água/espécie hospedada no hidrato medido na fase água [rad], $\mu_{w(g)}$ é a viscosidade dinâmica da água [Pa.s], n é o número de hidratação, k_{gw} o coeficiente de transferência de massa para o hospedeiro no lado da água no hidrato [m/s] e x é a fração molar de gás metano.

2.4.4 Mochizuki e Mori (2000)

Neste artigo, os autores propuseram um modelo teórico que prevê o acoplamento do balanço de energia e massa para o crescimento de hidratos a partir de uma interface de água com líquido formador de hidrato.

O sistema proposto se encontra inicialmente a uma temperatura e pressão iniciais, onde uma fina camada de hidrato separa duas fases líquidas (água e fluido hospedeiro). Com o passar do tempo, moléculas de água se difundem para dentro do hidrato através de seus poros até entrarem em contato com o fluido formador de hidrato (*guest fluid*), e de acordo com o número de hidratação necessário, hidrato pode se formar caso a condição termodinâmica permita. A Figura 2.20 apresenta o modelo estudado.

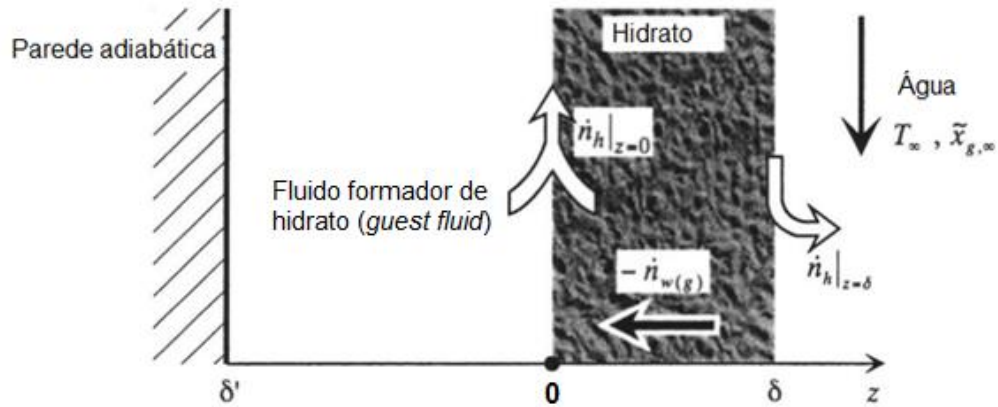


Figura 2.20 - Ilustração esquemática do modelo estudado (MOCHIZUKI e MORI, 2000 - Adaptado).

Os autores consideram que não há convecção, radiação ou qualquer termo fonte dentro do *guest fluid*, de tal forma que sua equação governante é descrita pela Equação (2.28):

$$\tilde{\rho}_h \tilde{c}_{p,h} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_h \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \dot{n}_{w(g)} \tilde{c}_{p,w(g)} \frac{\partial T}{\partial z} - \dot{n}_h|_{z=0} \tilde{c}_{p,h} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.28)$$

onde ρ_g , $c_{p,g}$ e λ_g são respectivamente a densidade mássica, o calor específico e a condutividade térmica do *guest fluid*.

No filme de hidrato a convecção também é desprezada, mas há permeação de água. A Equação (2.29) descreve a equação de conservação de energia:

$$\tilde{\rho}_h \tilde{c}_{p,h} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_h \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \dot{n}_{w(g)} \tilde{c}_{p,w(g)} \frac{\partial T}{\partial z} - \dot{n}_h|_{z=0} \tilde{c}_{p,h} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.29)$$

onde $\tilde{\rho}_h$, $\tilde{c}_{p,h}$, $\tilde{c}_{p,w(g)}$ e λ_h são respectivamente a densidade molar da fase hidrato, o calor específico molar do hidrato e da água saturada e a condutividade térmica do hidrato. $\dot{n}_h|_{z=0}$ é a taxa de formação de hidrato por unidade de área da superfície do filme em $z=0$ e $\dot{n}_{w(g)}$ é o fluxo molar de água saturada pela espécie formadora de hidrato, permeando o filme no sentido positivo de z .

Considerando a conservação de massa dentro da fase hidrato, pode-se relacionar $\dot{n}_{w(g)}$ com $\dot{n}_h|_{z=0}$ por meio da seguinte equação:

$$\dot{n}_{w(g)} = \frac{n \dot{n}_h|_{z=0}}{1 - \tilde{x}_{g,z=\delta}} \quad (2.30)$$

sendo n é o número de hidratação.

A condição de contorno representada pelo balanço de energia na interface entre o fluido hospedeiro e o hidrato é descrito pela Equação (2.31):

$$-\lambda_g \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0-} + \lambda_h \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0+} + \dot{n}_h|_{z=0} \left[\tilde{L} + (\tilde{c}_{p,h} - c_{p,g} M_g - n c_{p,w} M_w) (T_{tri} - T|_{z=0}) \right] = 0 \quad (2.31)$$

onde T_{tri} é a temperatura de equilíbrio trifásico (água líquida, hidrato e fluido formador), \tilde{L} o calor latente de dissociação de hidrato, M_g o peso molar do fluido formador e M_w o peso molar da água.

Esta equação equilibra as transferências de calor por condução no líquido formador e no hidrato (primeiro e segundo termos, respectivamente) com o calor de formação de hidrato na presença de um sub-resfriamento (terceiro termo). O cálculo do calor de formação do hidrato (indicado pelo último termo) relaciona a quantidade máxima de moléculas de hidrato que podem ser formadas segundo a disponibilidade de água e fluido formador com seu calor latente e sensível.

Da mesma maneira, a condição de contorno na interface entre o hidrato e a fase aquosa é dada pelas Equações (2.32a) e (2.32b):

$$-\lambda_h \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=\delta} + \alpha (T_\infty - T|_{z=\delta}) + \dot{n}_h|_{z=\delta} \left[\tilde{L} + (\tilde{c}_{p,h} - c_{p,g} M_g - n c_{p,w} M_w) (T_{tri} - T|_{z=\delta}) \right] = 0 \quad (2.32a)$$

$$\dot{n}_h|_{z=\delta} = \alpha_D \frac{\rho_w}{M_w} (\tilde{x}_{g,\infty} - \tilde{x}_{g,z=\delta}) \quad (2.32b)$$

onde α e α_D são os coeficientes de transferência de calor e de massa, respectivamente, entre a interface hidrato/água líquida e o *bulk* da fase aquosa, nas

quais a temperatura e as frações molares da espécie hospedeira são consideradas constantes a T_∞ e $\tilde{x}_{g,\infty}$, respectivamente.

A taxa de formação de hidrato em $z=0$ é controlada tanto pela remoção de calor da interface quanto pela permeação da água (que determina a disponibilidade de moléculas de água e de moléculas hospedeiras para a formação de hidrato). Esse controle pela formação pode alternar entre esses dois processos a cada instante de tempo em que a espessura de hidrato cresce. A taxa máxima de permeação de água é dada pela Equação (2.33), proveniente da Equação (2.27) dada por Mochizuki e Mori (1997).

$$\dot{n}_{w(g)} = \frac{\sigma \cos \theta}{4M_{w(g)}\nu_{g(w)}} \frac{r_c \varepsilon}{\delta \tau^2} \quad (2.33)$$

onde σ , θ , $M_{w(g)}$, $\nu_{g(w)}$, r_c , τ e ε são a tensão interfacial entre a fase água líquida e fluido hospedeiro, o ângulo de contato da interface *água/guest fluid* no hidrato medido através da fase aquosa, a massa molar efetiva da fase aquosa saturada, a viscosidade cinemática da água saturada, o raio de microperfuração no filme de hidrato, sua tortuosidade e a porosidade do filme, respectivamente. A taxa de formação de hidrato é limitada pela permeação da água que é avaliada combinando as Equações (2.30) e (2.33).

Os coeficientes de transferência de calor e massa são determinados por meio das correlações de Nusselt e Sherwood. Assim, Mochizuki e Mori (2000) estabeleceram a seguinte relação entre as duas variáveis:

$$\frac{\alpha}{\alpha_D} = \rho_w c_{p,w} \left(\frac{\nu_w}{D_{gw}} \right)^{2/3} \quad (2.34)$$

onde ρ_w , $c_{p,w}$, ν_w e D_{gw} são respectivamente a densidade mássica da água, o calor específico da água, a viscosidade cinemática da água e o coeficiente de difusividade binária da molécula formadora de hidrato na fase água.

No algoritmo criado para resolver o problema, primeiramente é feita a declaração das constantes, das temperaturas de equilíbrio trifásico e de interface, dos coeficientes de transferência de calor e de massa e de uma espessura inicial estimada do hidrato. Depois calculam-se os possíveis valores para a taxa de formação de hidrato, em $z=0$, limitado pela remoção de calor e pela permeação de água, e escolhe-se o menor valor dentre eles. Assim, a temperatura de interface e a taxa de formação de hidrato em $z=\delta$ podem ser calculadas pelas Equações (2.32a) e (2.32b) e as velocidades das interfaces do hidrato podem ser calculadas de acordo com as Equações (2.35) e (2.36):

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{\dot{n}_h|_{z=0} + \dot{n}_h|_{z=\delta}}{\tilde{\rho}_h} \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial \delta'}{\partial t} = -\dot{n}_h|_{z=0} \frac{M_g}{\rho_g} \quad (2.36)$$

Como conclusão do acoplamento para este caso com escoamento de água acompanhando a interface de hidrato, os autores perceberam que o crescimento do hidrato tende a um valor máximo assintótico e que quanto maior for o coeficiente de transferência de calor e de massa, menor será a espessura de hidrato atingida. Além disso, eles também observaram que o mecanismo dominante que controla a taxa de formação de hidrato é a permeação de água, e que no sistema estudado, poder-se-ia até mesmo desprezar a restrição da remoção de calor para filmes de hidrato menores que 0,3 mm.

2.4.5 Davies (2009)

Davies (2009) apresenta um modelo matemático de difusão unidimensional, sem termo convectivo e sem termo fonte que gera uma camada de hidrato. Ou seja, o autor descreve o crescimento da camada de hidrato considerando apenas a taxa líquida de difusão de massa. O domínio utilizado pode ser observado na Figura 2.21, bem como o fenômeno do crescimento de hidrato na interface.

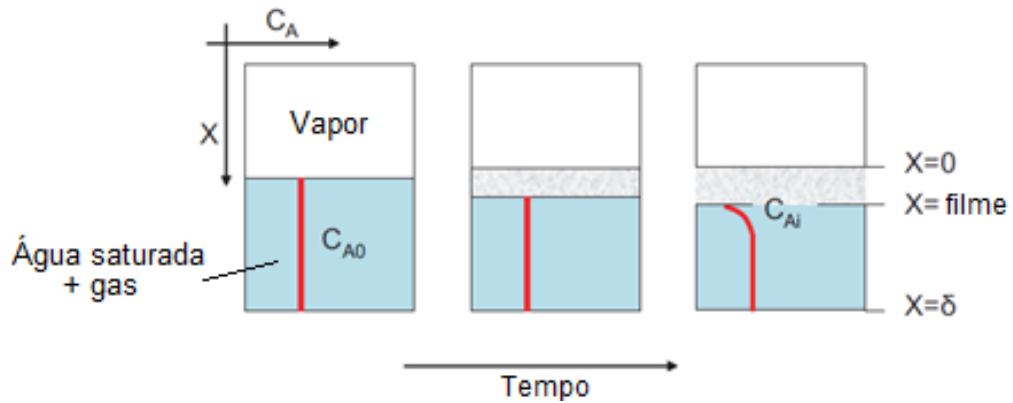


Figura 2.21 - Mistura água-gás dentro de uma geometria fechada retangular. (DAVIES, 2009 - Adaptado)

Inicialmente o sistema apresenta uma fase vapor em equilíbrio com uma fase aquosa saturada de gás, com concentração igual a C_{A0} . Com o passar do tempo, uma fina camada de hidrato se forma, fazendo a concentração na interface água-gás cair, demonstrando o consumo de gás necessário para ocluir o hidrato e fazer a camada crescer. Essa concentração na interface, C_{Ai} , é a concentração do gás em equilíbrio com o hidrato e foi calculada iterativamente pelo método Multiflash.

Assim, Davies (2009) definiu a equação governante por meio da Equação (2.37a) e suas condições de contorno e inicial são mostradas pelas Equações (2.37b), (2.37c) e (2.37d):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \tag{2.37a}$$

$$C_A = C_{Ai}; x = Filme; t \geq 0 \tag{2.37b}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0; x = \delta; t \geq 0 \tag{2.37c}$$

$$C_A = C_{A0}; Filme < x \leq \delta; t = 0 \tag{2.37d}$$

Uma solução analítica é deduzida por meio do método da separação de variáveis e outra solução numérica é realizada por meio do método das diferenças finitas. A solução analítica é apresentada pela Equação (2.38) e a solução numérica pela Equação (2.39).

$$\frac{C_A - C_{Ai}}{C_{A0} - C_{Ai}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \exp\left[\frac{-(2n-1)^2 \pi^2 D_A t}{4(\delta - Film)^2}\right]}{\pi(2n-1)} \sin\left[\frac{(2n-1)\pi(x - Film)}{2(\delta - Film)}\right] \quad (2.38)$$

$$\frac{C_{t+\Delta t} - C_t}{\Delta t} = D_A \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (2.39)$$

Por fim, a solução numérica é verificada com a solução analítica, como mostrado pela Figura 2.22. Percebe-se que a concentração na interface é constante para qualquer instante de tempo ($C=0,5 \text{ kg/m}^3$), enquanto que a concentração do banho diminui ao longo do tempo, indicando assim o consumo de gás da fase líquida que se converte em hidrato.

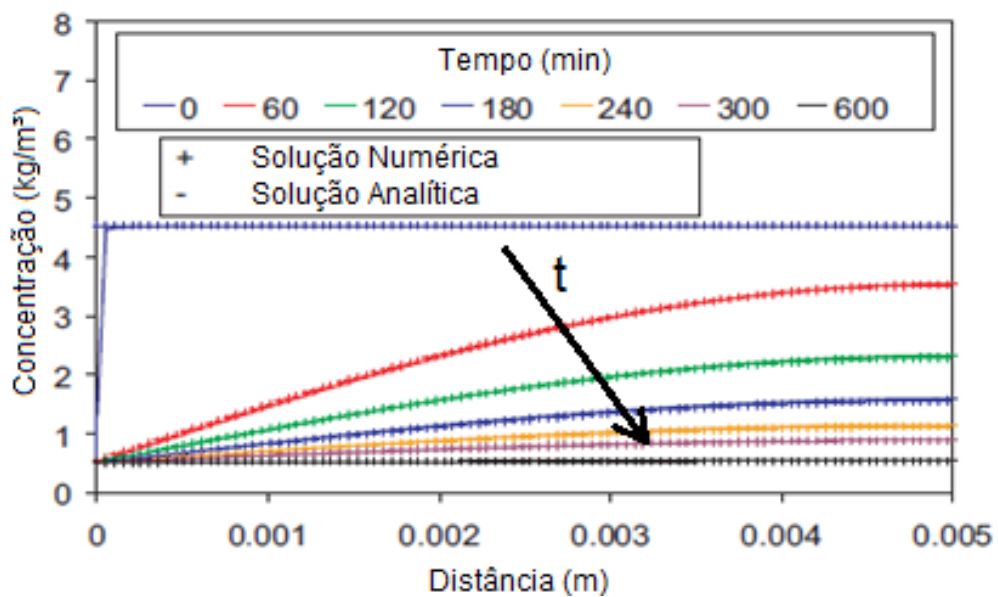


Figura 2.22 - Perfil de concentração do gás dissolvido em função do tempo logo após a formação do filme de hidrato (DAVIES, 2009 - Adaptado).

2.5 Considerações parciais sobre a transferência de massa

Após a análise dos trabalhos publicados, pode-se concluir que o acoplamento dos balanços de energia e de massa se dará pela condição de contorno na interface, representado pela taxa de gás consumido. Essa taxa pode ser determinada por mais de uma técnica, seja por modelo mecanicista, semi-empírico ou pelo gradiente de concentração na interface.

Como esta dissertação ainda não envolve validação com dados experimentais, as relações matemáticas de consumo de gás dadas por Vysniaukas e Bishnoi (1983) e Bishnoi *et al.* (1987) por ora não serão contempladas. Em contrapartida, as modelagens matemáticas e numéricas apresentadas por Mochizuki e Mori (1997), Mochizuki e Mori (2000) e Davies (2009) para a transferência de massa darão suporte para a criação de um modelo de crescimento de hidrato que leve em conta a disponibilidade de gás para a formação de hidrato.

Por último, a bibliografia revisada apresenta sumariamente modelos de crescimento de hidrato na interface água e gás ou água e fluido formador, desconsiderando a parcela de crescimento de hidrato nas paredes do tubo. Ou ainda, consideram apenas a taxa global de formação de hidratos através da taxa de consumo de gás, sem indicar aonde nem como o hidrato cresce e se distribui dentro do tubo. Desta maneira, esta dissertação espera fornecer informações quanto ao crescimento de hidratos nas paredes do tubo, considerando a difusão das fases ao longo do sistema e a disponibilidade de gás na formação do hidrato.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA E NUMÉRICA

Sloan e Koh (2008) sugerem que a cinética de formação de hidratos tem uma importância menor que a transferência de calor e de massa no que tange o crescimento de hidratos em sistemas reais. Portanto, há um interesse em compreender como a transferência de massa está relacionada com o crescimento da camada de hidrato. Kelkar *et al.* (1998), Peters *et al.* (2000) e Hong *et al.* (2006) já formularam e comprovaram modelos numéricos para a dissociação de hidratos considerando apenas o balanço de energia. Entretanto, um dos elementos que regem o fenômeno de crescimento de hidrato é a quantidade de gás que é consumida para formar o hidrato na interface.

Incropera (2008) define uma reação heterogênea como um fenômeno de superfície. Desta forma, o consumo de gás é representado por meio de um balanço de massa nessa superfície e também é tratado como uma condição de contorno.

Assim, para modelar o crescimento da camada de hidrato como função de um balanço de massa, este deve ser verificado como uma condição de contorno, e não como um termo fonte da equação principal. Caso o termo fonte seja considerado, ele representará uma reação química homogênea, denominando uma taxa de produção volumétrica, ou seja, um consumo de gás dentro de toda a fase hidrato, o que diminuiria a porosidade da estrutura ao longo do tempo.

Sloan *et al.* (2008) mostram que o metano e o dióxido de carbono são dois dos gases que podem se apresentar em grandes quantidades na produção de petróleo. Logo, o foco desta dissertação é estudar o crescimento das camadas de hidrato de CH_4 e CO_2 . Como parte deste estudo, pretende-se determinar apenas o crescimento de hidrato a partir da parede interna do tubo num sistema água dominante, desprezando assim a porção de hidrato que se forma em suspensão na solução aquosa, que aglomera e contribui para a formação do plugue, como foi representado na Figura 1.5. Considerar-se-á que o consumo de gás ocorre unicamente por meio das moléculas gasosas dissolvidas na fase aquosa. Admite-se também que a reação de formação de hidrato ocorrerá exclusivamente na interface líquido-hidrato, não havendo a variação da porosidade do hidrato com o tempo.

3.1 Descrição física do problema

O fenômeno transiente de crescimento de hidrato a partir da parede interna de um tubo será modelado numericamente, considerando as transferências de calor e de massa.

A Figura 3.1 apresenta o problema que será estudado, onde inicialmente ocorre de forma simultânea o escoamento de água saturada de gás numa tubulação e a formação de hidrato na região próxima da parede do tubo. Na figura também estão representadas as temperaturas de parede, de interface e de fluido; e também as condições de axissimetria, parede impermeável e as frações molares do fluido e da interface.

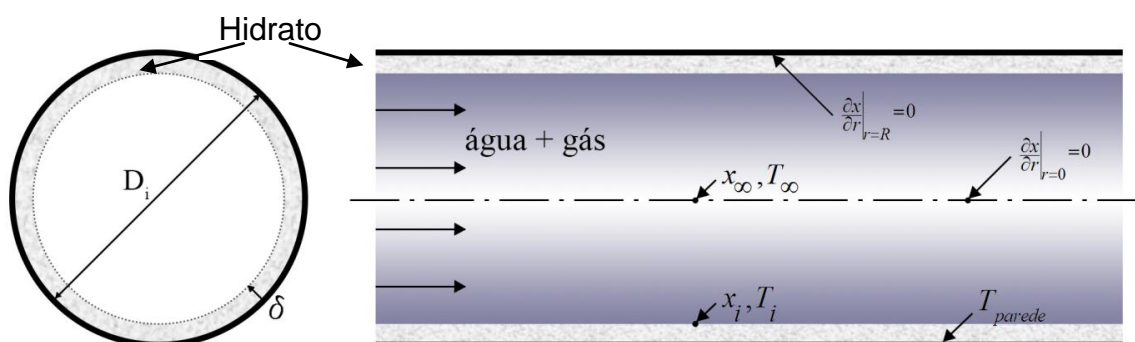


Figura 3.1 - Crescimento de hidrato na parede do tubo.

Num segundo momento, interrompe-se a produção da linha, simulando uma condição de parada. Desta forma, a temperatura do fluido se reduz ao longo do tempo e a formação de um plugue de hidrato se torna possível.

3.1.1 Crescimento de hidrato na presença de escoamento

Para o estudo na presença de escoamento, considera-se o crescimento de hidrato numa seção transversal do tubo localizada a certa distância da cabeça do poço, onde a pressão pode ser considerada constante para toda a seção. Nesta configuração, as temperaturas do fluido escoando internamente ao tubo, da interface hidrato/água saturada e da parede interna do tubo são prescritas, bem como as concentrações do fluido escoando e da interface hidrato/água.

Como as condições de contorno no centro do tubo são consideradas constantes, este cenário indicará uma espessura máxima de hidrato. Isso ocorre pois a quantidade de calor removido é limitada pela condução através da fase sólida.

A Equação (3.1a) representa a equação que modela o problema de transferência de calor para a fase hidrato e toma por hipótese um domínio unidimensional em coordenadas cilíndricas, transiente, puramente difusivo, sem geração de energia e com propriedades constantes. As Equações (3.1b), (3.1c) e (3.1d) apresentam as condições de contorno e inicial para o domínio do hidrato, que são a temperatura prescrita da parede do tubo (T_0), a temperatura de mudança de fase na interface hidrato-água (T_i) e a temperatura inicial do fluido (T_∞).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_h \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\} \quad \text{para } R_i - \delta < r < R_i, t > 0 \quad (3.1a)$$

$$T(r = R_i, t) = T_0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.1b)$$

$$T(r = R_i - \delta, t) = T_i \quad \text{para } t > 0 \quad (3.1c)$$

$$T(r, t) = T_\infty \quad \text{para } t = 0 \quad (3.1d)$$

onde α é a difusividade térmica, δ a espessura de hidrato no instante de tempo t , R_i o raio interno do tubo e h o índice para a fase de hidrato.

O domínio unidimensional é justificado em função da revisão bibliográfica, que apresentou evidências quanto à natureza radial e não axial da dissociação de hidratos. Como os hidratos correspondem a uma região porosa, foi assumido um número de Reynolds baixo e velocidades do escoamento também baixas; portanto, os termos convectivos foram desprezados (KAVIANY, 1991).

É importante salientar que este trabalho não considera o grau de sub-resfriamento para ocorrer mudança de fase como usado por Mochizuki e Mori (2000), ou seja, T_i é igual a temperatura de equilíbrio trifásico.

Um balanço de energia é aplicado na interface com o propósito de rastrear a frente de crescimento de hidrato. O balanço pode ser descrito associando o calor

latente da mudança de fase com a quantidade de gás que é consumida e com a velocidade de avanço da frente de hidrato, tal como é mostrado pelas Equações (3.2a) e (3.2b):

$$-k_h \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_h = \bar{h} (T_\infty - T_i) + \dot{n} \tilde{L} \quad (3.2a)$$

$$-k_h \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_h = \bar{h} (T_\infty - T_i) + (1 - \varepsilon) \rho_h L \frac{d\delta}{dt} \quad (3.2b)$$

onde k_h é a condutividade térmica do hidrato, \bar{h} o coeficiente médio de transferência de calor, T_∞ a temperatura de escoamento do fluido, T_i a temperatura de mudança de fase na interface, \dot{n} a quantidade de gás disponível para mudança de fase, \tilde{L} o calor latente dado em J/mol, ε a porosidade do hidrato, ρ_h a densidade do hidrato, L o calor latente em J/kg e δ a espessura de hidrato que varia com o tempo.

Ambas as Equações (3.2a) e (3.2b) indicam que o calor removido por condução pela fase hidrato é igual ao calor referente ao resfriamento convectivo mais a parcela de mudança de fase. Mochizuki e Mori (2000) fazem uso do último termo da Equação (3.2a) para representar o gás que é aprisionado para criar o hidrato, enquanto que o último termo da Equação (3.2b) representa a solidificação da fase aquosa devido à condição termodinâmica. Esse tipo de condição de contorno também é conhecido como problema de Stefan, que foi quem adaptou a condição de contorno para o caso em que a fronteira de mudança de fase se desloca em função do tempo (ÖZISIK, 1993). Este termo também é usado por vários autores (KELKAR *et al.*, 1998; PETERS *et al.*, 2000; HONG *et al.*, 2006).

É importante enfatizar que ambas as Equações (3.2a) e (3.2b) representam o mesmo balanço de energia na interface, mas a primeira delas indica a quantidade de gás disponível para reação enquanto a segunda denota apenas a mudança de fase por transferência de calor. Assim, o que regulará a quantidade de hidrato formada será justamente a análise do último termo da equação, que indicará se o crescimento de hidrato será limitado pela quantidade de gás disponível ou pelo equilíbrio térmico.

O fluxo de gás \dot{n} disponível para formar hidrato depende da diferença de concentração de gás presente na fase aquosa e na interface de hidrato (que chamamos de força motriz da transferência de massa).

Como resultado da similaridade entre o problema de transferência de calor e de massa (BIRD, 2004), \dot{n} pode ser estimado pela Equação (3.3):

$$\dot{n} = \bar{h}_m \frac{\rho_w}{M_w} (x_{g,\infty} - x_{g,i}) \quad (3.3)$$

onde \bar{h}_m é o coeficiente médio de transferência de massa, ρ_w é a densidade da água, M_w é a massa molar da água saturada, $x_{g,\infty}$ é a fração molar de gás no centro da fase aquosa e $x_{g,i}$ a fração molar de gás na interface.

Para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa (\bar{h} e \bar{h}_m) e da quantidade de gás disponível para mudança de fase, sugere-se a utilização de correlações para escoamento turbulento plenamente desenvolvido em tubo liso. Desta maneira, quando o fluido é resfriado, os coeficientes de transferência de calor e de massa para faixas de número de Prandtl de $0,6 \leq Pr \leq 160$, Reynolds de $Re \geq 10.000$ e Schmidt de $430 \leq Sc \leq 100.000$ são calculados pelas seguintes equações (INCROPERA, 2008; PERRY e GREEN, 2008):

$$L_c = D_i - 2\delta \quad (3.4a)$$

$$\bar{h}_m = \frac{ShD_{gw}}{L_c} \quad (3.4b)$$

$$Sh = 0,023 Re^{0,83} Sc^{1/3} \quad (3.4c)$$

$$Re = \frac{VL_c}{\nu_w} \quad (3.4d)$$

$$\bar{V} = \frac{V_{inicial} D_i^2}{L_c^2} \quad (3.4e)$$

$$Sc = \frac{\nu_w}{D_{gw}} \quad (3.4f)$$

$$\bar{h} = \frac{Nuk_w}{L_c} \quad (3.4g)$$

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,3} \quad (3.4h)$$

$$Pr = \frac{\nu_w}{\alpha_w} \quad (3.4i)$$

onde L_c é o comprimento característico para o escoamento, D_i é o diâmetro interno do tubo e δ é a espessura de hidrato no instante N . D_{gw} é o coeficiente de difusão binária do gás na fase aquosa, \bar{V} é a velocidade média do escoamento, ν_w é a viscosidade cinemática, k_w é a condutividade térmica e α_w é a difusividade térmica. Sh é o número adimensional de Sherwood que representa o gradiente de concentração adimensional na superfície ou a razão entre a transferência de massa por convecção e por difusão. Nu é o número adimensional de Nusselt que indica o gradiente de temperatura adimensional na parede ou a razão entre as transferências de calor por convecção e somente por condução. Re é o número adimensional de Reynolds que indica a razão entre as forças de inércia e viscosas e ele estabelece qual é o regime do escoamento vigente. Sc é o número adimensional de Schmidt que indica a razão as difusividades de momento e mássica e Pr é o número adimensional de Prandtl que representa a razão entre as difusividades de momento e térmica. O índice w se refere à fase aquosa.

Interessante notar que a maior parte desses parâmetros varia ao longo do tempo devido ao crescimento da camada de hidrato e, portanto, da espessura δ .

Dada a natureza não linear da equação de balanço de energia na interface, que rastreia a frente de solidificação, há uma dificuldade inerente na formulação de uma solução analítica, principalmente pelo fato dessas soluções contemplarem apenas situações ideais com regiões infinitas e semi-infinitas (ÖZISIK, 1993). Não obstante, a localização desta interface é desconhecida e se encontra em movimento, com o perfil de temperatura das fases adjacentes a serem determinadas e calculadas em relação ao tempo. Deste modo, uma solução numérica é necessária.

Özisik (1993) adverte que no processo de solidificação de alguns fluidos a interface pode crescer como uma superfície dendrítica e não como uma frente de formato bem definida e plana. Assim, devido à complexidade do fenômeno de solidificação, a hipótese de interface uniforme e plana também se torna necessária para este trabalho.

O autor supracitado também comenta sobre alguns métodos numéricos de resolução de problemas de solidificação, como os de malha fixa, malha móvel e o método baseado na variação da entalpia. Ele também faz uma demonstração de cálculo com o método de espaço de tempo variável modificado (Método de Gupta e Kumar), que utiliza o método de diferenças finitas e uma malha regular de fronteira móvel (interface de solidificação) que cresce sempre numa mesma distância fixa e característica igual a Δx . Assim, sabe-se sempre qual será a posição da frente de solidificação e, desta maneira, é possível calcular qual será o passo de tempo referente a cada avanço da solidificação.

Para a solução do problema proposto neste trabalho, foi aplicado o método numérico dos volumes finitos com malha regular, baseando-se no método de Gupta e Kumar (GUPTA E KUMAR, 1981 *apud* ÖZISIK, 1993) para o rastreamento da frente de hidrato. A formulação totalmente implícita foi escolhida devido a sua estabilidade numérica em relação ao tempo.

A Figura 3.2 é uma representação esquemática da malha unidimensional regular considerando seis volumes de controle e criada para o domínio cilíndrico do problema. As condições de contorno do problema térmico também estão indicadas.

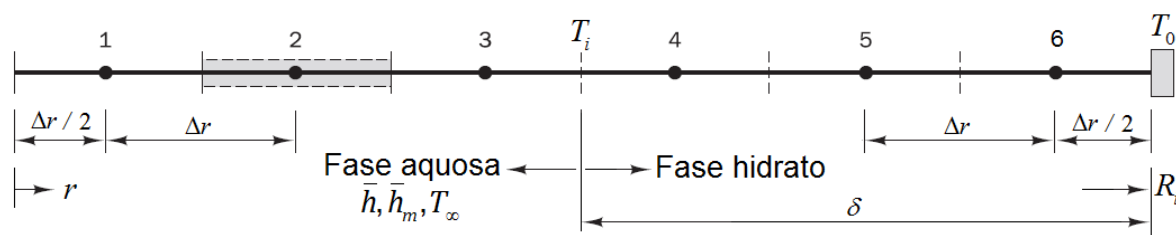


Figura 3.2 - Malha unidimensional regular e radial com o método dos volumes finitos e condições de contorno para presença de escoamento.

O número 1 indica o volume de controle adjacente ao centro do tubo enquanto o volume 6 representa o volume adjacente à parede interna do tubo, cuja resistência térmica é desprezada. No instante de tempo t representado, a interface ou a frente de hidrato é indicada pela face esquerda do volume 4 e avança rumo ao centro do tubo em passos de Δr . Discretizando a Equação (3.1a) por meio do método dos volumes finitos (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007), chega-se à equação (3.5).

$$\frac{T_i^{N+1} - T_i^N}{\Delta t_N} = \alpha_h \left\{ \frac{\left. \frac{\partial T_h}{\partial r} \right|_{i+1/2} - \left. \frac{\partial T_h}{\partial r} \right|_{i-1/2}}{\Delta r} + \frac{1}{r_i} \frac{T_{i+1/2}^{N+1} - T_{i-1/2}^{N+1}}{\Delta r} \right\} \quad (3.5)$$

Onde a seguinte notação é adotada:

$$T(r_i, t_N) \equiv T\left(\frac{2i-1}{2} \Delta r, t_N\right) \equiv T_i^N, \quad i = 1, 2, 3 \dots mesh, \quad N = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (3.6)$$

N indica o instante de tempo atual, $N+1$ o instante de tempo do passo seguinte, $\Delta t_N = t_{N+1} - t_N$ representa o passo de tempo entre cada avanço da frente de solidificação. Δr é o comprimento do volume de controle e i é a posição do nó de cada volume dentro da malha regular de tamanho igual a $mesh$.

As posições $i+1/2$ e $i-1/2$ indicam as faces direita e esquerda respectivamente de cada volume de controle. As temperaturas das faces são calculadas a partir de uma interpolação linear entre as temperaturas dos nós adjacentes à face.

Para $N = 1$, há apenas um volume de controle representando a fase hidrato. Assim, pode-se aplicar as condições de contorno para esta fase na Equação (3.5), sendo possível calcular a temperatura em seu único nó por meio da Equação (3.7a):

$$T_{mesh}^1 = \frac{T_{mesh}^0 + 2r_s T_0 + r_s \Delta r \frac{\bar{h}}{k_h} (T_\infty - T_i) + \frac{r_s \Delta r}{r_{mesh}} (T_0 - T_i)}{1 + 2r_s} \quad (3.7a)$$

$$r_s = \frac{\alpha_h \Delta t_N}{\Delta r^2} \quad (3.7b)$$

Note que o coeficiente de transferência de calor para calcular a Equação (3.7a) corresponderá ao instante inicial de escoamento.

Para calcular a Equação (3.7b) deve-se estimar um valor inicial de Δt_N para o primeiro crescimento de hidrato. O cálculo de Δt_0 relativo à transferência de calor provém do balanço de energia na interface dado pela Equação (3.2b), e para um único volume de hidrato Δt_0 é descrito pela Equação (3.8):

$$\Delta t_0 = \frac{(1-\varepsilon)\rho_h L(\Delta r)^2}{k_h} \left[\frac{1}{T_i - T_0 - \frac{\bar{h}\Delta r}{2k_h}(T_\infty - T_i)} \right] \quad (3.8)$$

É importante ressaltar que na discretização do balanço de energia da interface, $d\delta = 2\Delta r$ por causa da axissimetria do domínio.

Para os instantes de tempo seguintes, Δt_N deve ser calculado iterativamente, pois a temperatura do nó adjacente à interface *a priori* não será conhecida. Isso implica também que um critério de convergência para o cálculo de Δt_N deve ser aplicado. Dessa forma, Δt_N e o critério de convergência são calculados pela Equação (3.9) e pela Equação (3.10), respectivamente:

$$\Delta t_N^{(p)} = \frac{(1-\varepsilon)\rho_h L(\Delta r)^2}{k_h} \left[\frac{1}{T_i - T_{mesh-N}^{N+1} - \frac{\bar{h}\Delta r}{2k_h}(T_\infty - T_i)} \right] \quad (3.9)$$

$$\left| \frac{\Delta t_N^{(p+1)} - \Delta t_N^{(p)}}{\Delta t_N^{(p)}} \right| < erro_{m\acute{a}x} \quad (3.10)$$

onde p é a p-ésima iteração do cálculo de Δt_N .

Não obstante, a primeira iteração para cada espaço de tempo pode ser estimada por $\Delta t_N^{(0)} = \Delta t_{N-1}$.

Aqui vale destacar que o passo de tempo nunca pode ser negativo. Se isso acontecer, significa que o fluxo de calor por convecção se tornou maior do que o fluxo de calor removido por condução através do hidrato, ou seja, a espessura máxima de equilíbrio terá sido ultrapassada. Desta forma, este critério pode ser usado para indicar quando a espessura de equilíbrio for atingida.

Finalmente, aplicando as condições de contorno (temperatura de parede e temperatura de formação de hidrato na interface) e as interpolações necessárias para cada volume de controle dentro da fase hidrato, chega-se a uma matriz tridiagonal que resolve o perfil de temperatura para a fase hidrato para qualquer tamanho de malha. Esta matriz pode ser visualizada no APÊNDICE A e é resolvida pelo método TDMA. Com o perfil de temperatura resolvido, a Equação (3.9) pode ser resolvida e indicar o passo de tempo necessário para a frente de hidrato avançar Δr a cada instante de tempo.

Para se calcular o Δt_N relativo à disponibilidade de gás que formará o hidrato, iguala-se o terceiro termo das Equações (3.2a) e (3.2b). Fazendo as devidas mudanças de unidade para que o balanço da reação de formação de hidrato se conserve, $1(\text{gás}) + n(\text{H}_2\text{O})_{\text{líquido}} \rightarrow 1(\text{gás}.n(\text{H}_2\text{O}))_{\text{hidrato}}$, pode-se calcular o passo de tempo necessário para que a espessura de hidrato cresça em Δr na presença de uma quantidade de gás disponível, tal como é apresentado pela Equação (3.11):

$$\Delta t_N = \frac{2\Delta r \rho_h (1 - \varepsilon)}{\dot{n} M_h (n + 1)} \quad (3.11)$$

onde n é o número de hidratação e M_h é o peso molar do hidrato.

Da Equação (3.11) também é interessante observar que o passo de tempo é inversamente proporcional à quantidade de gás presente na interface.

Assim, criou-se um algoritmo geral para o rastreamento da frente de solidificação:

1. Primeiramente, estabelece-se as propriedades do problema.
2. Calcula-se as variáveis dependentes da espessura para o instante N .
3. Com o valor do primeiro passo de tempo Δt_0 , Equação (3.8), calcula-se o perfil de temperatura por meio das Equações (3.7a) e (3.7b).
4. Compara-se o valor de Δt_N calculados no item anterior com o Δt_N calculado pelas Equações (3.3) e (3.11). Em seguida escolhe-se o maior valor, indicando assim se o crescimento é limitado pela transferência de calor ou pela transferência de massa.
5. Se o Δt_N calculado pela Equação (3.11) for maior, recalcula-se r_s e o perfil de temperatura por meio das Equações (3.7a) e (3.7b).
6. Os passos de tempo Δt_N para os níveis t_N , $N=1,2,3\dots$ são calculados por iteração. Uma estimativa inicial é escolhida como $\Delta t_N^{(0)} = \Delta t_{N-1}$.
7. Com o passo de tempo estimado, r_s pode ser recalculado e usado para calcular o perfil de temperatura da fase hidrato (APÊNDICE A).
8. Com o novo perfil de temperatura determinado para a fase de hidrato que cresceu, $\Delta t_N^{(p)}$ é recalculado pela Equação (3.9) até que o critério de convergência da Equação (3.10) seja atingido.
9. Compara-se o valor de Δt_N calculados no item 6 com o Δt_N calculado pelas Equações (3.3) e (3.11) para o novo instante de tempo N . Escolhe-se o maior valor dentre eles, indicando assim se o crescimento é limitado pela transferência de calor ou pela transferência de massa.
10. Se o Δt_N calculado pela Equação (3.11) for maior, recalcula-se r_s e o perfil de temperatura por meio das Equações (3.7a) e (3.7b).
11. Repetem-se os passos 6 a 10 até que a espessura de hidrato atinja seu máximo, ou seja, quando o fluxo de calor removido por condução for igual ao calor transmitido por convecção.

O fluxograma desse algoritmo está representado na Figura 3.3, e o código FORTRAN gerado para resolver este cenário pode ser verificado no APÊNDICE B.

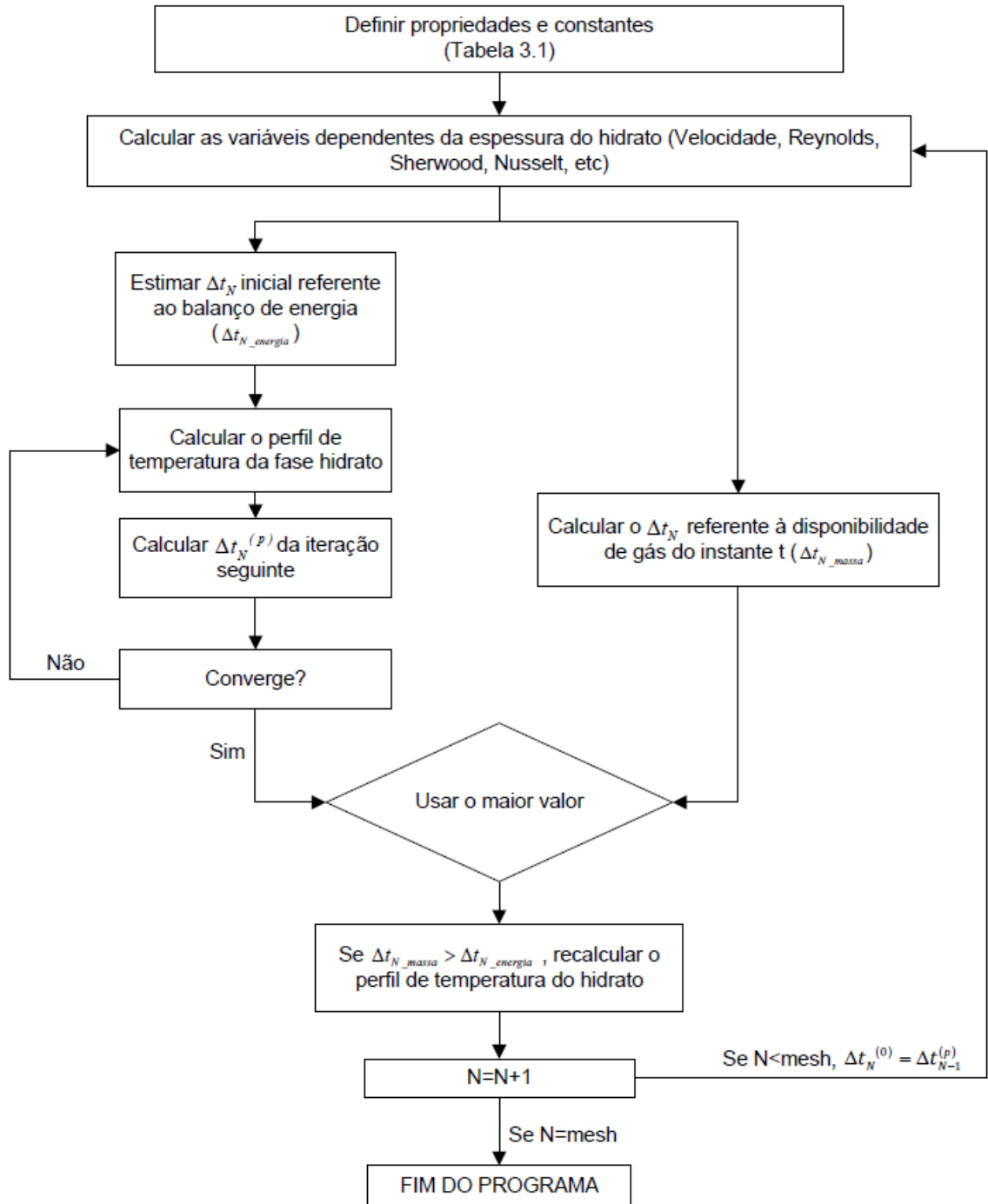


Figura 3.3 - Fluxograma do crescimento de hidrato na presença de escoamento.

3.1.2 Crescimento de hidrato em condição de parada

A formação completa de plugue de hidrato costuma se dar quando ocorre uma condição de parada de produção da linha, ou seja, quando o escoamento dentro do tubo é interrompido.

Enquanto que o crescimento de hidrato na presença de escoamento depende dos coeficientes de transferência de calor e massa para calcular o aporte térmico que deve ser removido e a quantidade de gás disponível na reação, a condição de parada torna necessário o cálculo dos perfis de temperatura e de concentração dentro da fase aquosa para que as mesmas porções sejam calculadas de acordo com a difusão de calor e de massa.

Logo, o método para se calcular o crescimento de hidrato sem presença de escoamento é semelhante ao método apresentado na seção 3.1.1, entretanto os termos de resfriamento convectivo das Equações (3.2a) e (3.2b) são substituídos de modo que a expressão final contemple apenas os termos de difusão pura.

Assim, a Figura 3.4 ilustra o domínio representativo com seis volumes de controle junto com suas as condições de contorno para a o crescimento de hidrato em condição de parada.

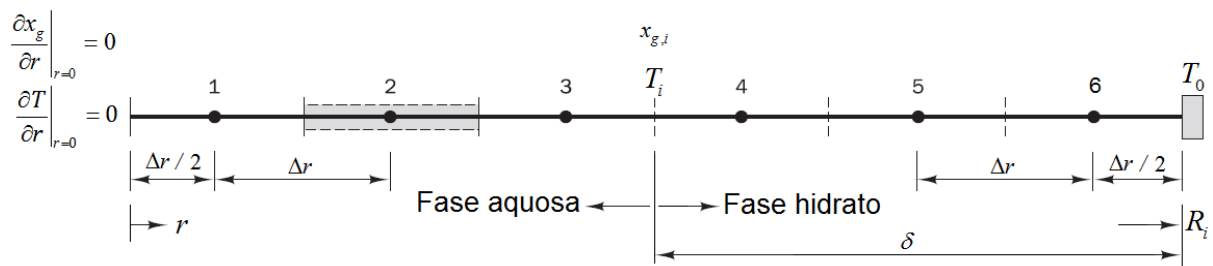


Figura 3.4 - Malha unidimensional regular e radial com o método dos volumes finitos e condições de contorno para condição de parada de produção.

As Equações (3.12a) e (3.13a) representam as equações que modelam o problema de transferência de calor para a fase hidrato e a fase aquosa enquanto a Equação (3.14a) indica a equação governante da transferência de massa para a fase aquosa. As condições de contorno e inicial estão indicadas subsequentemente

a cada uma dessas equações. Todas elas tomam por hipótese um domínio unidimensional em coordenadas cilíndricas, transiente, puramente difusivo, sem geração de energia e com propriedades constantes.

Fase Hidrato

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_h \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\} \quad \text{para } R_i - \delta < r < R_i, t > 0 \quad (3.12a)$$

$$T(r = R_i, t) = T_0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.12b)$$

$$T(r = R_i - \delta, t) = T_i \quad \text{para } t > 0 \quad (3.12c)$$

$$T(r, t) = T_\infty \quad \text{para } t = 0 \quad (3.12d)$$

Fase Aquosa

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_w \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\} \quad \text{para } 0 < r < R_i - \delta, t > 0 \quad (3.13a)$$

$$T(r = R_i - \delta, t) = T_i \quad \text{para } t > 0 \quad (3.13b)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.13c)$$

$$T(r, t) = T_\infty \quad \text{para } t = 0 \quad (3.13d)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_{gw} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right\} \quad \text{para } 0 < r < R_i - \delta, t > 0 \quad (3.14a)$$

$$x_g(r = R_i - \delta, t) = x_{g,i} \quad \text{para } t > 0 \quad (3.14b)$$

$$\left. \frac{\partial x_g}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{para } t > 0 \quad (3.14c)$$

$$x_g(r, t) = x_{g,\infty} \quad \text{para } t = 0 \quad (3.14d)$$

onde w é o índice para a fase aquosa, h o índice da fase hidrato, x a fração molar de gás na fase aquosa e D_{gw} o coeficiente de difusão binária do gás na fase aquosa.

Como a transferência de massa se dá apenas por meio do deslocamento de gás que está dissolvido na fase aquosa e que se difunde em direção à interface, não é necessário modelar a transferência de massa dentro da fase hidrato.

Neste caso a condição de contorno no centro do tubo não é mais de temperatura ou concentração prescritas como na seção 3.1.1, mas de axissimetria, o que implica na queda da temperatura do centro do tubo ao longo do tempo, e que possibilita a formação de plugue caso haja disponibilidade de gás.

O balanço de energia na interface pode ser indicado tanto pela Equação (3.15a), que indica a quantidade de gás reagente, quanto pela Equação (3.15b), que indica a mudança de fase apenas por transferência de calor.

$$-k_h \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_h = -k_w \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_w + \dot{n} \tilde{L} \quad (3.15a)$$

$$-k_h \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_h = -k_w \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_w + (1 - \varepsilon) \rho_h L \frac{d\delta}{dt} \quad (3.15b)$$

A quantidade de gás disponível \dot{n} é calculada por meio da Lei de Fick (BIRD, 2004), que leva em conta a difusão do gás na fase aquosa, representada pela Equação (3.16):

$$\dot{n} = -D_{gw} \left. \frac{\rho_w}{M_w} \frac{\partial x_g}{\partial r} \right|_{r=R_i - \delta^+} \quad (3.16)$$

Discretizando a Equação (3.12a) pelo método dos volumes finitos em esquema totalmente implícito no tempo e usando a mesma notação da Equação (3.6), obtém-se a temperatura do primeiro volume de hidrato que é dada pela Equação (3.17).

$$T_{mesh}^1 = \frac{T_{mesh}^0 + 2r_s (T_0 + T_i) - \frac{r_s \Delta r}{r_{mesh}} (T_0 - T_i)}{1 + 4r_s} \quad (3.17a)$$

$$r_s = \frac{\alpha_h \Delta t_N}{\Delta r^2} \quad (3.17b)$$

O primeiro passo de tempo para poder calcular o perfil de temperatura tanto da fase hidrato quanto da fase aquosa é retirado da Equação (3.15b) e pode ser estimado pela Equação (3.18):

$$\Delta t_0 = \frac{2(1-\varepsilon)\rho_h L(\Delta r)^2}{k_h} \left[\frac{1}{T_i - T_0 - \frac{k_w}{k_h}(T_\infty - T_i)} \right] \quad (3.18)$$

Para os instantes de tempo seguintes, Δt_N é calculado iterativamente já que as temperaturas dos nós adjacentes à interface não são conhecidas. Com efeito, um critério de convergência para o cálculo de Δt_N deve ser aplicado. Logo, Δt_N e o critério de convergência são indicados pela Equações (3.19) e (3.20), respectivamente:

$$\Delta t_N^{(p)} = \frac{(1-\varepsilon)\rho_h L(\Delta r)^2}{k_h} \left[\frac{1}{T_i - T_{mesh-N}^{N+1} - \frac{k_l}{k_h}(T_{mesh-N-1}^{N+1} - T_i)} \right] \quad (3.19)$$

$$\left| \frac{\Delta t_N^{(p+1)} - \Delta t_N^{(p)}}{\Delta t_N^{(p)}} \right| < erro_{m\acute{a}x} \quad (3.20)$$

onde p é a p-ésima iteração do cálculo de Δt_N .

Para cada N a estimativa inicial do passo de tempo é dada por $\Delta t_N^{(0)} = \Delta t_{N-1}$.

Expandindo o estudo para uma malha de tamanho igual a *mesh* e aplicando as condições de contorno para cada fase, chega-se às matrizes que resolvem os perfil

de temperatura da fase aquosa e da fase hidrato. De maneira análoga, aplicando as condições de contorno e inicial referentes ao balanço de massa na fase aquosa, tem-se a matriz que resolve o perfil de concentração de gás na fase aquosa. Essas matrizes podem ser visualizadas no APÊNDICE C.

Com o perfil de concentração de gás calculado, a disponibilidade total de gás para o tempo N , pode ser discretizada por meio da Equação (3.16), resultando na Equação (3.21).

$$\dot{n}^N = 2D_{gw} \frac{\rho_w}{M_w} \frac{(x_{mesh-N-1}^N - x_{g,i})}{\Delta r} \quad (3.21)$$

O passo de tempo referente à disponibilidade de gás na interface pode ser calculado pela mesma fórmula da seção 3.1.1, aqui rerepresentada:

$$\Delta t_N = \frac{2\Delta r \rho_h (1 - \varepsilon)}{\dot{n} M_h (n+1)} \quad (3.22)$$

Desta forma, um algoritmo semelhante foi gerado para se rastrear a frente de formação de hidrato:

1. Primeiro, estabelece-se as propriedades do problema.
2. Com o valor do primeiro passo de tempo Δt_0 , Equação (3.18), r_s pode ser calculado com o uso das Equações (3.17b).
3. Na presença de um único volume de hidrato, a temperatura do nó desta fase pode ser calculada pela Equação (3.17a); enquanto que os perfis de temperatura e de concentração da fase aquosa podem ser calculados pela solução das matrizes expostas no APÊNDICE C.
4. Conhecendo-se os perfis de temperatura e de concentração, utiliza-se a Equação (3.19) para calcular $\Delta t_N^{(p)}$ da próxima iteração para o problema térmico; e as Equações (3.21) e (3.22) para calcular o passo de tempo necessário pela disponibilidade de gás na interface.

5. Com o passo de tempo da Equação (3.19), recalculam-se iterativamente os novos perfis de temperatura e concentração até que o critério de convergência seja alcançado (Equação 3.21).
6. Após convergência, escolhe-se o maior passo de tempo entre os calculados pelas Equações (3.19) e (3.22), indicando se o crescimento para o instante de tempo N é limitado pela transferência de calor ou de massa.
7. Se o Δt_N escolhido for maior para a transferência de massa, recalcula-se uma última vez o perfil de temperatura para o instante N .
8. Caso o Δt_N seja maior para a transferência de calor, o perfil de concentração deve ser recalculado considerando o tempo que foi efetivamente necessário para disponibilizar a quantidade exata de gás para o avanço da frente de formação de hidrato, que é igual à diferença entre os passos de tempo. Este passo deve existir pois como o gás excedente não será consumido pela interface, ele ainda permanece na fase aquosa, indicando uma força motriz potencial para o futuro.
9. Os próximos passos de tempo Δt_N para os níveis $N=1,2,3\dots$ são calculados por iteração. Uma estimativa inicial é escolhida como $\Delta t_N^{(0)} = \Delta t_{N-1}$.
10. Repete-se os passos 5 a 9 até que a espessura de hidrato atinja a espessura de plugue (bloqueio total).

Um fluxograma desse algoritmo está representado na Figura 3.5, e o código FORTRAN gerado para resolver este cenário pode ser verificado no APÊNDICE D.

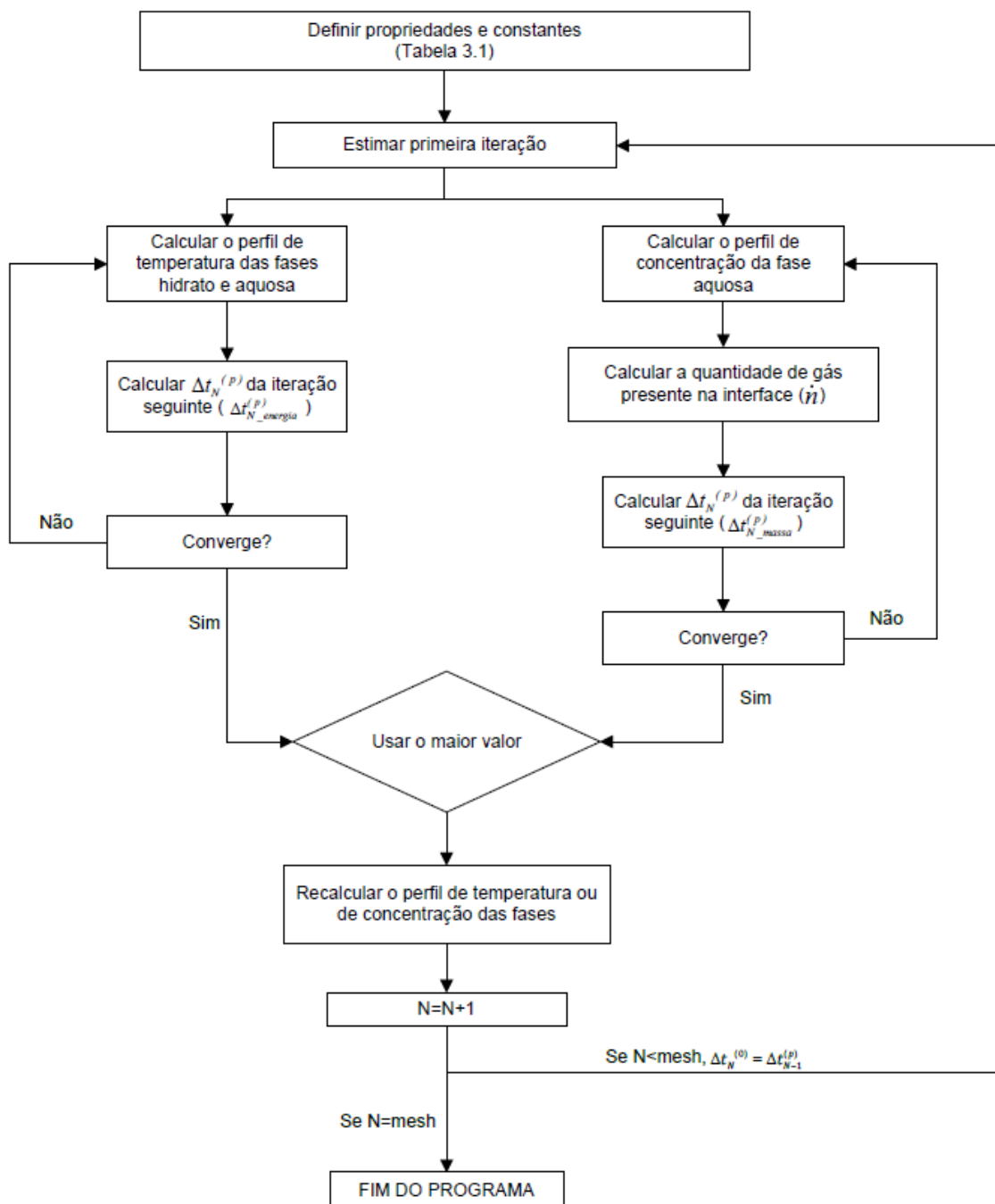


Figura 3.5 - Fluxograma do crescimento de hidrato em condição de parada.

3.2 Propriedades e parâmetros de escoamento

As propriedades para as fases hidrato e aquosa foram definidas por meio de uma extensa pesquisa bibliográfica em livros, artigos e do software livre CSMGem. A pressão de referência usada para verificar a formação de hidrato foi de 100 bar (10.000 kPa). Como várias dessas propriedades dependem da pressão e da temperatura, alguns valores foram determinados a partir de uma média ou sob alguma condição próxima as suas faixas de atuação.

De acordo com Sloan e Koh (2008), a porosidade pode variar numa faixa entre 30% e 90%. Considerando-se que hidratos recém-formados apresentam valores altos, este trabalho focará principalmente no caso de porosidade igual a 90%, desconsiderando sua variação ao longo do tempo e assumindo que o hidrato se forma apenas na interface.

Para a temperatura da parede foi atribuída a temperatura do mar em altas profundidades ($T = 4^{\circ}\text{C}$ ou 277K). O diâmetro escolhido para a tubulação foi de 8" (203,2 mm), como encontrado em várias linhas existentes na indústria petrolífera atualmente e a velocidade média inicial de escoamento foi definida igual 1m/s para a condição de escoamento (SLOAN, 2000).

Não é possível obter o valor de $x_{g,i}$ pelo CSMGem pois o *software* calcula as frações molares apenas na condição de equilíbrio de fases, o que permite indicar apenas a condição inicial do sistema. Por isso a fração molar de gás na interface foi estimada com base no artigo de Jung et al. (2010), como indicado pela Tabela 3.1.

Importante ressaltar que o peso molar do hidrato apresentado pela Tabela 3.1 é ponderado para cada mol de água e gás que forma o hidrato. Assim, as fórmulas que contém esse termo também são redefinidas multiplicando o peso molar do hidrato pela quantidade total de mols que formam um hidrato, ou seja, multiplicando-se por $(n+1)$.

Todas as propriedades listadas pela Tabela (3.1) são necessárias para que a posição da frente de hidrato possa ser rastreada ao longo do tempo.

Tabela 3.1 - Propriedades e parâmetros de escoamento

Símbolo	Propriedades	Unidade	Hidrato de CO ₂	Hidrato de CH ₄	CO ₂ + H ₂ O	CH ₄ + H ₂ O
p	Pressão	bar		100		
ρ	Densidade	kg/m ³	1105 ^a	914 ^a	1048 ^a	1003 ^a
ε	Porosidade	-	90% ^b	90% ^b	Não aplicável	
c_p	Calor Específico	J/kg.K	2051 ^c	2250 ^d	4208 ^e	4208 ^e
M	Peso Molar	kg/mol	21,583E-03 ^a	17,731E-03 ^a	18,808E-03 ^a	18,011E-03 ^a
\tilde{L}	Calor Latente de Formação	J/mol	60000 ^d	53000 ^d	Não aplicável	
L	Calor Latente de Formação	J/kg	411,85 ^f	442,83 ^f	Não aplicável	
k	Condutividade Térmica	W/m.k	0,49 ^b	0,49 ^b	0,574 ^e	0,574 ^e
α	Difusividade Térmica	m ² /s	2,16E-07 ^f	2,37E-07 ^f	1,30E-07 ^f	1,36E-07 ^f
D	Coefficiente de Difusão Binária (do gás para a fase indicada)	m ² /s	1,00E-12 ^d	5,00E-13 ^{d/g}	1,36E-09 ^h	8,50E-10 ⁱ
μ	Viscosidade dinâmica	Pa.s	Não aplicável		1,27E-03 ^h	1,08E-03 ^e
T_∞	Temperatura inicial do fluido	K	Não aplicável		290,00	290,00
T_i	Temperatura na interface	K	283,64 ^a	286,06 ^a	Não aplicável	
T_0	Temperatura da parede	K	277,15			
n	Número de hidratação	-	5,75 ^{b/f}	5,75 ^{b/f}	Não aplicável	
$x_{g,i}$	Fração molar de gás na interface	mol/mol	0,014 ^{d/j}	0,001891 ^{d/j}	Não aplicável	
$x_{g,\infty}$	Fração molar de gás no <i>bulk</i>	mol/mol	Não aplicável		0,027808 ^a	0,002055 ^a
R_i	Raio interno da tubulação	pol // mm	4 // 101,6			

^a CSMGem, ^b SLOAN e KOH (2008), ^c MOCHIZUKI e MORI (2006), ^d JUNG *et al.* (2010), ^e INCROPERA (dados para água), ^f Teórico,

^g DAVIES *et al.* (2008), ^h FRANK *et al.* (1996), ⁱ WITHERSPOON e BONOLI (1969), ^j Valores extrapolados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados a verificação do modelo matemático proposto, os testes de malha referentes à cada modelagem numérica e os resultados obtidos com a simulação dos modelos com escoamento e em condição de parada.

4.1 Verificação do Modelo Matemático

Até o conhecimento do autor, não foram encontrados na literatura modelos matemáticos para o crescimento radial de hidratos em tubulações que tenham sido validados com experimentos. Logo, é realizada uma verificação de consistência do modelo através da comparação com os resultados experimentais obtidos para o processo de dissociação de um plugue de hidrato realizado por Hong *et al.* (2006), artigo revisado na seção 2.2.4.

A Figura 4.1 representa o esquema de um plugue de hidrato em processo de dissociação. A temperatura inicial no domínio é igual a temperatura de dissociação do hidrato.

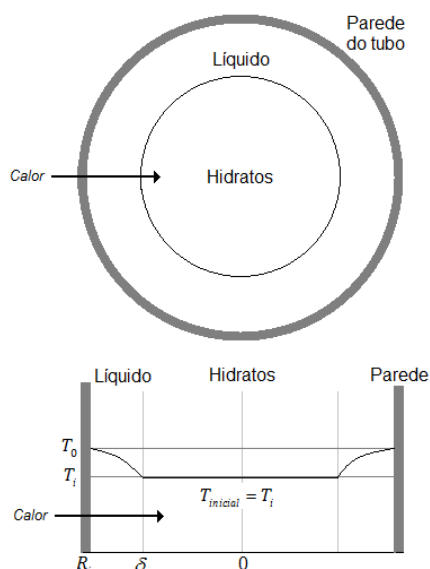


Figura 4.1 - Esquema de dissociação de um plugue de hidrato.
(HONG *et al.*, 2006 - Adaptado)

Para recriar o problema, será usado o método de volumes finitos com discretização implícita no tempo. Assim, a equação governante deste problema, as condições de contorno e inicial são listadas a seguir:

Fase Aquosa

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_w \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\} \quad \text{para } R_i - \delta < r < R_i, t > 0 \quad (4.1a)$$

$$T(r = R_i, t) = T_0 \quad \text{para } t > 0 \quad (4.1b)$$

$$T(r = R_i - \delta, t) = T_i \quad \text{para } t > 0 \quad (4.1c)$$

$$T(r, t) = T_i \quad \text{para } t = 0 \quad (4.1d)$$

sendo T_0 a temperatura da parede do tubo e T_i a temperatura de interface e de dissociação do hidrato.

Como a temperatura do plugue é constante ao longo de sua seção transversal, não há gradiente de temperatura dentro da fase hidrato. Assim, o balanço de energia na interface, que indica a velocidade da frente de dissociação é dado pela Equação (4.2):

$$k_w \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_w = (1 - \varepsilon) \rho_h L \frac{d\delta}{dt} \quad (4.2)$$

Com a mesma metodologia usada no item 3.1.2, é possível calcular um passo de tempo inicial para o problema de dissociação de hidrato. Assim, a Equação (4.2) é discretizada quando existe apenas um volume de controle representativo da fase aquosa, resultando na Equação (4.3).

$$\Delta t_0 = \frac{2(1 - \varepsilon) \rho_h L (\Delta r)^2}{k_w} \left[\frac{1}{T_0 - T_i} \right] \quad (4.3)$$

Ao discretizar a Equação (4.1a) obtém-se o perfil de temperatura da fase aquosa. Assim, quando $N=1$, a temperatura do único nó representante da fase aquosa é calculado pelas Equações (4.4a) e (4.4b).

$$T_{mesh}^1 = \frac{T_{mesh}^0 + 2r_l(T_0 + T_i) + \frac{r_l \Delta r}{r_{mesh}}(T_0 - T_i)}{1 + 4r_l} \quad (4.4a)$$

$$r_l = \frac{\alpha_w \Delta t_N}{\Delta r^2} \quad (4.4b)$$

Com o valor da temperatura do nó adjacente à interface se calcula o passo de tempo da iteração seguinte pela Equação (4.5) e recalcula as Equações (4.4a) e (4.4b) até que o critério de convergência da Equação (4.6) seja atendido.

$$\Delta t_N^{(p)} = \frac{(1-\varepsilon)\rho_h L(\Delta r)^2}{k_h} \left[\frac{1}{T_{mesh-N}^{N+1} - T_i} \right] \quad (4.5)$$

$$\left| \frac{\Delta t_N^{(p+1)} - \Delta t_N^{(p)}}{\Delta t_N^{(p)}} \right| < erro_{m\acute{a}x} \quad (4.6)$$

Nos instantes de tempo seguintes ($N > 1$), o perfil de temperatura da fase aquosa deve ser calculado para que os passos de tempos Δt_N sejam estimados. Assim, de maneira similar aos problemas anteriores, a estimativa inicial para os próximos instantes de tempo N são dados por: $\Delta t_N^{(0)} = \Delta t_{N-1}$.

A matriz de resolução do perfil de temperatura da fase aquosa pode ser visualizada no APÊNDICE E.

Os valores das condições de contorno e das propriedades utilizadas para resolver este problema estão indicados no APÊNDICE F, dentro do código FORTRAN criado para resolver este problema.

4.1.1 Resultados para dissociação de plugue de hidrato

Para o teste de malha foram realizadas simulações de acordo com uma das condições de experimento desenvolvida por Hong *et al.* (2006), onde um plugue de hidrato de etano com diâmetro de 107,5mm e porosidade de 76% foi dissociado a temperatura de parede igual a 4°C e temperatura de dissociação igual 2,6°C.

A Figura 4.2 mostra a quantidade de hidrato dissociado ao longo do tempo e toma por referência a distância da parede interna do tubo até ocorrer a dissociação total do hidrato.

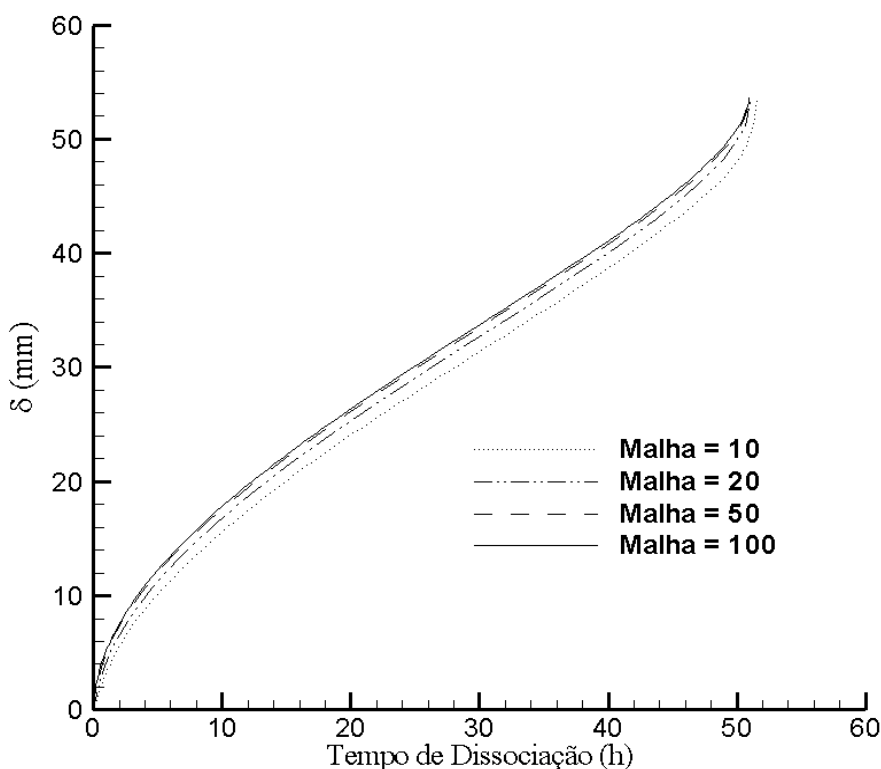


Figura 4.2 - Taxa de dissociação de um plugue de hidrato ao longo do tempo.

Como se pode observar na Figura 4.2, o perfil de crescimento da frente de dissociação do hidrato se altera cada vez menos a medida que a malha numérica é refinada. Ao mesmo tempo, constata-se que há uma maior divergência das curvas quando se observa o tempo de dissociação referente a 50% do raio. Assim, o teste de malha se utilizou desta variável de controle para avaliar a convergência dos resultados.

A Figura 4.3 mostra a curva de convergência do tempo de dissociação em função do tamanho de malha.

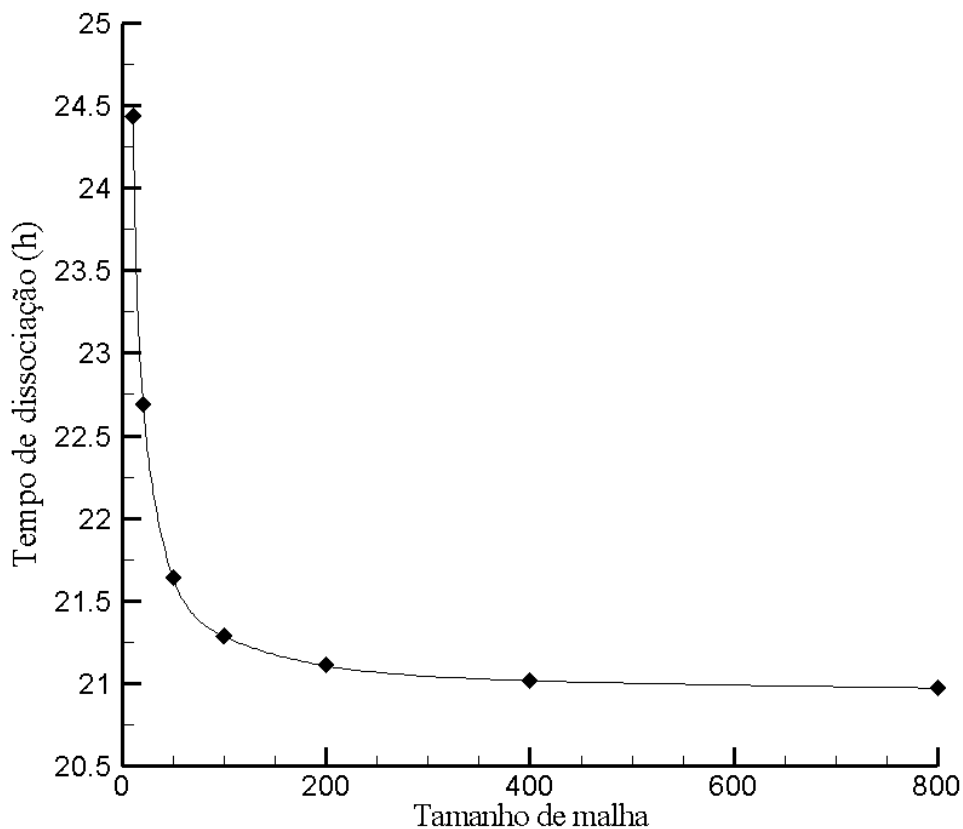


Figura 4.3 - Teste de malha para modelo de dissociação.

Foi observado por meio dos valores representados na Figura 4.3 que o erro máximo de 1% em relação à malha mais refinada só foi possível para malhas maiores que 200. Desta maneira, a malha de 200 foi escolhida para reproduzir os resultados encontrados por Hong *et al.* (2006), obtendo-se a Tabela 4.1, que compara os tempos de dissociação dos experimentos de Hong *et al.* (2006) com o modelo numérico aqui desenvolvido.

Tabela 4.1 - Tempos de dissociação de plugue de hidrato.

Experimento	Diâmetro (mm)	Porosidade	T_o-T_i, K	Tempo de dissociação (h) dos dados experimentais de Hong <i>et al.</i> (2006)	Tempo de dissociação (h) do modelo numérico do trabalho atual	Erro (%)
1	70	0,61	2,9	18	17,51	2,72
2	70	0,64	2,0	21	23,29	10,90
3	70	0,72	2,0	20	18,22	8,90
4	70	0,76	1,1	30	28,13	6,23
5	107,5	0,86	1,7	30	25,68	14,40
6	107,5	0,76	1,4	54	52,36	3,04
7	107,5	0,65	1,0	99	105,77	6,84

O modelo numérico em métodos de volumes finitos desenvolvido neste trabalho obteve boa concordância com os dados experimentais fornecidos por Hong *et al.* (2006), apresentando em sua maioria erros abaixo de 10%.

4.1.2 Conclusões da validação do modelo

O intuito desta seção foi verificar a consistência da metodologia numérica adotada para resolver o problema proposto nesta dissertação.

Assim, como o modelo de transferência de calor foi validado por meio dos resultados experimentais de dissociação de Hong *et al.* (2006), pode-se afirmar que a mesma metodologia pode ser aplicada na resolução do problema acoplado de transferência de calor e massa inerente ao processo de formação de hidrato.

4.2 Crescimento de hidrato na presença de escoamento

Esta seção é dedicada aos resultados provenientes da modelagem numérica do processo de crescimento de hidrato na presença de escoamento (modelo descrito na seção 3.1.1).

4.2.1 Teste de malha para o problema com escoamento

Para determinar o tamanho de malha ideal, tomou-se como variável de controle o tempo necessário para que o filme de hidrato com porosidade igual a 90% atingisse seu máximo.

A Figura 4.4 apresenta os resultados do estudo de malha para a formação de hidrato de CO_2 (Fig. 4.4a) e CH_4 (Fig. 4.4b). Observa-se que a variável de controle tende a estabilizar após um certo tamanho de malha. Admitindo-se um erro máximo menor que 1% em relação à malha mais refinada, nota-se que a malha de tamanho 1000 é suficientemente refinada para ambos os tipos de hidratos.

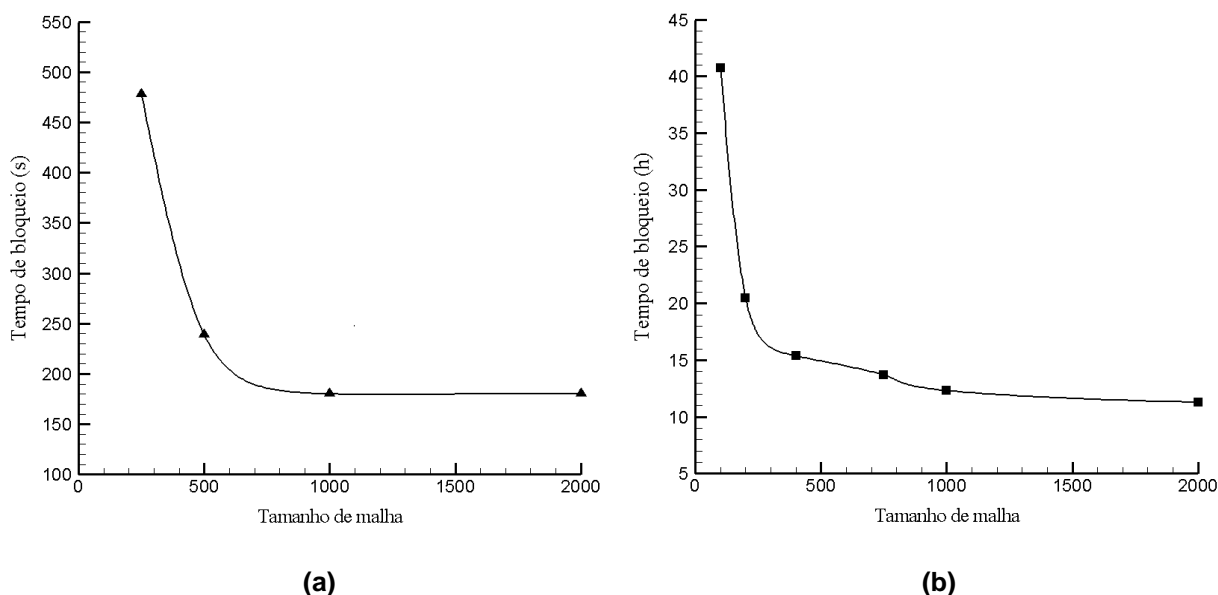


Figura 4.4 - Teste de malha para o crescimento de hidrato de CO_2 (a) e CH_4 (b) na presença de escoamento.

4.2.2 Efeito da Porosidade

Como há uma ampla faixa de possíveis valores de porosidade que diferentes tipos de hidrato podem assumir (SLOAN *et al.*, 2008), manifestou-se um interesse em conhecer como a variação da porosidade do hidrato influencia o tempo total de crescimento.

Lembrando que o modelo considera que a porosidade assume um valor constante ao longo do tempo, três casos de porosidade foram estudados: 30, 60 e 90%, como podem ser vistos na Figura 4.5.

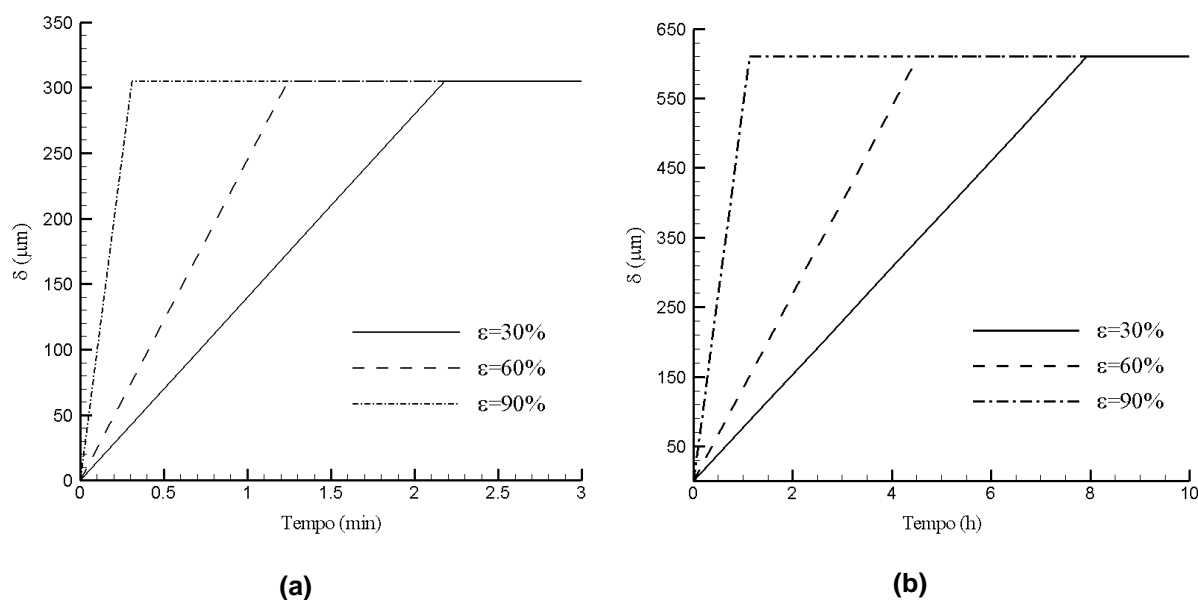


Figura 4.5 - Crescimento de hidrato de CO_2 (a) e CH_4 (b) na presença de escoamento.

A Figura 4.5 mostra que a espessura máxima da camada de hidrato de dióxido de carbono é próximo de 305 μm enquanto o hidrato de metano pode atingir 610 μm . Essa espessura máxima depende da temperatura de formação ou dissociação de hidrato (T_i), cujo valor é maior para o hidrato de metano nas mesmas condições de operação consideradas (Tabela 3.1).

Ao observar o balanço de energia na interface, o gradiente de temperatura da fase hidrato será maior para o hidrato de metano. Conseqüentemente, o fluxo de calor removido por condução pelo filme de hidrato de metano também será superior,

permitindo que a espessura deste hidrato seja maior. Entretanto, como a solubilidade do metano na água é muito menor que do dióxido de carbono, o hidrato de CO₂ cresce muito mais rápido. Analisando ainda a Figura 4.5, nota-se que a ordem de grandeza do tempo de crescimento do hidrato de CO₂ está na ordem de minutos, enquanto que o hidrato de metano está na ordem de horas; e quanto maior a porosidade, mais rápido é o crescimento da camada pois o volume de fase aquosa que sofrerá mudança de fase é menor.

Observa-se que ambos os tipos de hidrato apresentam espessuras de filme menores que 1 mm. Na prática significaria dizer que em condições normais de operação nunca se depositaria hidrato na parede o suficiente para formar um plugue. Mas é importante frisar que este estudo não leva em consideração a formação e deposição de hidrato por aglomeração das partículas em fase líquida. Além disso, essa fina camada de hidrato poderia ser arrancada por cisalhamento devido ao escoamento, se dissolvendo ou então se aglomerando a outras partículas caso ocorra uma parada de produção da linha.

4.2.3 Análise da transferência de calor e massa

A fim de analisar se o crescimento de hidrato é controlado pela transferência de calor ou pela transferência de massa, comparam-se os passos de tempo calculados pelas Equações (3.10) e (3.13) para cada instante N , o que corresponde a uma espessura de avanço da frente, como mostrado na Figura 4.6.

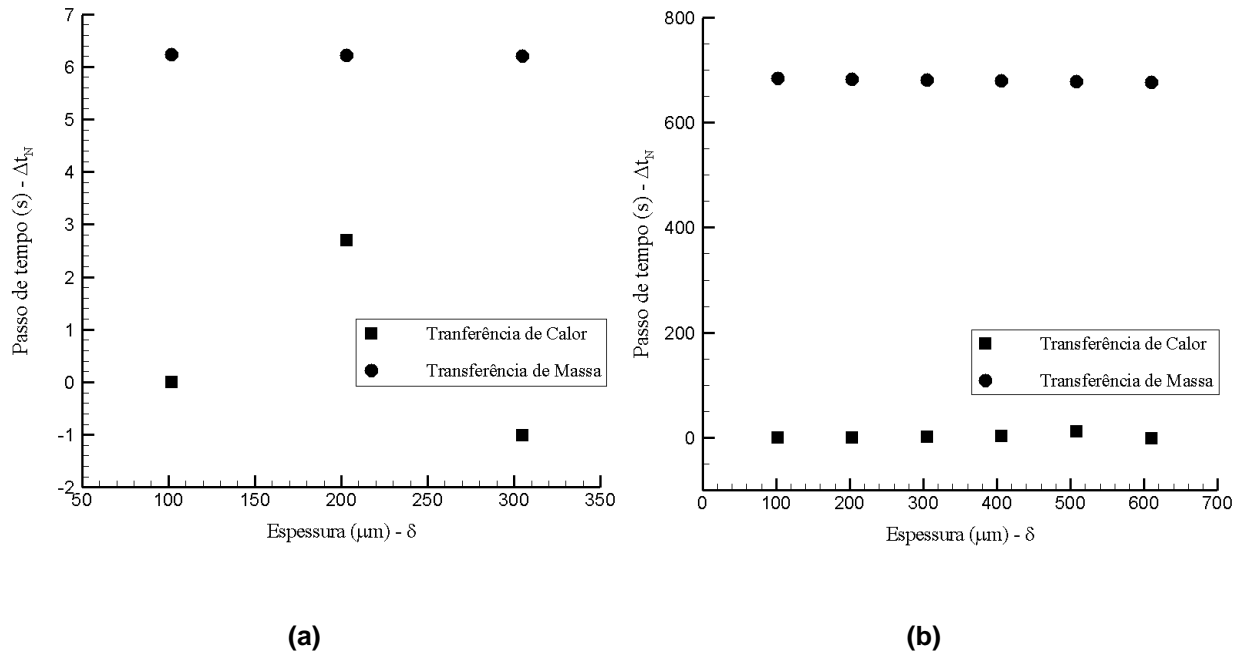


Figura 4.6 - Dependência da transferência de calor e massa para o crescimento dos hidrato de CO₂ (a) e CH₄ (b) com 90% de porosidade.

De acordo com a Figura 4.6, mostrou-se que para ambos os casos o crescimento do filme de hidrato foi essencialmente controlado pela transferência de massa. Ou seja, a quantidade de gás na interface acarretou valores maiores para os passos de tempo necessários para avançar a frente de hidrato em Δt . Observou-se também que os passos de tempo calculados para a transferência de calor apresentaram valores pouco maiores que zero.

Essas conclusões estão coerentes com o que foi encontrado por Mochizuki e Mori (2000), que, guardada as devidas diferenças e proporções de modelo, também observaram que para filmes muito finos era possível desprezar o mecanismo de transferência de calor. Não obstante, com passos de tempo definidos pela transferência de massa e que, por sua vez, variam muito pouco na presença de um escoamento, a taxa de crescimento é praticamente linear, como já representado na Figura 4.5.

4.3 Crescimento de hidrato em condição de parada

Esta seção é dedicada aos resultados provenientes da modelagem numérica do processo de formação de hidrato em condição de parada (modelo descrito na seção 3.1.2).

4.3.1 Teste de malha para o problema com condição de parada

Repetindo a metodologia já utilizada na seção anterior, avalia-se o tamanho de malha adequado para as simulações. A Figura 4.7 apresenta o teste de malha correspondente ao hidrato de CO_2 , utilizando o tempo total de bloqueio como variável controle.

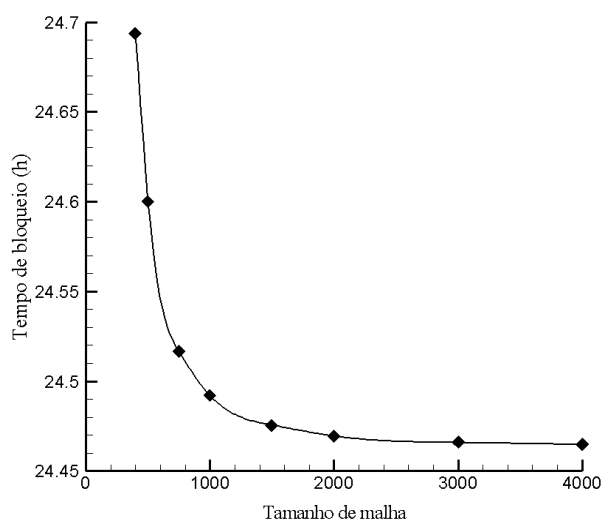


Figura 4.7 - Teste de malha para o crescimento de hidrato de CO_2 em condição de parada de linha.

A Figura 4.7 sugere uma convergência dos tempos para o bloqueio da tubulação pelo crescimento de hidrato quanto maior for o tamanho de malha, como indicado pela linha de tendência. Comparando-se os tempos de bloqueio de cada malha com a malha mais refinada (malha de 4000), chegou-se a conclusão de que o tamanho de malha 1000 é o suficiente para este estudo, indicando um erro máximo de 0,1%.

Durante esta etapa foi possível observar que o hidrato de metano cresceu menos de 1 mm para um tempo da ordem de dez dias devido à baixíssima solubilidade do gás na fase aquosa. Com efeito, apenas o crescimento de hidrato de dióxido de carbono foi considerado relevante a ser estudado na condição de parada, e portanto, apenas os resultados referentes a este tipo de hidrato serão apresentados na sequência.

4.3.2 Efeito da Porosidade

A fim de compreender como a porosidade interfere na taxa de crescimento de hidrato, variou-se a porosidade entre 30% e 95%. A Figura 4.8 prediz o crescimento da camada de hidrato de dióxido de carbono para as diferentes porosidades.

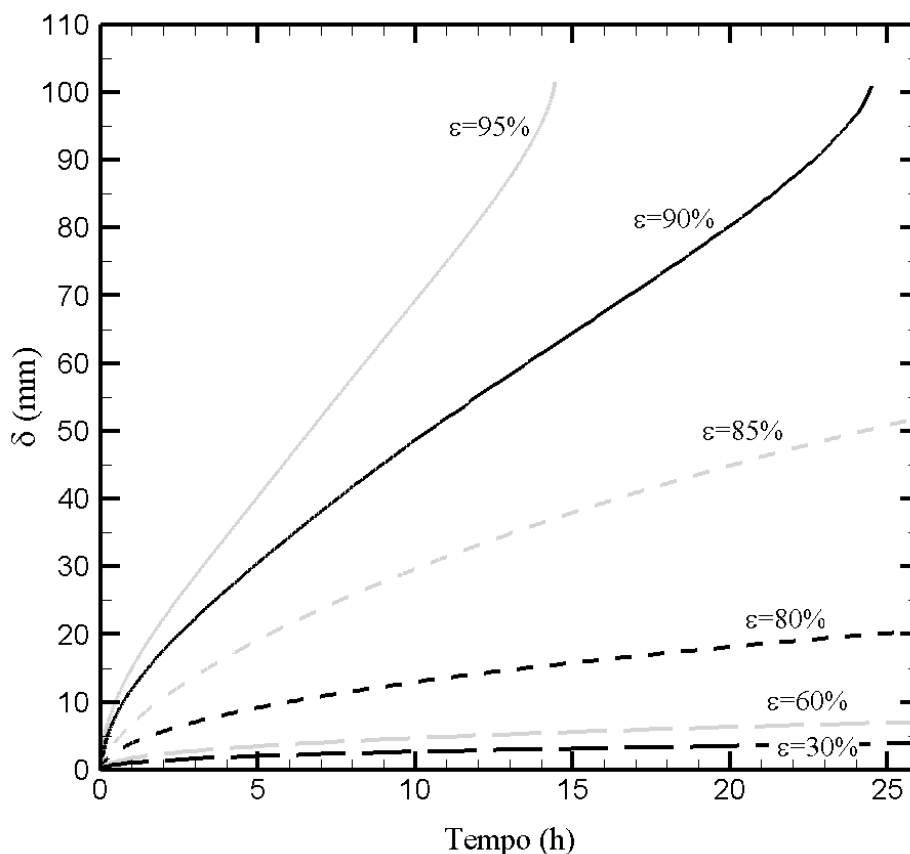


Figura 4.8 - Influência da porosidade no crescimento de hidrato de dióxido de carbono em condição de parada.

Da Figura 4.8, apenas os hidratos que apresentaram 90% e 95% de porosidade conseguiram bloquear completamente a tubulação. Seus plugues se formaram após 24 h e 30 minutos e 14 h e 30 minutos, respectivamente.

Para os casos com porosidades menores que 85%, o crescimento da camada pode ser melhor observado na Figura 4.9, que indica os tempos necessários para esses hidratos alcançarem a máxima espessura.

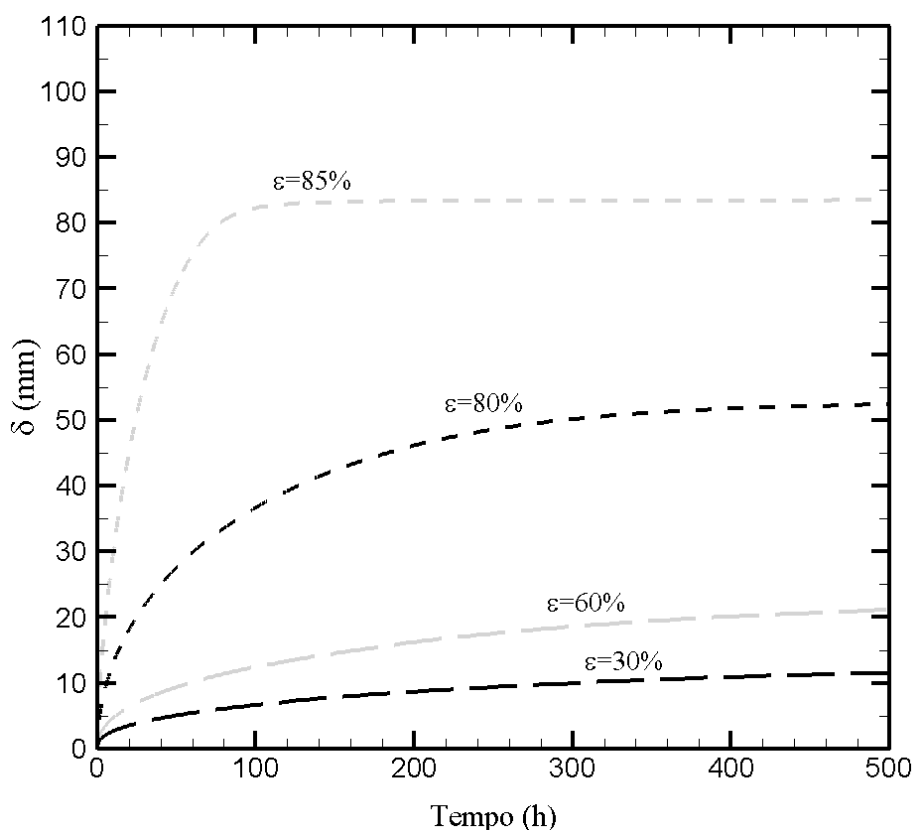


Figura 4.9 - Crescimento de hidrato de CO_2 para porosidades menores que 85%.

Na Figura 4.9, nota-se que os hidratos de 30%, 60%, 80% e 85% de porosidade atingiram espessuras máximas aproximadamente iguais a 13 mm, 22 mm, 53 mm e 84 mm, respectivamente, após um tempo consideravelmente maior que os hidratos mais porosos.

As velocidades de crescimento observadas nas estão diretamente relacionadas com a porosidade do hidrato, a quantidade de gás presente na interface e sua velocidade de difusão ao longo da fase aquosa (relacionado com o coeficiente de

difusão binária). Com isso, uma maior taxa de consumo de gás é necessária para formar hidratos menos porosos. Ao mesmo tempo, seu maior consumo provoca uma diminuição da concentração na fase aquosa mais rapidamente, o que limita ainda mais a taxa de crescimento de hidrato.

4.3.3 Efeito da temperatura inicial do fluido

O avanço da frente de hidrato é limitado pela temperatura e pela disponibilidade de gás. Como a temperatura inicial da fase aquosa pode variar e interferir na solubilidade do gás, a taxa de crescimento da camada de hidrato também pode sofrer mudanças.

Com o propósito de se estudar a influência da temperatura inicial no crescimento de hidrato, variou-se as condições iniciais do problema, como indicado pela Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Solubilidade de CO₂ na água em função da temperatura inicial do fluido

Água + CO ₂ *	
T_{∞} [K]	$x_{g,\infty}$
285	0,029873
290	0,027808
295	0,026048
300	0,024533

*Valores retirados do CSMGem para uma pressão de 100 bar.

Observa-se na Tabela 4.2 que a solubilidade do gás tende a diminuir com o aumento da temperatura inicial do fluido. Considerando que a fração molar de CO₂ na interface é igual a 0,014, existirá uma temperatura inicial máxima que permitirá a difusão de gás em direção a superfície do tubo. Ou seja, quaisquer temperaturas de fluido acima desse valor exigiria que o sistema fosse primeiramente resfriado antes da formação de hidratos ser iniciada.

Considerando porosidade de 90%, as propriedades gerais da Tabela 3.1 e substituindo apenas os parâmetros da tabela acima, pode-se estimar o tempo de

bloqueio total da linha para cada nova condição de temperatura inicial do fluido. A Tabela 4.3 indica esses tempos para cada caso.

Tabela 4.3 - Tempo de formação de plugue para diferentes temperaturas de fluido.

Água + CO₂	
T_{∞} [K]	Tempo de bloqueio [h]
285	23,14
290	24,49
295	25,56
300	26,43

Como mostrado na Tabela 4.3, quanto maior a temperatura inicial do fluido maior será o tempo de formação do plugue de hidrato, pois mais calor deverá ser removido do sistema e menos moléculas de gás estarão presentes na fase aquosa.

4.3.4 Influência do diâmetro do tubo no tempo de bloqueio da linha

O diâmetro interno da tubulação estabelece uma relação direta com o tempo de formação de plugue, pois quanto maior for o tubo, mais hidrato deverá ser formado antes que a cavidade seja completamente preenchida. Em vista disso, buscou-se conhecer os tempos de bloqueio da linha para um plugue de hidrato de dióxido de carbono para diferentes diâmetros de tubulação, como é mostrado pela Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Tempo de bloqueio por hidrato de CO₂ com porosidade de 90% em função do diâmetro do tubo

Diâmetro (pol)	2	4	6	8	10	12	16
Tempo de bloqueio (h)	1,53	6,11	13,78	24,49	38,27	55,11	97,97

Observa-se mediante a Tabela 4.4 que o plugue gasta mais tempo para se formar quanto maior o diâmetro do tubo. Lembrando que essas simulações levam em conta apenas o fenômeno de formação de hidrato na parede.

4.3.5 Análise de sensibilidade da condutividade térmica do hidrato

Ao se fazer qualquer análise macroscópica em meios porosos, utiliza-se a condutividade térmica efetiva desta fase. Entretanto, é muito difícil medir essa variável pois ela depende de vários fatores como a porosidade da fase, a relação de magnitude entre as condutividades das fases sólida e líquida, a continuidade da fase sólida, etc. Mesmo os modelos teóricos existentes atualmente possuem incertezas muito grandes (KAVIANY, 1991).

Como a quantidade de calor removida do sistema está relacionada com a condutividade térmica, variou-se esse parâmetro a fim de analisar sua interferência na taxa de crescimento da camada de hidrato. A Figura 4.10 mostra os tempos de bloqueio para diferentes valores de condutividade térmica para um hidrato com 90% de porosidade.

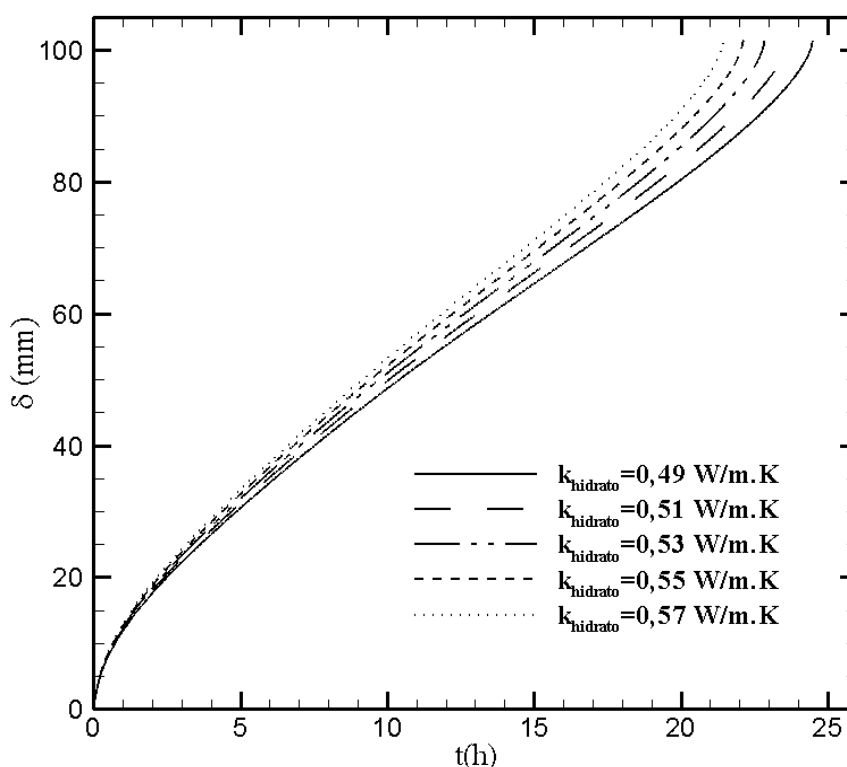


Figura 4.10 - Análise de sensibilidade da condutividade térmica do hidrato.

Por intermédio da Figura 4.10, percebe-se que a taxa de crescimento da camada de hidrato pouco variou até alcançar 20 mm de espessura. Entretanto, entre as condutividades térmicas de 0,49 e 0,57 W/m.K houve uma diferença de aproximadamente 3 h no tempo de bloqueio da linha.

4.3.6 Análise da transferência de calor e massa

Comparam-se os passos de tempo calculados pelas Equações (3.20) e (3.26) para cada instante N a fim de estudar se o crescimento de hidrato é controlado pela transferência de calor ou pela transferência de massa. A Figura 4.11 apresenta a análise para o hidrato de CO_2 com 90% de porosidade.

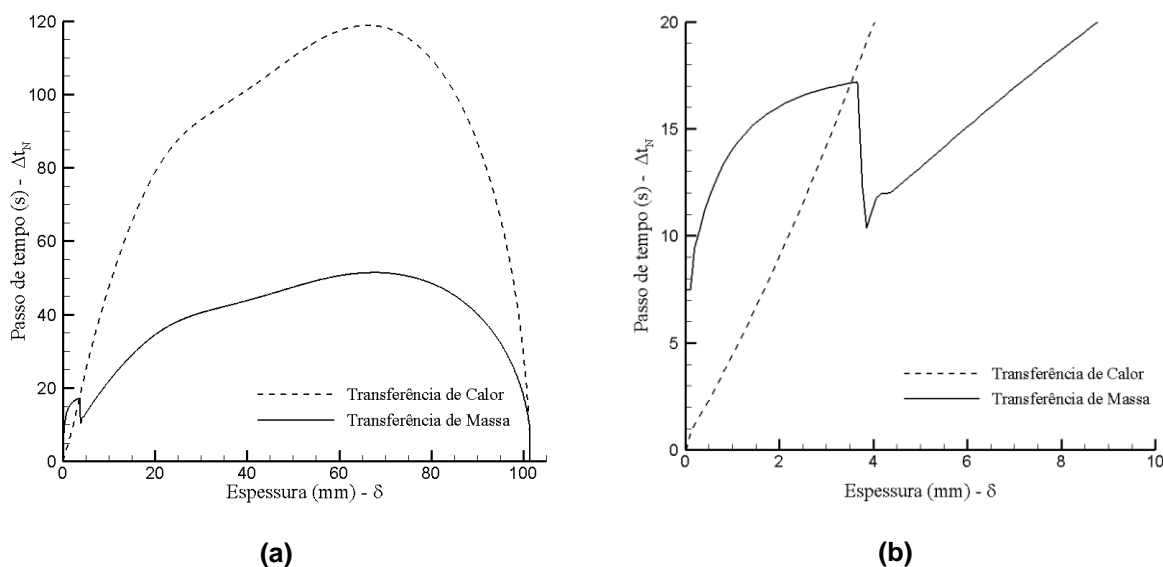


Figura 4.11 - (a) Dependência das transferências de calor e massa durante o crescimento de hidrato de CO_2 com 90% de porosidade. (b) Zoom da figura (a) para os primeiros instantes.

Conforme mostrado nas Figura 4.11a e 4.11b, o hidrato com 90% de porosidade cresceu até aproximadamente 4 mm de espessura controlado pela transferência de massa, o que reforça a conclusão da seção 4.2.3. Nesta seção, afirmou-se que o crescimento do hidrato para espessuras pequenas foi regido pela disponibilidade de gás. No momento em que a transferência de calor passa a controlar o crescimento, isso indica que nem todo o gás presente na interface será

consumido naquele instante. Logo, esse excesso de gás permanecerá na fase aquosa, ocorrendo uma espécie de distúrbio no perfil de concentração, o que justifica a queda súbita observada pela curva de transferência de massa. Após isso, o crescimento foi dominado pela transferência de calor quase até o final do domínio.

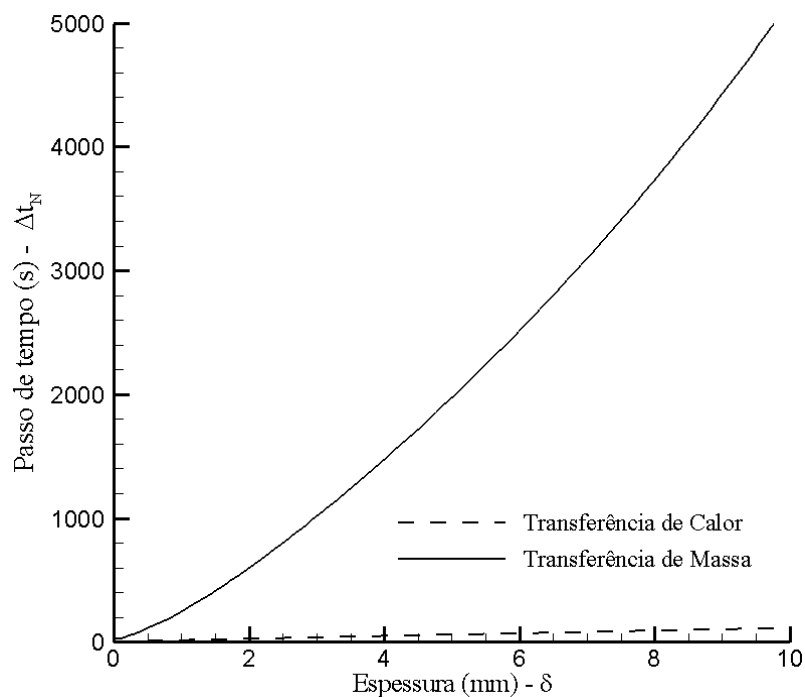


Figura 4.12 - Dependência da transferência de calor e massa para o crescimento do hidrato de CO_2 com 60% de porosidade.

Em contrapartida, o hidrato de 60% de porosidade, mostrado na Figura 4.12b, foi controlado pela transferência de massa em todos os instantes. Este hidrato, que apresenta espessura final igual a 24 mm (como demonstrado na seção 4.3.2), exibe um aumento constante dos passos de tempo, indicando que o gás da fase aquosa se torna rapidamente escasso, o que influencia diretamente a velocidade de crescimento da camada.

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação foram realizados dois estudos sobre a formação e crescimento de hidratos levando em consideração o acoplamento das equações de transferência de calor e massa. Eles contemplaram o crescimento do filme de hidrato a partir da parede do tubo em condições de operação normal da linha (presença de escoamento) e em condição de parada.

Na presença de escoamento, observou-se que os hidratos de metano e de dióxido de carbono cresceram limitados apenas pela disponibilidade de gás. A espessura é limitada pela quantidade de calor que a fase hidrato é capaz de remover do sistema; deste modo, o hidrato de metano atingiu uma espessura máxima de 610 μm enquanto que o hidrato de dióxido de carbono alcançou 305 μm . Em compensação, a solubilidade do metano é menor que a do dióxido de carbono, o que acarretou tempos de formação de hidrato muito maiores.

Na condição de parada, verificou-se que a taxa de formação de hidrato de metano foi pequena devido principalmente a baixíssima solubilidade do gás na fase aquosa, demorando dez dias para produzir uma camada de apenas 1 mm. Já o hidrato de dióxido de carbono que continha 90% de porosidade, apresentou taxas de crescimento maiores, podendo bloquear uma linha de 8 polegadas (203.2 mm) de diâmetro em aproximadamente 24 h e 30 minutos. Em compensação, os hidratos com porosidades de 30% e 60% geraram camadas de apenas 14 mm e 24 mm, devido à limitação de quantidade de CO_2 da fase aquosa.

Como se pôde notar, a disponibilidade de gás foi decisiva para determinar as taxas de crescimento de hidrato. E sendo ela dependente da temperatura do fluido, notou-se que temperaturas maiores forneciam menores taxas de formação de hidrato.

Para espessuras pequenas, foi possível observar que o crescimento de hidrato foi sempre dominado pelo fenômeno de transferência de massa. Já para espessuras maiores, dependendo da porosidade produzida e das condições iniciais e de contorno aplicadas, o controle do crescimento de hidrato pode alternar com a transferência de calor.

6 TRABALHOS FUTUROS

A modelagem apresentada ainda carece de validação com um modelo experimental. Desta forma, algumas sugestões para trabalhos futuros foram pensadas a fim de refinar os modelos e alcançar dados mais realistas.

Como sugestão, a presença de sub-resfriamento para a geração de hidratos pode facilmente ser implementada ao modificar a temperatura de interface e adicionar a parcela de calor sensível no balanço de energia da interface, como já foi indicado por Mochizuki e Mori (2000). Outro ponto importante é que a análise de disponibilidade de água não foi necessária, visto que a configuração do problema levava em conta um sistema água-dominante. Assim, dependendo da configuração adotada, será trivial que a disponibilidade de água também seja calculada. Enfim, a formação de hidratos na interface líquido-vapor pode fornecer respostas em relação ao volume de fase hidrato que fica em suspensão na água antes de se aglomerar ou se depositar nas paredes. Essa última sugestão pode ser particularmente esclarecedora em relação à formação de hidratos de metano.

REFERÊNCIAS

- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de transporte**. 2ª Edição. University of Wisconsin-Madison: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004.
- DAVIES, S. R.; LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **A novel approach to measuring methane diffusivity through a hydrate film using differential scanning calorimetry**. 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, B. C., Canada, 2008.
- DAVIES, S.R. **The role of transport resistances in the formation and remediation of hydrate plugs**. Tese de Doutorado, Colorado School of Mines, Colorado, IL, USA, 2009.
- ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N.; DHOLABHAI, P.D.; BISHNOI, P.R. **Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates**. Chemical Engineering Science, Vol. 42, No. 11, pp. 2647-2658, 1987.
- ESBEN, E.K.; ØSTERGAARD, K.K.; TOHIDI, B. **A quasi steady-state model for the dissociation of gas hydrates in pipelines**. Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, May 19-23, 2002.
- FRANK, M.J.W.; KUIPERS, J.A.M; SWAAIJ, W.P.M. **Diffusion coefficients and viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH liquid mixtures**. Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 41, pp. 297-302, 1996.
- FREER, E.M.; SELIM, M.S.; SLOAN, E.D. **Methane hydrate film growth kinetics**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 185, pp. 65-75, 2001.
- HONG, D.N; GRUY, F.; HERRI, J.M. **Experimental data and approximate estimation for dissociation time of hydrate plugs**. Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 1846-1853, 2006.
- INCROPERA, F.W.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.

JUNG, J.W.; ESPINOZA, D.N.; SANTAMARINA, J.C. **Properties and phenomena relevant to CH₄ – CO₂ replacement in hydrate – bearing sediments**. Journal of Geophysical Research, Vol. 115, B10102, 2010.

KAVIANY, M. **Principles of heat and mass transfer in porous media**. Springer-Verlag, New York, INC, 1991.

KELKAR, S.K.; SELIM, M.S.; SLOAN, E.D. **Hydrate dissociation rates in pipelines**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp. 371-382, 1998.

MOCHIZUKI, T.; MORI, Y.H. **Mass transport across clathrate hydrate films – a capillary permeation model**. Chemical Engineering Science, Vol. 52, No. 20, pp. 3613-3616, 1997.

MOCHIZUKI, T.; MORI, Y.H. **Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries-numerical heat-transfer study**. Journal of Crystal Growth, Vol. 290, pp. 642-652, 2006.

MOCHIZUKI, T.; MORI, Y.H. **Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries: Numerical analysis of mass and heat transfer to/from a hydrate film in relation to its growth**. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrate (ICGH). Vancouver, British Columbia, Canada. July 6-10, 2008.

MOCHIZUKI, Y.; MORI, Y.H. **Numerical simulation of transient heat and mass transfer controlling the growth of a hydrate film**. Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 912, pp. 642-650, 2000.

MORI, Y.H. **Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates: application of a simplified heat transfer model**. Journal of Crystal Growth, Vol. 223, pp. 206-212, 2001.

ÖZISIK, M. N. **Heat Conduction**. 2ª Edição. North Carolina State University: John Wiley & Sons, INC, 1993.

PERRY, R.H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ª edição. New York: McGraw-Hill, 2008.

PETERS, D.; SELIM, M.S.; SLOAN, E.D. **Hydrate dissociation in pipelines by two-sided depressurization: Experiment and Model**. Gas Hydrates Challenges for

the Future, Annals of the New York Academy of Sciences, New York, vol. 912, pp. 304–313, 2000.

SLOAN, E.D. **Hydrate Engineering**. Monograph. Richardson, Texas, 2000.

SLOAN, E.D.; KOH, C.A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3ª Edição, Flórida, E.U.A.: Editora CRC Press, 2008.

SLOAN, E. D.; KOH. C. A.; SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. New York: Elsevier Inc., 2011.

UCHIDA, T.; EBINUMA, T.; KAWABATA, J.; NARITA, H. **Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate filmes at na interface between water and carbon dioxide**. Journal of Crystal Growth, Vol. 204, pp. 348-356, 1999.

VERSTEEG, H.K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**. 2ª Edição, Essex, England: Pearson, 2007.

VYSNIAUKAS, A.; BISHNOI, P.R. **A kinetic study of methane hydrate formation**. Chemical Engineering Science, Vol. 38, No 7, pp. 1061-1972,1983.

WAITE, W.F.; SANTAMARINA, J.C.; CORTES, D.D.; DUGAN, B.; ESPINOZA, D.N.; GERMAINE, J. et al. **Physical properties of hydrate-bearing sediments**. Reviews of Geophysics, Vol. 47, Issue 4, 2009.

WILK, C.R.; CHANG, P. **Correlation of diffusion coefficients in dilute solution**. A.I.Ch.E. Journal, Vol. 1, No. 2, pp. 264-270, 1995.

WITHERSPOON, P.A.; BONOLI, L. **Correlation of diffusion coefficients for paraffin, aromatic, and cycloparaffin hydrocarbons in water**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 8(3), 589–591, 1969.

APÊNDICE A – PERFIL DE TEMPERATURA DA FASE HIDRATO PARA O CASO DE CRESCIMENTO DE HIDRATO NA PRESENÇA DE ESCOAMENTO

CRESCIMENTO DE HIDRATO NA PRESENÇA DE ESCOAMENTO

$$\begin{bmatrix}
 1+r_s - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N}} & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N}}\right) & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+1}}\right) & 1+2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+1}}\right) & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\
 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+2}}\right) & 1+2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+2}}\right) & 0 & \ddots & \vdots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 \vdots & \ddots & 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-2}}\right) & 1+2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-2}}\right) & 0 \\
 \vdots & \ddots & \ddots & 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-1}}\right) & 1+2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-1}}\right) \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh}}\right) & 1+3r_s + \frac{r_s \Delta r}{2r_{mesh}}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_{mesh-N}^{N+1} \\
 T_{mesh-N+1}^{N+1} \\
 T_{mesh-N+2}^{N+1} \\
 \dots \\
 T_{mesh-2}^{N+1} \\
 T_{mesh-1}^{N+1} \\
 T_{mesh}^{N+1}
 \end{bmatrix}^{(p)} =
 \begin{bmatrix}
 T_{mesh-N}^N + \frac{h^N r_s \Delta r}{k_s} (T_\infty - T_i) - \frac{r_s \Delta r}{r_{mesh-N}} T_i \\
 T_{mesh-N+1}^N \\
 T_{mesh-N+2}^N \\
 \vdots \\
 T_{mesh-2}^N \\
 T_{mesh-1}^N \\
 T_{mesh}^N + 2r_s T_0 + \frac{r_s \Delta r}{r_{mesh}} T_0
 \end{bmatrix}$$

APÊNDICE B – CÓDIGO FORTRAN DO MODELO DE CRESCIMENTO DE HIDRATO NA PRESENÇA DE ESCOAMENTO

ABA <variables>

```

module variables

implicit none

integer, parameter :: MAXIT=2000 !MAXIT=num máximo de iterações permitidas
real, parameter :: pi=3.14159265359 !Valor de pi
real, parameter :: Ri=101.6E-3 ![m] !Ri=raio interno
real, parameter :: Di=Ri*2 !Di=diâmetro interno
real, parameter :: poro=0.9 !Porosidade do hidrato
real, parameter :: erromax=0.002 !Critério de convergência
real(8) :: area_inicial=pi*(Ri**2) !Área inicial de escoamento

!-----PROPRIEDADES CO2-----!
!TMELT=Temp condensação/interface,Ti=temp inicial de bulk,T0=Temp da parede
do tubo
real, parameter :: TMELT=283.64 ![K]
real, parameter :: Ti=290 ![K]
real, parameter :: T0=277.15 ![K]
!Densidades da água saturada e do hidrato (l=líquido, s=sólido)
real, parameter :: ro_s=1105 ![kg/m³]
real, parameter :: ro_l=1048 ![kg/m³]
!Difusividade térmica do líquido e do hidrato
real, parameter :: alpha_l=1.30E-7 ![m²/s]
real, parameter :: alpha_s=2.16E-7 ![m²/s]
!Condutividade térmica do líquido, do hidrato e k=k_l/k_s
real, parameter :: k_l=0.574 ![W/m.k]
real, parameter :: k_s=0.49 ![W/m.k]
!Calor específico das fases líquida e sólida
real, parameter :: cp_s=2051 ![J/kg*K]
real, parameter :: cp_l=4208 ![J/kg*K]
!Viscosidade cinemática das fases líquida
real, parameter :: ni_l=1.21E-6 ![m²/s]
!Massa molar da fase líquida com gás saturado e da fase sólida (hidrato)
real, parameter :: M_l=18.808E-3 ![kg/mol]
real, parameter :: M_s=21.583E-3 ![kg/mol]
!Fração molar de gás na fase líquida que escoo no tubo
real, parameter :: x_inf=0.027808 ![mol/mol]
!Fração molar de gás na fase líquida na interface líquido/hidrato
real, parameter :: x_interface=0.014 ![mol/mol]
!Coeficiente de difusividade mássica do gás dentro da fase líquida
real, parameter :: Dg_l=1.36E-9 ![m²/s]
!Calor latente ou o calor de formação de hidrato (mudança de fase)
real, parameter :: L=60000 ![J/mol]
!Número de hidratação, refere-se a qtd de água para formar o hidrato.
real, parameter :: hyd_number=5.75 ![-] n=5.75 => 100% ocupancy
real, parameter :: k=k_l/k_s
real, parameter :: Sc=ni_l/Dg_l !Números de Schmidt e Prandtl
real, parameter :: Pr=ni_l/alpha_l

```

```

!-----PROPRIEDADES CH4-----!
!real, parameter :: TMELT=286.06      ![K]
!real, parameter :: Ti=290.00         ![K]
!real, parameter :: T0=277.15         ![K]
!real, parameter :: ro_s=914           ![kg/m³]
!real, parameter :: ro_l=1003         ![kg/m³]
!real, parameter :: alpha_l=1.36E-7   ![m²/s]
!real, parameter :: alpha_s=2.37E-7   ![m²/s]
!real, parameter :: k_l=0.574         ![W/m.k]
!real, parameter :: k_s=0.49          ![W/m.k]
!real, parameter :: cp_s=2250         ![J/kg*K]
!real, parameter :: cp_l=4208         ![J/kg*K]
!real, parameter :: ni_l=1.08E-6      ![m²/s]
!real, parameter :: M_l=18.011E-3     ![kg/mol]
!real, parameter :: M_s=17.731E-3     ![kg/mol]
!real, parameter :: x_inf=0.002055    ![mol/mol]
!real, parameter :: x_interface=0.001891 ![mol/mol]
!real, parameter :: Dg_l=8.50E-10     ![m²/s]
!real, parameter :: L=53000           ![J/mol]
!real, parameter :: hyd_number=5.75    ![-] n=5.75 => 100% ocupancy

!real, parameter :: k=k_l/k_s
!real, parameter :: Sc=ni_l/Dg_l
!real, parameter :: Pr=ni_l/alpha_l

!-----OUTRAS VARIÁVEIS-----
real, parameter :: veloc_inicial=1. ![m/s] Velocidade inicial do escoamento
integer, parameter :: mesh=1000
real, parameter :: dr=Ri/mesh       !dr de cada volume de controle

!i=localização dos nós, n=passo de instante de tempo, p=iteração
integer :: i,n,p

!loc=localização de cada valor na matriz de temperatura
integer :: loc

!erro=erro relativo para convergência numérica,q=variável de cálculo
real(8) :: erro,q

!Velocidade de escoamento para cada momento depois que a casca de hidrato
se forma e diminui a área de escoamento, aumentando a vazão.
real(8), dimension(0:mesh) :: veloc

!Área de escoamento do fluido para cada instante de tempo
real(8), dimension(0:mesh) :: area

!Tempo atual (acumulando os deltat)
real(8), dimension(0:mesh) :: tn

!Números de Reynold, Nusselt e Sherwood
real(8), dimension(0:mesh) :: Re,Nu,Sh

!Coeficiente de transferência de calor e de massa
real(8), dimension(0:mesh) :: h,hm

!Distância r (raio) até o ponto P do volume de controle em questão,
distância z a partir da parede
real(8), dimension(0:mesh) :: r,z

```

```

!Coeficientes da matriz de temperatura para o TDMA
real(8),dimension(mesh) :: a,b,c,d

!Fluxo de massa (mols/m2.s) calculado pelo balanço de massa
real(8),dimension(0:mesh) :: n_mass

!Espaço de tempo dt entre cada n calculado pelo balanço de energia (dt)
real(8),dimension(0:mesh,0:MAXIT+1) :: dt_energy

!Espaço de tempo dt entre cada n calculado pela balanço de massa (dt_mass)
real(8),dimension(0:mesh) :: dt_mass,dt

!rl e rs constantes dependentes de alpha, dt e dr
real(8),dimension(0:mesh,0:MAXIT+1) :: rl,rs

!Temperatura em cada nó i e tempo n, T(i,n)
real(8),dimension(0:mesh,0:mesh) :: T

!cte e cte2 são constantes de cálculo
real,parameter :: cte=ro_s*L/(k_s*M_s*(hyd_number+1))
real,parameter :: cte2=cte*dr*dr

end module variables

```

ABA <main>

```

use variables

implicit none

write(*,*) "A malha eh igual a",mesh, "e o dr eh igual a ",dr
z(0)=0 !espessura inicial

!-----CÁLCULO DO REYNOLDS, NUSSELT, SHERWOOD, h E hm PARA CADA
INSTANTE DE TEMPO-----
!---Velocidade em cada instante
veloc(0)=veloc_inicial
do n=1,mesh-1,1
    veloc(n)=(veloc(0)*(Di**2))/((Di-2*dr*n)**2)
end do
veloc(mesh)=0

!---REYNOLDS-----quando n=mesh Re=zero
do n=0,mesh,1
    Re(n)=veloc(n)*(Di-2*dr*n)/ni_1
end do

!---NUSSELT-----quando n=mesh Nu=zero
do n=0,mesh,1
    Nu(n)=0.023*(Re(n)**0.8)*(Pr**0.3)
end do

!---SHERWOOD-----quando n=mesh Sh=zero
do n=0,mesh,1
    Sh(n)=0.023*(Re(n)**0.83)*(Sc**(1./3.))
end do

```

```

!----h-----quando n=mesh h=0
do n=0,mesh-1,1
  h(n)=Nu(n)*k_l/(Di-2*dr*n)
end do
h(mesh)=0

!----hm-----quando n=mesh hm=0
do n=0,mesh-1,1
  hm(n)=Sh(n)*Dg_l/(Di-2*dr*n)
end do
hm(mesh)=0

!-----POSIÇÃO DE CADA NÓ DO VOLUME DE CONTROLE-----
do i=1,mesh,1
  r(i)=((2*i-1)/2.)*dr
end do

!- TEMPERATURA INICIAL DO SISTEMA E DA FASE LÍQUIDA NA PRESENÇA DE HIDRATO-
do n=0,mesh,1
  do i=1,mesh,1
    T(i,n)=Ti !todos os pontos i no tempo inicial n=0, cujo p tb é zero
    pois não há iteração, são iguais a temperatura inicial do fluido
  end do
end do

!-----PRIMEIRO CRESCIMENTO, N=1, VALORES ESTIMADOS INICIAIS SEGUIDO
DAS ITERAÇÕES PARA O MESMO TEMPO-----
write(*,*) "-----n=1-----"

n=0
p=0
tn(0)=0 !Tempo total inicial

!-----cálculo do dt pelo balanço de masas/disponibilidade de gás para
formar hidrato-----
n_mass(n)=hm(n)*ro_l*(x_inf-x_interface)/M_l
write(*,*) "n_mass(n)=",n_mass(n)
!dt necessário pelo balanço de energia
dt_mass(n)=2*dr*ro_s*(1.-poro)/(M_s*n_mass(n)*(hyd_number+1))
write(*,*) "dt_mass(0)=",dt_mass(n)

!-----cálculo do dt pelo balanço de energia-----
!chute inicial do dt
dt_energy(0,0)=(1.-poro)*cte2/(TMELT-T0-dr*h(0)*(Ti-TMELT)/(2*k_s))
write(*,*) "dt_energy(0,0)=",dt_energy(n,p)

do p=0,MAXIT,1
  rs(n,p)=dt_energy(n,p)*alpha_s/(dr*dr)
  !Temperatura no único volume de fase sólida
  T(mesh-n,n+1)=(T(mesh,n)+(2*rs(n,p)*T0)+(rs(n,p)*dr*h(0)*(Ti-
  TMELT)/k_s)+(rs(n,p)*dr*(T0-TMELT)/r(mesh)))/(1+rs(n,p))

!-----Cálculo do passo de tempo da iteração seguinte
dt_energy(n,p+1)=(1.-poro)*cte2/(TMELT-T(mesh-n,n+1)-dr*h(0)*(Ti-
  TMELT)/(2*k_s))

!Teste de convergência
erro=ABS((dt_energy(n,p+1)-dt_energy(n,p))/dt_energy(n,p))

```

```

if(erro>erromax) then
  go to 10 !não faz nada e continua o cálculo iterativo até a
convergência ser atendida
  else
  go to 20 !Convergência alcançada. Sai do loop.
10 end if
end do
20 write(*,*) "dt_energy(",n,",",p,",")=",dt_energy(n,p)

if(dt_energy(n,p)>dt_mass(n)) then !se o dt de energia for maior que o
de massa, há gás o suficiente para formar hidrato, mas só na qtd disponível
de energia. caso contrário, só se formará a fração de gás disponível.
  dt(n)=dt_energy(n,p)
  write(*,*) "B. ENERGIA - dt(",n,",")=",dt(n)
  tn(n+1)=tn(0)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,",")=",tn(n+1)
  z(1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(1)
else
  dt(n)=dt_mass(n)
  write(*,*) "B. MASSA - dt(",n,",")=",dt(n)
  !Recalcular o valor correto da temperatura do nó adjacente à interface
  rs(n,p)=dt(n)*alpha_s/(dr*dr)
  T(mesh-n,n+1)=(T(mesh,n)+(2*rs(n,p)*T0))/(1+2*rs(n,p))

  write(*,*) "T(",mesh-n,",",n+1,",")=",T(mesh-n,n+1)
  tn(n+1)=tn(0)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,",")=",tn(n+1)
  z(1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(1)
end if

!-----PRÓXIMOS PASSOS PARA N>=2-----
do n=1,mesh-1,1
  write(*,*) "-----n=",n+1,"-----"
  !Cálculo do dt_mass para o instante de tempo n+1
  n_mass(n)=hm(n)*ro_l*(x_inf-x_interface)/M_l
  write(*,*) "n_mass(n)=",n_mass(n)
  !dt necessário pelo balanço de energia
  dt_mass(n)=2*dr*ro_s*(1.-poro)/(M_s*n_mass(n)*(hyd_number+1))
  write(*,*) "dt_mass(",n,",")=",dt_mass(n)

  dt_energy(n,0)=dt(n-1)
  do p=0,MAXIT,1
    rs(n,p)=alpha_s*dt_energy(n,p)/(dr*dr)

  !-----Cálculo do perfil de temperatura-----
  !---Montagem da matriz para FASE SÓLIDA-----
  do loc=mesh-n,mesh,1
    a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
    b(loc)=1+2*rs(n,p)
    c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
    d(loc)=T(loc,n)
  end do

  a(mesh-n)=0
  b(mesh-n)=1+rs(n,p)-((rs(n,p)*dr)/(2*r(mesh-n)))
  c(mesh-n)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(mesh-n))))
  d(mesh-n)=T(mesh-n,n)+(rs(n,p)*dr*h(n)/k_s)*(Ti-TMELT)-
rs(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n)

```

```

b(mesh)=1+3*rs(n,p)+(rs(n,p)*dr/(2*r(mesh)))
c(mesh)=0
d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+(rs(n,p)*dr*T0/r(mesh))

!-----cálculo da matriz por tmda-----
do i=mesh-n+1,mesh,1
  q=a(i)/b(i-1)
  b(i)=b(i)-c(i-1)*q
  d(i)=d(i)-d(i-1)*q
end do

!---Backsubstitution---
do i=mesh,mesh-n,-1
  q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
  T(i,n+1)=q
end do

!-----Cálculo do passo de tempo da iteração seguinte
dt_energy(n,p+1)=(1.-poro)*cte2/(TMELT-T(mesh-n,n+1)-dr*h(0)*(Ti-
TMELT)/(2*k_s))

!Teste de convergência
erro=ABS((dt_energy(n,p+1)-dt_energy(n,p))/dt_energy(n,p))
if(erro>erromax) then
  go to 30 !não faz nada e continua o cálculo iterativo até a
convergência ser atendida
else
  go to 40 !sai do loop
30 end if
end do
40 write(*,*) "dt_energy(",n,",",p,",")=",dt_energy(n,p)

if(dt_energy(n,p)>dt_mass(n)) then !se o dt de energia for maior
que o de massa, há gás o suficiente para formar hidrato, mas só na qtd
disponível de energia. caso contrário, só se formará a fração de gás
disponível.
  dt(n)=dt_energy(n,p)
  write(*,*) "B. ENERGIA - dt(",n,",")=",dt(n)
  tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,",")=",tn(n+1)
  z(n+1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(n+1)
else
  dt(n)=dt_mass(n)
  write(*,*) "B. MASSA - dt(",n,",")=",dt(n)
  tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,",")=",tn(n+1)
  z(n+1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(n+1)

!Recalcular o valor correto do perfil de temperatura
rs(n,p)=dt(n)*alpha_s/(dr*dr)
!----Re-cálculo do perfil de temperatura-----
!---Montagem da matriz para FASE SÓLIDA---
do loc=mesh-n,mesh,1
  a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
  b(loc)=1+2*rs(n,p)
  c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
  d(loc)=T(loc,n)
end do

```



```

a(mesh-n)=0
b(mesh-n)=1+rs(n,p)-((rs(n,p)*dr)/(2*r(mesh-n)))
c(mesh-n)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(mesh-n))))
d(mesh-n)=T(mesh-n,n)+(rs(n,p)*dr*h(n)/k_s)*(Ti-TMELT)-
rs(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n)
b(mesh)=1+3*rs(n,p)+(rs(n,p)*dr/(2*r(mesh)))
c(mesh)=0
d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+(rs(n,p)*dr*T0/r(mesh))

!-----cálculo da matriz por tmda-----
do i=mesh-n+1,mesh,1
  q=a(i)/b(i-1)
  b(i)=b(i)-c(i-1)*q
  d(i)=d(i)-d(i-1)*q
end do
!---Backsubstitution---
do i=mesh,mesh-n,-1
  q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
  T(i,n+1)=q
end do
end if
if(dt_energy(n,p)<0) then !critério de parada para quando
dt_energy ficar negativo, ou seja, quando a espessura máxima for alcançada
  go to 50
end if
end do
50 write(*,*) "-----FIM DO PROGRAMA-----"

!-----Exportar o restulado do crescimento da frente de hidrato-----
p=17 !-----Instante de tempo em que se alcançou a espessura máxima
open(1,file="s(t)_versus_t_CH4-poro90_malha1000.txt")
write(1,*) 'variables = "t", "x"'
do n=0,p,1
  write(1,*) tn(n),z(n)
end do
close(1)
!-----Perfil de Temperatura no instante n-----
open(2,file="Perfil de temperatura_n_CH4-poro90.txt")

write(2,*) 'title = "Perfil_de_temperatura_mass_and_energy_coupling"'
write(2,*) 'variables = "z", "T"'
write(2,*) 'zone i=',mesh
do n=1,p,1 !p é o p de equilíbrio, onde pára o crescimento
  write(2,*) "-----n=",n,"-----"
  do i=1,p,1
    write(2,*) r(i),T(mesh-i+1,n) !Perfil de temperatura axissimétrico
  end do
end do
close(2)
!-----Quantidade de gás consumido-----
open(3,file="Gas_Consumido_CH4-poro90-malha1000.txt")
write(3,*) 'variables = "tn(n)", "n_mass"'
do n=0,p-1,1 !p é o p de equilíbrio, onde pára o crescimento
  write(3,*) tn(n+1),n_mass(n)
end do
close(3)

read(*,*)
end

```

APÊNDICE C – PERFIS DE TEMPERATURA E DE CONCENTRAÇÃO PARA O CASO DE CRESCIMENTO DE HIDRATO EM CONDIÇÃO DE PARADA DE LINHA

Perfil de temperatura da fase aquosa

$$\begin{bmatrix}
 \left(1+r_l+\frac{r_l\Delta r}{2r_1}\right) & -r_l\left(1+\frac{\Delta r}{2r_1}\right) & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 -r_l\left(1-\frac{\Delta r}{2r_2}\right) & 1+2r_l & -r_l\left(1+\frac{\Delta r}{2r_2}\right) & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\
 0 & -r_l\left(1-\frac{\Delta r}{2r_3}\right) & 1+2r_l & -r_l\left(1+\frac{\Delta r}{2r_3}\right) & 0 & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & 0 & -r_l\left(1-\frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-3}}\right) & 1+2r_l & -r_l\left(1+\frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-3}}\right) & 0 \\
 \vdots & \ddots & \ddots & 0 & -r_l\left(1-\frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-2}}\right) & 1+2r_l & -r_l\left(1+\frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-2}}\right) \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -r_l\left(1-\frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-1}}\right) & 1+3r_l+\frac{r_l\Delta r}{2r_{mesh-N-1}}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_1^{N+1} \\
 T_2^{N+1} \\
 T_3^{N+1} \\
 \vdots \\
 T_{mesh-N-3}^{N+1} \\
 T_{mesh-N-2}^{N+1} \\
 T_{mesh-N-1}^{N+1}
 \end{bmatrix}^{(p)}
 =
 \begin{bmatrix}
 T_1^N \\
 T_2^N \\
 T_3^N \\
 \vdots \\
 T_{mesh-N-3}^N \\
 T_{mesh-N-2}^N \\
 T_{mesh-N-1}^N + 2r_l T_i + \frac{r_l\Delta r}{r_{mesh-N-1}} T_i
 \end{bmatrix}$$

$$r_l = \frac{\alpha_w \Delta t_N}{\Delta r^2}$$

Perfil de temperatura da fase hidrato

$$\begin{bmatrix}
 1 + 3r_s - \frac{r_s \Delta r}{2r_{mesh-N}} & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N}} \right) & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+1}} \right) & 1 + 2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+1}} \right) & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\
 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+2}} \right) & 1 + 2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+2}} \right) & 0 & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-2}} \right) & 1 + 2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-2}} \right) & 0 \\
 \vdots & \ddots & \ddots & 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-1}} \right) & 1 + 2r_s & -r_s \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-1}} \right) \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -r_s \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh}} \right) & 1 + 3r_s + \frac{r_s \Delta r}{2r_{mesh}}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_{mesh-N}^{N+1} \\
 T_{mesh-N+1}^{N+1} \\
 T_{mesh-N+2}^{N+1} \\
 \vdots \\
 T_{mesh-2}^{N+1} \\
 T_{mesh-1}^{N+1} \\
 T_{mesh}^{N+1}
 \end{bmatrix}^{(p)}
 =
 \begin{bmatrix}
 T_{mesh-N}^N + 2r_s T_i - \frac{r_s \Delta r}{r_{mesh-N}} T_i \\
 T_{mesh-N+1}^N \\
 T_{mesh-N+2}^N \\
 \vdots \\
 T_{mesh-2}^N \\
 T_{mesh-1}^N \\
 T_{mesh}^N + 2r_s T_0 + \frac{r_s \Delta r}{r_{mesh}} T_0
 \end{bmatrix}$$

$$r_s = \frac{\alpha_h \Delta t_N}{\Delta r^2}$$

Perfil de concentração de gás na fase aquosa

$$\begin{bmatrix}
 (1 + g_l + \frac{g_l \Delta r}{2r_1}) & -g_l \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_1}\right) & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 -g_l \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_2}\right) & 1 + 2g_l & -g_l \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_2}\right) & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\
 0 & -g_l \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_3}\right) & 1 + 2g_l & -g_l \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_3}\right) & 0 & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & 0 & -g_l \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-3}}\right) & 1 + 2g_l & -g_l \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-3}}\right) & 0 \\
 \vdots & \ddots & \ddots & 0 & -g_l \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-2}}\right) & 1 + 2g_l & -g_l \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-2}}\right) \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -g_l \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N-1}}\right) & 1 + 3g_l + \frac{g_l \Delta r}{2r_{mesh-N-1}}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 x_1^{N+1} \\
 x_2^{N+1} \\
 x_3^{N+1} \\
 \vdots \\
 x_{mesh-N-3}^{N+1} \\
 x_{mesh-N-2}^{N+1} \\
 x_{mesh-N-1}^{N+1}
 \end{bmatrix}^{(p)}
 =
 \begin{bmatrix}
 x_1^N \\
 x_2^N \\
 x_3^N \\
 \vdots \\
 x_{mesh-N-3}^N \\
 x_{mesh-N-2}^N \\
 x_{mesh-N-1}^N + 2g_l x_{g,i} + \frac{g_l \Delta r}{r_{mesh-N-1}} x_{g,i}
 \end{bmatrix}$$

$$g_l = \frac{D_{gw} \Delta t_N}{\Delta r^2}$$

APÊNDICE D – CÓDIGO FORTRAN DO MODELO DE CRESCIMENTO DE HIDRATO EM CONDIÇÃO DE PARADA DE LINHA

ABA <variables>

```

module variables

implicit none

integer, parameter :: MAXIT=2000 !MAXIT=num máximo de iterações permitidas
real, parameter :: Ri=101.6E-3 ![m] !Ri=raio interno
real, parameter :: Di=Ri*2 !Di=diâmetro interno
real, parameter :: poro=0.9 !Porosidade do hidrato
real, parameter :: erromax=0.0005 !Critério de convergência

!-----PROPRIEDADES CO2-----!
!TMELT=Temp condensação/interface,Ti=temp inicial de bulk,T0=Temp da parede
do tubo
real, parameter :: TMELT=283.64 ![K]
real, parameter :: Ti=290 ![K]
real, parameter :: T0=277.15 ![K]
!Densidades da água saturada e do hidrato (l=líquido, s=sólido)
real, parameter :: ro_s=1105 ![kg/m³]
real, parameter :: ro_l=1048 ![kg/m³]
!Difusividade térmica do líquido e do hidrato
real, parameter :: alpha_l=1.30E-7 ![m²/s]
real, parameter :: alpha_s=2.16E-7 ![m²/s]
!Condutividade térmica do líquido, do hidrato e k=k_l/k_s
real, parameter :: k_l=0.574 ![W/m.k]
real, parameter :: k_s=0.49 ![W/m.k]
!Calor específico das fases líquida e sólida
real, parameter :: cp_s=2051 ![J/kg*K]
real, parameter :: cp_l=4208 ![J/kg*K]
!Massa molar da fase líquida com gás saturado e da fase sólida (hidrato)
real, parameter :: M_l=18.808E-3 ![kg/mol]
real, parameter :: M_s=21.583E-3 ![kg/mol]
!Fração molar de gás na fase líquida que escoia no tubo
real, parameter :: x_inf=0.027808 ![mol/mol]
!Fração molar de gás na fase líquida na interface líquido/hidrato
real, parameter :: x_interface=0.014 ![mol/mol]
!Coeficiente de difusividade mássica do gás dentro da fase líquida
real, parameter :: Dg_l=1.36E-9 ![m²/s]
!Calor latente ou o calor de formação de hidrato (mudança de fase)
real, parameter :: L=60000 ![J/mol]
!Número de hidratação, refere-se a qtd de água para formar o hidrato.
real, parameter :: hyd_number=5.75 ![-] n=5.75 => 100% occupancy
real, parameter :: k=k_l/k_s

!-----PROPRIEDADES CH4-----!
!real, parameter :: TMELT=286.06 ![K]
!real, parameter :: Ti=290.00 ![K]
!real, parameter :: T0=277.15 ![K]
!real, parameter :: ro_s=914 ![kg/m³]
!real, parameter :: ro_l=1003 ![kg/m³]
!real, parameter :: alpha_l=1.36E-7 ![m²/s]

```

```

!real, parameter :: alpha_s=2.37E-7      ![m2/s]
!real, parameter :: k_l=0.574           ![W/m.k]
!real, parameter :: k_s=0.49            ![W/m.k]
!real, parameter :: cp_s=2250           ![J/kg*K]
!real, parameter :: cp_l=4208           ![J/kg*K]
!real, parameter :: ni_l=1.08E-6        ![m2/s]
!real, parameter :: M_l=18.011E-3       ![kg/mol]
!real, parameter :: M_s=17.731E-3       ![kg/mol]
!real, parameter :: x_inf=0.002055      ![mol/mol]
!real, parameter :: x_interface=0.001891 ![mol/mol]
!real, parameter :: Dg_l=8.50E-10       ![m2/s]
!real, parameter :: L=53000             ![J/mol]
!real, parameter :: hyd_number=5.75     ![-] n=5.75 => 100% ocupancy
!real, parameter :: k=k_l/k_s

!-----OUTRAS VARIÁVEIS-----
integer, parameter :: mesh=1000
real, parameter :: dr=Ri/mesh          !dr de cada volume de controle
!i=localização dos nós, n=passo de instante de tempo, p=iteração
integer :: i,n,p

!loc=localização de cada valor na matriz de temperatura
integer :: loc

!erro=erro relativo para convergência numérica,q=variável de cálculo
real(8) :: erro,q

!Tempo atual (acumulando os deltat)
real(8), dimension(0:mesh) :: tn

!Distância r (raio) até o ponto P do volume de controle em questão,
distância z a partir da parede
real(8), dimension(0:mesh) :: r,z

!Coeficientes da matriz de temperatura para o TDMA
real(8), dimension(mesh) :: a,b,c,d

!Fluxo de massa (mols/m2.s) calculado pelo balanço de massa
real(8), dimension(0:mesh) :: n_mass

!Espaço de tempo dt entre cada n calculado pelo balanço de energia e massa
real(8), dimension(0:mesh,0:MAXIT+1) :: dt_energy,dt_mass

!Espaço de tempo depois da última iteração para convergência
real(8), dimension(0:mesh) :: dt_energy_r,dt_mass_r

!Maior espaço de tempo para cada n, comparando dt_energy_r e dt_mass_r
real(8), dimension(0:mesh) :: dt,dt2

!rl, rs e gl são variáveis do problema térmico e de concentração
real(8), dimension(0:mesh,0:MAXIT+1) :: rl,rs,gl

!Temperatura em cada nó i e tempo n, T(i,n) e Concentração Cg(i,n)
real(8), dimension(0:mesh,0:mesh) :: T,Cg

!cte e cte2 são constantes de cálculo
real, parameter :: cte=(1.-poro)*ro_s*L/(k_s*M_s*(hyd_number+1))
real, parameter :: cte2=cte*dr*dr
end module variables

```

ABA <main>

```

use variables
implicit none

write(*,*) "A malha eh igual a",mesh
write(*,*) "O dr eh igual a ",dr

!-----POSIÇÃO DE CADA NÓ DO VOLUME DE CONTROLE-----
do i=1,mesh,1
  r(i)=((2*i-1)/2.)*dr
end do

!-TEMPERATURA INICIAL DO SISTEMA E DA FASE LÍQUIDA NA PRESENÇA DE HIDRATO--
do i=1,mesh,1
  T(i,0)=Ti
end do

!-CONCENTRAÇÃO INICIAL DO SISTEMA E DA FASE LÍQUIDA NA PRESENÇA DE HIDRATO-
do i=1,mesh,1
  Cg(i,0)=x_inf
end do

!-----PRIMEIRO CRESCIMENTO, N=1-----
n=0
tn(0)=0 !Tempo total inicial
z(0)=0 !Espessura inicial

!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE ENERGIA-----
!Estimativa inicial do dt_energy(n,p).
dt_energy(0,0)=2*cte2/((T0-TMELT)-k*(TMELT-Ti))
write(*,*) "dt_energy(0,0)=",dt_energy(0,0)

do p=0,MAXIT,1
  !-----Calcular perfil de temperatura da fase sólida
  rs(n,p)=alpha_s*dt_energy_r(n)/(dr*dr)
  T(mesh-n,n+1)=(T(mesh-n,n)+2*rs(n,p)*(T0+TMELT)-rs(n,p)*dr*(T0-
  TMELT)/r(mesh))/(1+4*rs(n,p))

  !-----montagem da matriz de temperatura para fase líquida-----
  rl(n,p)=alpha_l*dt_energy(n,p)/(dr*dr)
  do loc=1,mesh-n-1,1
    a(loc)=-rl(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
    b(loc)=1+2*rl(n,p)
    c(loc)=-rl(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
    d(loc)=T(loc,n)
  end do

  a(1)=0
  b(1)=1+rl(n,p)+rl(n,p)*dr/(2*r(1))
  d(1)=T(1,n)
  b(mesh-n-1)=1+3*rl(n,p)+rl(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1))
  c(mesh-n-1)=0
  d(mesh-n-1)=T(mesh-n-1,n)+2*TMELT*rl(n,p)+rl(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n-1)

  !-----cálculo da matriz por tmda-----
  do i=2,mesh-n-1,1
    q=a(i)/b(i-1)
    b(i)=b(i)-c(i-1)*q
  end do
end do

```

```

        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh-n-1,1,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        T(i,n+1)=q
    end do

    !----cálculo do novo deltat, iteração nova p=p+1
    dt_energy(n,p+1)=cte2/(TMELT-T(mesh-n,n+1)-k*(T(mesh-n-1,n+1)-TMELT))
    !cálculo do erro relativo
    erro=ABS((dt_energy(n,p+1)-dt_energy(n,p))/dt_energy(n,p))

    if (erro>erromax) then
        go to 10 !Aumenta o número da iteração
    else
        go to 20 !Convergência alcançada. Sai do loop
10  end if
end do
20 write(*,*) "dt_energy(",n,",",p,",")=",dt_energy(n,p)
dt_energy_r(n)=dt_energy(n,p)

!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE MASSA-----
!Chute inicial pro dt_mass
dt_mass(0,0)=dt_energy(0,0)
do p=0,MAXIT,1

!-----montagem da matriz para fase líquida-----
    gl(n,p)=Dg_l*dt_mass(n,p)/(dr*dr)
    do loc=1,mesh-n-1,1
        a(loc)=-gl(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
        b(loc)=1+2*gl(n,p)
        c(loc)=-gl(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
        d(loc)=Cg(loc,n)
    end do

    a(1)=0
    b(1)=1+gl(n,p)+gl(n,p)*dr/(2*r(1))
    d(1)=Cg(1,n)
    b(mesh-n-1)=1+3*gl(n,p)+gl(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1))
    c(mesh-n-1)=0
    d(mesh-n-1)=Cg(mesh-n-
1,n)+2*x_interface*gl(n,p)+gl(n,p)*dr*x_interface/r(mesh-n-1)

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=2,mesh-n-1,1
        q=a(i)/b(i-1)
        b(i)=b(i)-c(i-1)*q
        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh-n-1,1,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        Cg(i,n+1)=q
    end do

```



```

!-----Cálculo do n_mass pela lei de Fick da difusão
n_mass(n)=2*ro_l*Dg_l*(Cg(mesh-n,n)-x_interface)/(dr*M_l)
n_mass(n+1)=2*ro_l*Dg_l*(Cg(mesh-n-1,n)-x_interface)/(dr*M_l) !O
perfil de concentração serve pra estimar a qtd de gás para o tempo seguinte
(n+1) e não no atual

!-----Cálculo da iteração do dt_mass
dt_mass(n,p+1)=2*(1.-poro)*ro_s*dr/(M_s*n_mass(n)*(hyd_number+1))

!Teste de convergência
erro=ABS((dt_mass(n,p+1)-dt_mass(n,p))/dt_mass(n,p))
if(erro>erromax) then
  go to 30 !Não faz nada e continua o cálculo iterativo até a
convergência ser atendida
else
  go to 40 !Convergência alcançada. Sai do loop
30 end if
end do
40 write(*,*) "dt_mass(",n,",",",p,",)=",dt_mass(n,p)
dt_mass_r(n)=dt_mass(n,p)

if(dt_energy_r(n)>dt_mass_r(n)) then !se o dt de energia for maior que
o de massa, há gás o suficiente para formar hidrato, mas só na qtd
disponível de energia. caso contrário, só se formará a fração de gás
disponível.
  write(*,*) "=====N=",n+1,"======"
  dt(n)=dt_energy_r(n)
  write(*,*) "B. ENERGIA - dt(",n,",)=",dt(n)
  tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,",)=",tn(n+1)
  z(n+1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(n+1)

  !Com gás em excesso, recalcula-se o perfil de concentração com o dt
relativo a quantidade de gás efetiva na formação de hidrato, usando
dt_energy-dt_mass
  dt2(n)=dt_energy_r(n)-dt_mass_r(n)

  !Recalcular o perfil de concentração
  gl(n,p)=Dg_l*dt2(n)/(dr*dr)
  !-----montagem da matriz para fase líquida-----
  do loc=1,mesh-n-1,1
    a(loc)=-gl(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
    b(loc)=1+2*gl(n,p)
    c(loc)=-gl(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
    d(loc)=Cg(loc,n)
  end do

  a(1)=0
  b(1)=1+gl(n,p)+gl(n,p)*dr/(2*r(1))
  d(1)=Cg(1,n)
  b(mesh-n-1)=1+3*gl(n,p)+(gl(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1)))
  c(mesh-n-1)=0
  d(mesh-n-1)=Cg(mesh-n-
1,n)+2*x_interface*gl(n,p)+(gl(n,p)*dr*x_interface/r(mesh-n-1))

  !-----cálculo da matriz por tmda-----
  do i=2,mesh-n-1,1
    q=a(i)/b(i-1)
    b(i)=b(i)-c(i-1)*q

```

```

        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh-n-1,1,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        Cg(i,n+1)=q
    end do

    !-----Re-Cálculo do n_mass pela lei de Fick da difusão
    n_mass(n+1)=2*ro_l*Dg_l*(Cg(mesh-n-1,n)-x_interface)/(dr*M_l)
    write(*,*) "n_mass(",n,")=",n_mass(n)," mols/m2.s"

else

    write(*,*) "=====N=",n+1,"======"
    dt(n)=dt_mass_r(n)
    write(*,*) "B. MASSA - dt(",n,")=",dt(n)
    tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
    write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
    z(n+1)=(n+1)*dr
    write(*,*) "s(t)=",z(n+1)
    write(*,*) "n_mass(",n,")=",n_mass(n)," mols/m2.s"

    !-----Recalcular perfil de temperatura da fase sólida
    rs(n,p)=dt(n)*alpha_s/(dr*dr)
    T(mesh-n,n+1)=(T(mesh-n,n)+2*rs(n,p)*(T0+TMELT)-rs(n,p)*dr*(T0-
    TMELT)/r(mesh))/(1+4*rs(n,p))

    !-----Recalcular o perfil de temperatura da fase líquida
    rl(n,p)=dt(n)*alpha_l/(dr*dr)

    do loc=1,mesh-n-1,1
        a(loc)=-rl(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
        b(loc)=1+2*rl(n,p)
        c(loc)=-rl(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
        d(loc)=T(loc,n)
    end do

    a(1)=0
    b(1)=1+rl(n,p)+rl(n,p)*dr/(2*r(1))
    d(1)=T(1,n)
    b(mesh-n-1)=1+3*rl(n,p)+rl(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1))
    c(mesh-n-1)=0
    d(mesh-n-1)=T(mesh-n-1,n)+2*TMELT*rl(n,p)+rl(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n-1)

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=2,mesh-n-1,1
        q=a(i)/b(i-1)
        b(i)=b(i)-c(i-1)*q
        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh-n-1,1,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        T(i,n+1)=q
    end do

end if

```

```

!-----N>=2-----
do n=1,mesh-3,1
  dt_energy(n,0)=dt(n-1)
  dt_mass(n,0)=dt(n-1)
  !-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE ENERGIA-----
  !-----montagem da matriz de temperatura para fase líquida-----
  do p=0,MAXIT,1
    r1(n,p)=alpha_l*dt_energy(n,p)/(dr*dr)
    do loc=1,mesh-n-1,1
      a(loc)=-r1(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
      b(loc)=1+2*r1(n,p)
      c(loc)=-r1(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
      d(loc)=T(loc,n)
    end do

    a(1)=0
    b(1)=1+r1(n,p)+r1(n,p)*dr/(2*r(1))
    d(1)=T(1,n)
    b(mesh-n-1)=1+3*r1(n,p)+r1(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1))
    c(mesh-n-1)=0
    d(mesh-n-1)=T(mesh-n-1,n)+2*TMELT*r1(n,p)+r1(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n-1)

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=2,mesh-n-1,1
      q=a(i)/b(i-1)
      b(i)=b(i)-c(i-1)*q
      d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh-n-1,1,-1
      q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
      T(i,n+1)=q
    end do

    !-----montagem da matriz de temperatura para fase sólida-----
    rs(n,p)=alpha_s*dt_energy(n,p)/(dr*dr)
    do loc=mesh-n,mesh,1
      a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
      b(loc)=1+2*rs(n,p)
      c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
      d(loc)=T(loc,n)
    end do

    a(mesh-n)=0
    b(mesh-n)=1+3*rs(n,p)-rs(n,p)*dr/(2*r(mesh-n))
    d(mesh-n)=T(mesh-n,n)+2*rs(n,p)*TMELT-rs(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n)
    b(mesh)=1+3*rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh))
    c(mesh)=0
    d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+rs(n,p)*dr*T0/r(mesh)

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=mesh-n+1,mesh,1
      q=a(i)/b(i-1)
      b(i)=b(i)-c(i-1)*q
      d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh,mesh-n,-1

```

```

        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        T(i,n+1)=q
    end do

    !----cálculo do novo deltat, iteração nova p=p+1
    dt_energy(n,p+1)=cte2/(TMELT-T(mesh-n,n+1)-k*(T(mesh-n-1,n+1)-TMELT))
    !cálculo do erro relativo
    erro=ABS((dt_energy(n,p+1)-dt_energy(n,p))/dt_energy(n,p))

    if (erro>erromax) then
        go to 50      !aumenta o número da iteração
    else
        go to 60      !sai do loop
50  end if
end do
60 write(*,*) "dt_energy(",n,",",p,",")=",dt_energy(n,p)
dt_energy_r(n)=dt_energy(n,p)

!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE MASSA-----
do p=0,MAXIT,1
!-----montagem da matriz para fase líquida-----
    g1(n,p)=Dg_1*dt_mass(n,p)/(dr*dr)
    do loc=1,mesh-n-1,1
        a(loc)=-g1(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
        b(loc)=1+2*g1(n,p)
        c(loc)=-g1(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
        d(loc)=Cg(loc,n)
    end do

    a(1)=0
    b(1)=1+g1(n,p)+g1(n,p)*dr/(2*r(1))
    d(1)=Cg(1,n)
    b(mesh-n-1)=1+3*g1(n,p)+(g1(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1)))
    c(mesh-n-1)=0
    d(mesh-n-1)=Cg(mesh-n-
1,n)+2*x_interface*g1(n,p)+(g1(n,p)*dr*x_interface/r(mesh-n-1))

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=2,mesh-n-1,1
        q=a(i)/b(i-1)
        b(i)=b(i)-c(i-1)*q
        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do

    !---Backsubstitution---
    do i=mesh-n-1,1,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        Cg(i,n+1)=q
    end do

    !-----Cálculo do n_mass pela lei de Fick da difusão
    n_mass(n+1)=2*ro_1*Dg_1*(Cg(mesh-n-1,n)-x_interface)/(dr*M_1)

    !-----Cálculo da iteração do dt_mass
    dt_mass(n,p+1)=2*(1.-poro)*ro_s*dr/(M_s*n_mass(n)*(hyd_number+1))

    !Teste de convergência
    erro=ABS((dt_mass(n,p+1)-dt_mass(n,p))/dt_mass(n,p))
    if(erro>erromax) then
        go to 70 !Aumenta a iteração

```

```

        else
        go to 80 !Convergência atingida. Sai do loop.
70 end if
end do
80 write(*,*) "dt_mass(",n,",",",p,",")=",dt_mass(n,p)
dt_mass_r(n)=dt_mass(n,p)

if(dt_energy_r(n)>dt_mass_r(n)) then !se o dt de energia for maior
que o de massa, há gás o suficiente para formar hidrato, mas só na qtd
disponível de energia. caso contrário, só se formará a fração de gás
disponível.
write(*,*) "====N=",n+1,"===="
dt(n)=dt_energy_r(n)
write(*,*) "B. ENERGIA - dt(",n,",")=",dt(n)
tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
write(*,*) "tn(",n+1,",")=",tn(n+1)
z(n+1)=(n+1)*dr
write(*,*) "s(t)=",z(n+1)

!Com gás em excesso, recalcula-se o perfil de concentração com
o dt relativo a quantidade de gás efetiva na formação de hidrato, usando
dt_energy-dt_mass
dt2(n)=dt_energy_r(n)-dt_mass_r(n)

!Recalcular o perfil de concentração
gl(n,p)=Dg_l*dt2(n)/(dr*dr)
!-----montagem da matriz para fase líquida-----
do loc=1,mesh-n-1,1
a(loc)=-gl(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
b(loc)=1+2*gl(n,p)
c(loc)=-gl(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
d(loc)=Cg(loc,n)
end do

a(1)=0
b(1)=1+gl(n,p)+gl(n,p)*dr/(2*r(1))
d(1)=Cg(1,n)
b(mesh-n-1)=1+3*gl(n,p)+(gl(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1)))
c(mesh-n-1)=0
d(mesh-n-1)=Cg(mesh-n-
1,n)+2*x_interface*gl(n,p)+(gl(n,p)*dr*x_interface/r(mesh-n-1))

!-----cálculo da matriz por tmda-----
do i=2,mesh-n-1,1
q=a(i)/b(i-1)
b(i)=b(i)-c(i-1)*q
d(i)=d(i)-d(i-1)*q
end do

!---Backsubstitution---
do i=mesh-n-1,1,-1
q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
Cg(i,n+1)=q
end do

!-----Re-Cálculo do n_mass pela lei de Fick da difusão
n_mass(n+1)=2*ro_l*Dg_l*(Cg(mesh-n-1,n)-x_interface)/(dr*M_l)
write(*,*) "n_mass(",n,",")=",n_mass(n)," mols/m2.s"

else

```

```

write(*,*) "====N=",n+1,"===="
dt(n)=dt_mass_r(n)
write(*,*) "B. MASSA - dt(",n,")=",dt(n)
tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
z(n+1)=(n+1)*dr
write(*,*) "s(t)=",z(n+1)
write(*,*) "n_mass(",n,")=",n_mass(n)," mols/m2.s"

!Recalcular o perfil de temperatura
rs(n,p)=dt(n)*alpha_s/(dr*dr)
rl(n,p)=dt(n)*alpha_l/(dr*dr)

!---montagem da matriz de temperatura para fase líquida----
do loc=1,mesh-n-1,1
  a(loc)=-rl(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
  b(loc)=1+2*rl(n,p)
  c(loc)=-rl(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
  d(loc)=T(loc,n)
end do

a(1)=0
b(1)=1+rl(n,p)+rl(n,p)*dr/(2*r(1))
d(1)=T(1,n)
b(mesh-n-1)=1+3*rl(n,p)+rl(n,p)*dr/(2*r(mesh-n-1))
c(mesh-n-1)=0
d(mesh-n-1)=T(mesh-n-
1,n)+2*TMELT*rl(n,p)+rl(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n-1)

!-----cálculo da matriz por tmda-----
do i=2,mesh-n-1,1
  q=a(i)/b(i-1)
  b(i)=b(i)-c(i-1)*q
  d(i)=d(i)-d(i-1)*q
end do
!---Backsubstitution---
do i=mesh-n-1,1,-1
  q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
  T(i,n+1)=q
end do

!-----montagem da matriz de temperatura para fase sólida-----
do loc=mesh-n,mesh,1
  a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
  b(loc)=1+2*rs(n,p)
  c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
  d(loc)=T(loc,n)
end do

a(mesh-n)=0
b(mesh-n)=1+3*rs(n,p)-rs(n,p)*dr/(2*r(mesh-n))
d(mesh-n)=T(mesh-n,n)+2*rs(n,p)*TMELT-rs(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n)
b(mesh)=1+3*rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh))
c(mesh)=0
d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+rs(n,p)*dr*T0/r(mesh)

!-----cálculo da matriz por tmda-----
do i=mesh-n+1,mesh,1
  q=a(i)/b(i-1)
  b(i)=b(i)-c(i-1)*q

```

```

        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do
    !---Backsubstitution---
    do i=mesh,mesh-n,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        T(i,n+1)=q
    end do
end if
end do

!-----N=MESH-2, apenas um VC de fase aquosa-----
n=mesh-2
dt_energy(n,0)=dt(n-1)
dt_mass(n,0)=dt(n-1)
!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE ENERGIA-----
!-----montagem da matriz de temperatura para fase líquida-----
do p=0,MAXIT,1
    r1(n,p)=alpha_l*dt_energy(n,p)/(dr*dr)
    T(1,n+1)=(T(1,n)+2*TMELT*r1(n,p)+r1(n,p)*dr*TMELT/r(1))/(1+2*r1(n,p)+r1(n,p)
    )*dr/r(1))

    !-----montagem da matriz de temperatura para fase sólida-----
    rs(n,p)=alpha_s*dt_energy(n,p)/(dr*dr)
    do loc=mesh-n,mesh,1
        a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
        b(loc)=1+2*rs(n,p)
        c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
        d(loc)=T(loc,n)
    end do

    a(mesh-n)=0
    b(mesh-n)=1+3*rs(n,p)-rs(n,p)*dr/(2*r(mesh-n))
    d(mesh-n)=T(mesh-n,n)+2*rs(n,p)*TMELT-rs(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n)
    b(mesh)=1+3*rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh))
    c(mesh)=0
    d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+rs(n,p)*dr*T0/r(mesh)

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=mesh-n+1,mesh,1
        q=a(i)/b(i-1)
        b(i)=b(i)-c(i-1)*q
        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do
    !---Backsubstitution---
    do i=mesh,mesh-n,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        T(i,n+1)=q
    end do

    !----cálculo do novo deltat, iteração nova p=p+1
    dt_energy(n,p+1)=cte2/(TMELT-T(mesh-n,n+1)-k*(T(mesh-n-1,n+1)-TMELT))
    !cálculo do erro relativo
    erro=ABS((dt_energy(n,p+1)-dt_energy(n,p))/dt_energy(n,p))

    if (erro>erromax) then
        go to 90 !aumenta o número da iteração
    else
        go to 100 !sai do loop
    end if
90 end if
end do

```

```

100 write(*,*) "dt_energy(",n,",",p,",)=",dt_energy(n,p)
dt_energy_r(n)=dt_energy(n,p)

!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE MASSA-----
do p=0,MAXIT,1
!-----montagem da matriz para fase líquida-----
gl(n,p)=Dg_l*dt_mass(n,p)/(dr*dr)
Cg(1,n+1)=(Cg(1,n)+2*x_interface*gl(n,p)+gl(n,p)*dr*x_interface/r(1))/(1+2*
gl(n,p)+gl(n,p)*dr/r(1))

!-----Cálculo do n_mass pela lei de Fick da difusão
n_mass(n+1)=2*ro_l*Dg_l*(Cg(mesh-n-1,n)-x_interface)/(dr*M_l)

!-----Cálculo da iteração do dt_mass
dt_mass(n,p+1)=2*(1.-poro)*ro_s*dr/(M_s*n_mass(n)*(hyd_number+1))

!Teste de convergência
erro=ABS((dt_mass(n,p+1)-dt_mass(n,p))/dt_mass(n,p))
if(erro>erromax) then
go to 110 !aumenta a iteração
else
go to 120 !sai do loop
110 end if
end do
120 write(*,*) "dt_mass(",n,",",p,",)=",dt_mass(n,p)
dt_mass_r(n)=dt_mass(n,p)

if(dt_energy_r(n)>dt_mass_r(n)) then !se o dt de energia for maior que
o de massa, há gás o suficiente para formar hidrato, mas só na qtd
disponível de energia. caso contrário, só se formará a fração de gás
disponível.
write(*,*) "====N=",n+1,"===="
dt(n)=dt_energy_r(n)
write(*,*) "B. ENERGIA - dt(",n,")=",dt(n)
tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
z(n+1)=(n+1)*dr
write(*,*) "s(t)=",z(n+1)

!Com gás em excesso, recalcula-se o perfil de concentração com o dt
relativo a quantidade de gás efetiva na formação de hidrato, usando
dt_energy-dt_mass
dt2(n)=dt_energy_r(n)-dt_mass_r(n)

!Recalcular o perfil de concentração
gl(n,p)=Dg_l*dt2(n)/(dr*dr)
Cg(1,n+1)=(Cg(1,n)+2*x_interface*gl(n,p)+gl(n,p)*dr*x_interface/r(1))/(1+2*
gl(n,p)+gl(n,p)*dr/r(1))

!-----Re-Cálculo do n_mass pela lei de Fick da difusão
n_mass(n+1)=2*ro_l*Dg_l*(Cg(mesh-n-1,n)-x_interface)/(dr*M_l)
write(*,*) "n_mass(",n,")=",n_mass(n)," mols/m2.s"
else
write(*,*) "====N=",n+1,"===="
dt(n)=dt_mass_r(n)
write(*,*) "B. MASSA - dt(",n,")=",dt(n)
tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
z(n+1)=(n+1)*dr
write(*,*) "s(t)=",z(n+1)

```



```

write (*, *) "n_mass(", n, ")=", n_mass(n), " mols/m2.s"

!Recalcular o perfil de temperatura
rs(n,p)=dt(n)*alpha_s/(dr*dr)
rl(n,p)=dt(n)*alpha_l/(dr*dr)

T(1,n+1)=(T(1,n)+2*TMELT*rl(n,p)+rl(n,p)*dr*TMELT/r(1))/(1+2*rl(n,p)+rl(n,p)
)*dr/r(1))

!-----montagem da matriz de temperatura para fase sólida-----
do loc=mesh-n,mesh,1
  a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
  b(loc)=1+2*rs(n,p)
  c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
  d(loc)=T(loc,n)
end do

a(mesh-n)=0
b(mesh-n)=1+3*rs(n,p)-rs(n,p)*dr/(2*r(mesh-n))
d(mesh-n)=T(mesh-n,n)+2*rs(n,p)*TMELT-rs(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n)
b(mesh)=1+3*rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh))
c(mesh)=0
d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+rs(n,p)*dr*T0/r(mesh)

!-----cálculo da matriz por tmda-----
do i=mesh-n+1,mesh,1
  q=a(i)/b(i-1)
  b(i)=b(i)-c(i-1)*q
  d(i)=d(i)-d(i-1)*q
end do
!----Backsubstitution----
do i=mesh,mesh-n,-1
  q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
  T(i,n+1)=q
end do
end if

!-----N=MESH-1, bloqueio total do tubo, ausência de fase líquida-----
n=mesh-1
dt_energy(n,0)=dt(n-1)
dt_mass(n,0)=dt(n-1)
!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE ENERGIA-----
do p=0,MAXIT,1
  !-----montagem da matriz de temperatura para fase sólida-----
  rs(n,p)=alpha_s*dt_energy(n,p)/(dr*dr)
  do loc=mesh-n,mesh,1
    a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
    b(loc)=1+2*rs(n,p)
    c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
    d(loc)=T(loc,n)
  end do

  a(mesh-n)=0
  b(mesh-n)=1+rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh-n))
  d(mesh-n)=T(mesh-n,n)
  b(mesh)=1+3*rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh))
  c(mesh)=0
  d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+rs(n,p)*dr*T0/r(mesh)

  !-----cálculo da matriz por tmda-----

```

```

do i=mesh-n+1,mesh,1
  q=a(i)/b(i-1)
  b(i)=b(i)-c(i-1)*q
  d(i)=d(i)-d(i-1)*q
end do
!----Backsubstitution----
do i=mesh,mesh-n,-1
  q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
  T(i,n+1)=q
end do

!----cálculo do novo deltat, iteração nova p=p+1
dt_energy(n,p+1)=cte2/(TMELT-T(mesh-n,n+1))
!cálculo do erro relativo
erro=ABS((dt_energy(n,p+1)-dt_energy(n,p))/dt_energy(n,p))

if (erro>erromax) then
  go to 130          !aumenta o número da iteração
else
  go to 140
130 end if
end do
140 write(*,*) "dt_energy(",n,",",p,",)=",dt_energy(n,p)
dt_energy_r(n)=dt_energy(n,p)

!-----CÁLCULO DO DT PELO BALANÇO DE MASSA-----
!-----Cálculo da iteração do dt_mass
dt_mass(n,p+1)=2*(1.-poro)*ro_s*dr/(M_s*n_mass(n)*(hyd_number+1))
!Calculado no n anterior
write(*,*) "dt_mass(",n,",",p,",)=",dt_mass(n,p)
dt_mass_r(n)=dt_mass(n,p)

if(dt_energy_r(n)>dt_mass_r(n)) then          !se o dt de energia for maior que
o de massa, há gás o suficiente para formar hidrato, mas só na qtd
disponível de energia. caso contrário, só se formará a fração de gás
disponível.
  write(*,*) "====N=",n+1,"===="
  dt(n)=dt_energy_r(n)
  write(*,*) "B. ENERGIA - dt(",n,")=",dt(n)
  tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
  z(n+1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(n+1)
  write(*,*) "n_mass(",n,")=",n_mass(n)," mols/m2.s"
else
  write(*,*) "====N=",n+1,"===="
  dt(n)=dt_mass_r(n)
  write(*,*) "B. MASSA - dt(",n,")=",dt(n)
  tn(n+1)=tn(n)+dt(n)
  write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
  z(n+1)=(n+1)*dr
  write(*,*) "s(t)=",z(n+1)
  write(*,*) "n_mass(",n,")=",n_mass(n)," mols/m2.s"

!Recalcular o perfil de temperatura
rs(n,p)=dt(n)*alpha_s/(dr*dr)
!----montagem da matriz de temperatura para fase sólida-----
do loc=mesh-n,mesh,1
  a(loc)=-rs(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
  b(loc)=1+2*rs(n,p)

```

```

        c(loc)=-rs(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
        d(loc)=T(loc,n)
    end do

    a(mesh-n)=0
    b(mesh-n)=1+rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh-n))
    d(mesh-n)=T(mesh-n,n)
    b(mesh)=1+3*rs(n,p)+rs(n,p)*dr/(2*r(mesh))
    c(mesh)=0
    d(mesh)=T(mesh,n)+2*rs(n,p)*T0+rs(n,p)*dr*T0/r(mesh)

    !-----cálculo da matriz por tmda-----
    do i=mesh-n+1,mesh,1
        q=a(i)/b(i-1)
        b(i)=b(i)-c(i-1)*q
        d(i)=d(i)-d(i-1)*q
    end do
    !---Backsubstitution---
    do i=mesh,mesh-n,-1
        q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
        T(i,n+1)=q
    end do
end if

!-----Exportar o crescimento da frente de hidrato, gerando um arquivo
diferente para cada tempo-----
open(1,file="s(t)_versus_t_CO2_poro90.txt")

write(1,*) 'variables = "t", "z"'
do n=0,mesh,1
    if(dt_energy_r(n)>dt_mass_r(n)) then
        write(1,*) tn(n),n*dr,"ENERGY"      !Crescimento limitado pelo calor
    else
        write(1,*) tn(n),n*dr,"MASS"       !Crescimento limitado pela massa
    end if
end do
close(1)
!-----Perfil de Temperatura no instante n-----
open(2,file="Perfil de temperatura e de concentracao_n_CO2_poro90.txt")

write(2,*) 'variables = "z", "T", "Cg"'
do n=1,mesh-1,1
    write(2,*) "-----n=",n,"-----"
    do i=1,mesh,1
        write(2,*) r(i),T(mesh-i+1,n),Cg(mesh-i+1,n)
    end do
end do
close(2)
!-----Quantidade de gás consumido-----
open(3,file="Gas_Consumido_CO2_poro90.txt")

write(3,*) 'variables = "t(n)", "n_mass"'
do n=0,mesh,1
    write(3,*) tn(n),n_mass(n)
end do
close(3)

read(*,*)
end

```

APÊNDICE E – PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO DE DISSOCIAÇÃO DE HONG ET AL. (2006)

Perfil de temperaturas da fase aquosa

$$\begin{bmatrix}
 1 + 3r_i - \frac{r_i \Delta r}{2r_{mesh-N}} & -r_i \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N}} \right) & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\
 -r_i \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+1}} \right) & 1 + 2r_i & -r_i \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+1}} \right) & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\
 0 & -r_i \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+2}} \right) & 1 + 2r_i & -r_i \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-N+2}} \right) & 0 & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\
 \vdots & \ddots & 0 & -r_i \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-2}} \right) & 1 + 2r_i & -r_i \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-2}} \right) & 0 \\
 \vdots & \ddots & \ddots & 0 & -r_i \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh-1}} \right) & 1 + 2r_i & -r_i \left(1 + \frac{\Delta r}{2r_{mesh-1}} \right) \\
 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -r_i \left(1 - \frac{\Delta r}{2r_{mesh}} \right) & 1 + 3r_i + \frac{r_i \Delta r}{2r_{mesh}}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 T_{mesh-N}^{N+1} \\
 T_{mesh-N+1}^{N+1} \\
 T_{mesh-N+2}^{N+1} \\
 \vdots \\
 T_{mesh-2}^{N+1} \\
 T_{mesh-1}^{N+1} \\
 T_{mesh}^{N+1}
 \end{bmatrix}
 \stackrel{(p)}{=}
 \begin{bmatrix}
 T_{mesh-N}^N + 2r_i T_i - \frac{r_i \Delta r}{r_{mesh-N}} T_i \\
 T_{mesh-N+1}^N \\
 T_{mesh-N+2}^N \\
 \vdots \\
 T_{mesh-2}^N \\
 T_{mesh-1}^N \\
 T_{mesh}^N + 2r_i T_0 + \frac{r_i \Delta r}{r_{mesh}} T_0
 \end{bmatrix}$$

APÊNDICE F – CÓDIGO FORTRAN PARA O MODELO DE DISSOCIAÇÃO DE HONG ET AL. (2006)

ABA <variables>

```

module variables

implicit none

integer, parameter :: MAXIT=100
integer, parameter :: mesh=100
real, parameter :: erromax=0.0002
real, parameter :: Di=107.5E-3 !Diâmetro;70e-3 ou Ri=107.5E-3 para c2h6.
real, parameter :: Ri=Di/2.
real, parameter :: poro=0.76 !porosidade
real, parameter :: dr=Ri/mesh !dr de cada volume de malha

!-----PROPRIEDADES CH4-----!
!real, parameter :: TMELT=276.68 ![K]
!real, parameter :: T0=277.15 ![K]
!real, parameter :: ro_s=914 ![kg/m³]
!real, parameter :: ro_l=1000 ![kg/m³]
!real, parameter :: cp_l=4206 ![J/kg.K]
!real, parameter :: k_l=0.55 ![W/m.K]
!real, parameter :: alpha_l=k_l/(ro_l*cp_l)
!real, parameter :: L=437.1E3 ![J/kg]

!-----PROPRIEDADES C2H6-----!
real, parameter :: TMELT=2.6 ![C]
real, parameter :: T0=4 ![C]
real, parameter :: ro_s=959 ![kg/m³]
real, parameter :: ro_l=1000 ![kg/m³]
real, parameter :: cp_l=4206 ![J/kg.K]
real, parameter :: k_l=0.55 ![W/m.K]
real, parameter :: alpha_l=k_l/(ro_l*cp_l)
real, parameter :: L=427.23E3 ![J/kg]

integer :: i,n,p
integer :: loc
real(8) :: erro,q
real(8), dimension(0:mesh) :: tn
real(8), dimension(mesh) :: r,z
real(8), dimension(mesh) :: a,b,c,d
real(8), dimension(0:mesh,0:MAXIT+1) :: deltat,rl
real(8), dimension(0:mesh,0:mesh) :: T

real, parameter :: cte=(1.-poro)*ro_s*L/k_l
real, parameter :: cte2=cte*dr*dr

end module variables

```

ABA <main>

```

!Validação do problema do Hong (2005) - Dissociação completa
use variables

implicit none

!-----DECLARAÇÃO DE VARIÁVEIS-----
n=0      !inicializando a contagem no tempo de cada incremento de tempo
p=0      !inicializando a iteração
i=1      !inicialização da posição

!-----DEFINIÇÃO DO TAMANHO DA MALHA-----
write(*,*) "O dr eh igual a ",dr

!-----POSIÇÃO DE CADA NÓ DO VOLUME DE CONTROLE-----
do i=1,mesh,1
  r(i)=((2*i-1)/2.)*dr
end do

!-----DELTA INICIAL, TEMP INICIAL e AFINS-----
do i=1,mesh,1
  T(i,0)=TMELT !todos os pontos i no tempo inicial n=0, são iguais a
               temperatura de dissociação
end do

!-----PRIMEIRO CRESCIMENTO, n=1, VALORES ESTIMADOS INICIAIS
SEGUIDO DAS ITERAÇÕES PARA O MESMO TEMPO-----
n=0
tn(0)=0
deltat(0,0)=2*cte2/(T0-TMELT)

write(*,*) "deltat(0,0) eh igual a : ",deltat(0,0)

do p=0,MAXIT,1
  rl(n,p)=alpha_1*deltat(n,p)/(dr*dr)
  T(mesh,n+1)=(T(mesh,n)+2*rl(n,p)*(T0+TMELT)+(rl(n,p)*dr/r(mesh))*(T0-
  TMELT))/(1+4*rl(n,p))
  !----cálculo do novo deltat, iteração nova p=p+1
  deltat(n,p+1)=cte2/(T(mesh,n+1)-TMELT)
  erro=ABS((deltat(n,p+1)-deltat(n,p))/deltat(n,p)) !cálculo do erro relativo
  if (erro>erromax) then
    go to 10 !aumenta o número da iteração
  else
    write(*,*) "----- n=",n+1," -----"
    write(*,*) "S(t)=",(n+1)*dr
    write(*,*) "deltat(",n,",",p,")=",deltat(n,p)
    write(*,*) "Foi necessario ",p," iteracoes"
    write(*,*) "T(mesh,1)=",T(mesh,1)
    tn(n+1)=tn(n)+deltat(n,p) !cálculo do tempo total atual
    write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
    go to 20
  10 end if
end do
20 write(*,*)
!-----PRÓXIMOS PASSOS PARA N>1-----
do n=1,mesh-1,1
  deltat(n,0)=deltat(n-1,p)

```

```

do p=0,MAXIT,1
  r1(n,p)=alpha_1*deltat(n,p)/(dr*dr)
  !-----Montagem da matriz para FASE LÍQUIDA-----
  do loc=mesh-n,mesh,1
    a(loc)=-r1(n,p)*(1-(dr/(2*r(loc))))
    b(loc)=1+2*r1(n,p)
    c(loc)=-r1(n,p)*(1+(dr/(2*r(loc))))
    d(loc)=T(loc,n)
  end do
  a(mesh-n)=0
  b(mesh-n)=1+3*r1(n,p)-((r1(n,p)*dr)/(2*r(mesh-n)))
  d(mesh-n)=TMELT+2*r1(n,p)*TMELT-(r1(n,p)*dr*TMELT/r(mesh-n))
  b(mesh)=1+3*r1(n,p)+(r1(n,p)*dr/(2*r(mesh)))
  c(mesh)=0
  d(mesh)=T(mesh,n)+2*r1(n,p)*T0+((r1(n,p)*dr)/r(mesh))*T0

  !-----cálculo da matriz por tmda-----
  do i=mesh-n+1,mesh,1
    q=a(i)/b(i-1)
    b(i)=b(i)-c(i-1)*q
    d(i)=d(i)-d(i-1)*q
  end do
  !---Backsubstitution---
  do i=mesh,mesh-n,-1
    q=(d(i)-c(i)*q)/b(i)
    T(i,n+1)=q
  end do

  !----cálculo do novo deltat, iteração nova p=p+1
  deltat(n,p+1)=cte2/(T(mesh-n,n+1)-TMELT)
  write(*,*) "T(mesh-n,n+1)=",T(mesh-n,n+1)
  write(*,*) "deltat(n,p+1)=",deltat(n,p+1)
  erro=ABS((deltat(n,p+1)-deltat(n,p))/deltat(n,p)) !erro relativo

  if (erro>erromax) then
    go to 30 !aumenta o número da iteração
  else
    write(*,*) "----- n=",n+1," -----"
    write(*,*) "S(t)=", (n+1)*dr
    write(*,*) "deltat(",n,",",p,")=",deltat(n,p)
    write(*,*) "Foi necessario ",p," iteracoes"
    tn(n+1)=tn(n)+deltat(n,p) !cálculo do tempo total atual
    write(*,*) "tn(",n+1,")=",tn(n+1)
    go to 40
  30 end if
end do
40 end do

write(*,*) "tn(50)",tn(50)

!-----Exportar resultados-----
!-----Taxa de crescimento do hidrato-----
open(1,file="s(t)_versus_t_cilindrica_pontoll_mesh200.dat")
do n=0,mesh,1
  write(1,*) tn(n),n*dr
end do
close(1)

read(*,*)
end

```