

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Dissertação Apresentada à
Faculdade de Engenharia Mecânica
Como Requisito Parcial à obtenção do
Título de Mestre em Engenharia de Petróleo

ROSSI

FORMAÇÃO DE HIDRATOS
EM SISTEMAS DE GÁS NATURAL

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida pelo Eng. Luciano Fernando
dos Santos Rossi e aprovada pela Comissão
Julgadora em 14/11/90*

Carlos Alberto Gasparetto
Prof. CARLOS A. GASPARETTO

Autor: Luciano Fernando dos Santos Rossi
Orientador: Carlos Alberto Gasparetto

43/90

novembro de 1990

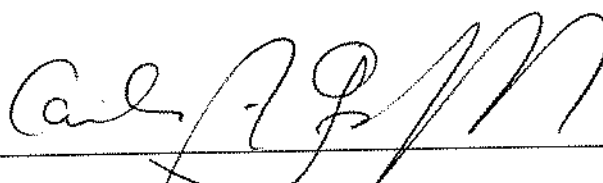
8C/9100759

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

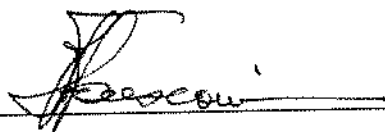
A dissertação "Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural", elaborada por Luciano Fernando dos Santos Rossi e aprovada por todos os membros da Banca Examinadora foi aceita pela Sub-Comissão de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo como requisito parcial a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Petróleo.

Campinas, 14 de Novembro de 1990.

Banca Examinadora



Carlos Alberto Gasparetto, Ph.D.



Artur Zaghini Francesconi, Ph.D.



Maria Angela de Almeida Meirelles Petenate, Ph.D.

Aos
meus pais
Lucy
e
Laércio

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GASPARETTO pela orientação e incentivo.

À UNICAMP pelo assessoramento tecnológico.

À PETROBRÁS pela visão do fomento ao desenvolvimento científico.

Aos Colegas de Mestrado em Engenharia de Petróleo pela amizade e companheirismo.

Sumário

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um algoritmo computacional para prever condições de formação de hidratos. O desenvolvimento baseia-se no modelo proposto por van der Waals e Platteeuw [30]. Esse modelo leva em conta as interações entre as moléculas de água que formam o retículo cristalino e as moléculas de gás. A descrição dessas interações utiliza o potencial esfericamente simétrico de Kihara, juntamente com as contribuições propostas por Parrish e Prausnitz [23], John *et alii* [10] e Jan Munck *et alii* [19]. As relações da termodinâmica clássica auxiliadas pela termodinâmica estatística permitem obter a fração de ocupação do retículo cristalino em função da pressão e temperatura do sistema. A partir dessa relação, são traçados os diagramas de fases que mostram a região de formação de hidratos. Foi considerada também, a adição de inibidores (metanol e etanol) e sua influência sobre a curva de equilíbrio $P \times T$ do sistema.

Abstract

In this work a computational algorithm was developed in order to reproduce conditions of hydrate formation, based on the model proposed by van der Waals and Platteeuw [30]. This model accounts for the interactions between water molecules, which are forming the crystal lattice and gas molecules. Description of such interactions utilizes the spherical symmetry of Kihara potential along with the contributions by Parrish and Prausnitz [23], John *et alii* [10], and Jan Munck *et alii* [19]. From relations of classical and statistical thermodynamics it is possible to obtain a relationship between fraction of crystal lattice occupation of the gaseous mixture and the system's pressure and temperature. From this relationship a phase diagram was produced, showing the region of hydrate formation. The action of inhibitors (methanol and ethanol) and their influence on the $P \times T$ equilibrium diagrams was also considered.

Índice

Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	x
Nomenclatura	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Primeiros Estudos	2
2.2 Aspectos Estruturais dos Hidratos	5
2.3 Desenvolvimento de van der Waals e Platteeuw	9
2.3.1 Hipóteses de van der Waals e Platteeuw	9
2.4 Desenvolvimento de Parrish e Prausnitz	12
3 METODOLOGIA	18
3.1 Descrição da Formação do Sistema de Hidrato	18
3.2 Equacionamento do Problema	19
3.3 Cálculo de Fugacidades	25
3.4 Cálculo das Constantes Adsorptivas de Langmuir	28
4 PROCEDIMENTO NUMÉRICO - ALGORITMO DE CÁLCULO	31
4.1 Mistura Gás - Água	31
4.2 Mistura Gás - Água - Inibidor	35
4.2.1 O Agente Inibidor	35
4.2.2 Equacionamento do sistema com Inibidor	35
4.2.3 Cálculo da fugacidade da água em uma solução com inibidores	35
4.3 Estimativa da quantidade mínima de água capaz de permitir a ocorrência de hidratos	36
4.3.1 Forma da Equação de Soave-Redlich-Kwong	38
4.3.2 Cálculo da Fugacidade de Referência	41
4.4 Solução	42

5	RESULTADOS	43
5.1	Descrição de Sistemas	45
5.2	Condições de Estado sob a Adição de Inibidores	49
5.3	Quantidade Mínima de Água para a Formação de Hidratos	62
5.4	Comentários e Conclusões	64
5.5	Sugestões	65
	Referências Bibliográficas	66
6	APÊNDICES	69
A	O CONCEITO DE POTENCIAL QUÍMICO	69
A.1	Sistemas Abertos	69
A.2	Simplificações	70
B	A EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM	73
C	O MODELO UNIQUAC	75
C.1	Parâmetros Estruturais	75
C.2	O Coeficiente de Atividade	77

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros para o Método de Q^* ref. [10]	14
2.2	Parâmetros empíricos a_o e n ref. [10]	15
2.3	Características de Célula nas Cavidades das Estruturas I e II dos Hidratos ref [10]	15
3.1	Propriedades obtidas através de estudos cristalográficos - segundo Jan Munck <i>et alii</i> [19]	24
3.2	Parâmetros A_{ki} e B_{ki} para o cálculo das Constantes de Langmuir - conforme Jan Munck <i>et alii</i> [19]	30
4.1	Coeficientes de Interação Binária K_{H_2O-i} ref. [19]	40
4.2	Parâmetros para o Cálculo da Fugacidade de Referência - ref. [19]	41
5.1	Conteúdo de água experimental e calculado por este estudo	63
5.2	Conteúdo de água calculado por este estudo comparado ao valor experi- mental e ao da ref.[19]	63
C.1	Parâmetros para o Método UNIQUAC - ref.[26]	78

Lista de Figuras

2.1	Estrutura Cristalina de um Composto de Inclusão formado pela substância Hidroquinona e átomos de Argônio - Conforme ref. [30]	4
2.2	Hidrato de Estrutura I - Célula Unitária - ref.[30]	6
2.3	Hidrato de Estrutura II - Célula Unitária - ref.[31]	8
3.1	Formação do Sistema	18
4.1	Fluxo de Informações	34
5.1	Diagrama de Fases para Sistemas de Hidrato	44
5.2	Condições de Estado - Gás Metano	46
5.3	Condições de Estado - Mistura Gasosa de 7 Componentes	47
5.4	Condições de Estado - Gás do Mar do Norte	48
5.5	Condições de Estado - Gás Metano - Inibidor - Metanol	50
5.6	Condições de Estado - Gás Metano - Inibidor - Etanodiol 1,2	51
5.7	Condições de Estado - Gás do Mar do Norte - Inibidor - Metanol	52
5.8	Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (I)	54
5.9	Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (II)	55
5.10	Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (III)	56
5.11	Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (IV)	57
5.12	Condições de Estado - Plataforma de Garoupa (PGP-1)	59
5.13	Condições de Estado - Plataforma de Namorado I (PNA-A1)	60
5.14	Condições de Estado - Campo de Araçás (RPBA)	61
A.1	Esquema para Sistemas Abertos	69

Nomenclatura

Letras Romanas:

a	distâncias médias ao centro das cavidades	$1 \times 10^{-10} m$
	raio do núcleo molecular	$1 \times 10^{-10} m$
	diâmetro molecular de Kihara para um gás	$1 \times 10^{-10} m$
	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	$J.m^3.mol^{-2}$
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	$J.m^3.mol^{-2}$
	parâmetro de interação binária UNIQUAC	K
$\hat{a}_i$	atividade do componente i	-
a_i	parâmetro para relação de Peng-Robinson	-
	parâmetro para relação de Soave-Redlich-Kwong	-
a_c	parâmetro da relação de Peng-Robinson	$J.m^3.mol^{-2}$
	parâmetro da relação de Soave-Redlich-Kwong	$J.m^3.mol^{-2}$
a_o	constante de correlação na eq.(2.14)	-
A	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
	parâmetro para o cálculo das constantes de Langmuir	$K.Pa^{-1}$
A'_i	parâmetro para coeficientes de fugacidade	-
b	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	$m^3.mol^{-1}$
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	$m^3.mol^{-1}$
b_i	parâmetro da Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
B	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Peng-Robinson	-
	parâmetro para a forma cúbica em Z da Equação de Soave-Redlich-Kwong	-
	parâmetro para o cálculo das constantes de Langmuir	K
B'_i	parâmetro para coeficientes de fugacidade	-

C	Constante de Langmuir	Pa^{-1}
C^*	Correção para a Constante de Langmuir	Pa^{-1}
C_p	Capacidade calorífica à pressão constante	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
ct_1	fator de conversão de unidades para pressão	
D	Parâmetro para o cálculo das constantes de Langmuir na eq.(2.19)	K^2
f	fugacidade	Pa
f_w	fugacidade da água	Pa
f_i	fugacidade do componente i	Pa
F	função genérica na eq.(B.3)	-
	função resíduo	-
$\hat{H}$	entalpia específica	$J.Kg^{-1}$
H	entalpia molar	$J.mol^{-1}$
	fase hidrato	-
k	constante de Boltzmann	-
K_1	constante na eq.(4.6)	-
K_2	constante na eq.(4.22)	-
K_{v-s}	constante de equilíbrio sólido-vapor	-
K_{ij}	constante de interação binária	-
K_{H_2O-i}	constante de interação binária água - componente apolar	-
L_1	fase líquida	-
m	parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
m	parâmetro da equação de Soave-Redlich-Kwong	-
M	massa	Kg
$\dot{M}$	massa por unidade de tempo	$Kg.s^{-1}$
n	parâmetro empírico na eq.(2.14)	-
	grau de uma função homogênea	-
nc	número de componentes	-
N	número de moles	mol
P	pressão	Pa
P_{ci}	pressão crítica do componente i	Pa
P_o	pressão de vapor da água	Pa
P_A	termo de atração	Pa
P_R	termo de repulsão	Pa
q_i	área superficial externa do componente i	-
$\dot{Q}$	taxa de calor	$J.s^{-1}$
Q^*	fator de correção para a constante de Langmuir	-
r	posição radial	$1 \times 10^{-10}m$
r_o	posição radial para o potencial de Lennard-Jones mínimo	$1 \times 10^{-10}m$
r_i	número de segmentos por molécula de i	-

R	constante universal dos gases	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
	raio da cavidade na eq.(2.11)	$1 \times 10^{-10} m$
s_1	parâmetro na eq.(4.21)	-
s_2	parâmetro na eq.(4.21)	K
S	entropia	$J.K^{-1}$
$\hat{S}$	entropia específica	$J.Kg^{-1}.K^{-1}$
$\dot{S}$	entropia por unidade de tempo	$J.K^{-1}.s^{-1}$
$\underline{S}$	entropia molar	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
t	tempo	s
T	temperatura	K
T_{ci}	temperatura crítica do componente i	K
T_{ri}	temperatura reduzida do componente i	-
$\bar{T}$	temperatura média	K
u_{ij}	parâmetro de interação binária UNIQUAC	K^{-1}
U	energia interna	J
$\hat{U}$	energia interna específica	$J.Kg^{-1}$
v	velocidade	$m.s^{-1}$
$\underline{v}$	volume molar	$cm^3.mol^{-1}$
V	volume	m^3
V^o	volume molar na eq.(4.20)	$cm^3.mol^{-1}$
$\hat{V}$	volume específico	$m^3.Kg^{-1}$
x_i	fração molar do componente i na fase Líquida	-
	variável na eq.(B.3)	-
x_s	fração molar na fase sólida	-
y_i	fração molar do componente i na fase vapor	-
Y_{ki}	fração de ocupação de uma cavidade i por uma molécula k	-
$\dot{W}$	trabalho	$J.s^{-1}$
$\dot{W}_p$	trabalho devido às forças de pressão	$J.s^{-1}$
$\dot{W}_s$	trabalho de eixo	$J.s^{-1}$
W	potencial de célula	J
Z	número de coordenação das cavidades	-
	parâmetro UNIQUAC	-
	fator de compressibilidade	-

Letras gregas:

α	fase	-
α_i	parâmetro na relação de Peng-Robinson	-
	parâmetro na relação de Soave-Redlich-Kwong	-
β	indica metaestabilidade	-
γ_i	coeficiente de atividade do componente i	-
Γ	função potencial de Kihara	J
δ	parâmetro para o potencial de célula	-
Δ	variação de uma grandeza	-
ϵ	potencial mínimo de Kihara	J
ϵ_o	potencial mínimo de Lennard-Jones 12-6	J
ϵ_m	potencial mínimo de Lennard-Jones 28-7	J
ϵ_g	parâmetro molecular de Kihara	J
θ	coordenada polar	-
θ'	coordenada Euleriana	-
Θ_{ij}	fração de área local	-
μ	potencial químico	J
ν_i	número de cavidades por molécula	-
ρ	posição espacial	$1 \times 10^{-10} m$
ρ_o	posição espacial para o potencial mínimo de Kihara	$1 \times 10^{-10} m$
σ	diâmetro de colisão molecular	$1 \times 10^{-10} m$
σ_g	parâmetro intermolecular de Kihara	$1 \times 10^{-10} m$
ϕ	coordenada polar	-
ϕ'	coordenada Euleriana	-
φ_i	coeficiente de fugacidade do componente i	-
φ	energia potencial por unidade de massa	$J.Kg^{-1}$
ω_i	fator acêntrico de uma molécula i	-
Φ	função potencial	J
Φ_i	fração de volume do componente i	-
Ψ_{ij}	parâmetro UNIQUAC	-

Subscritos:

<i>g</i>	indica componente gasoso	-
<i>ger</i>	indica termo de geração	-
<i>i</i>	indica componente	-
<i>o</i>	indica uma condição de referência	-
<i>w</i>	refere-se à água	-

Sobrescritos:

α	refere-se à fase α	-
β	indica metaestabilidade	-
H	refere-se à fase hidrato	-
(o)	relativo à misturas atérmicas	-
(1)	relativo à misturas não atérmicas	-
C	relativo ao termo combinatorial UNIQUAC	-
R	relativo ao termo residual UNIQUAC	-
$\star$	relativo a estados de referência	-
o	relativo a estados padrões	-

1 INTRODUÇÃO

O problema da formação de hidratos em linhas de transporte de gás natural e em unidades separadoras é conhecido desde há muito tempo.

Hammerschmidt [8], em 1934, pode ser considerado um dos primeiros autores a se preocupar, a nível industrial, com o problema de hidratos formados do gás natural. Desde então, abordagens diversas têm sendo feitas, muitas de caráter preponderantemente empírico.

Pode-se dizer que dentre as abordagens mais conhecidas para o tratamento do problema da predição de formação de hidratos, na indústria do petróleo, estão as de Wilcox *et alii* [35], que em 1941 propuseram um método de predição de formação baseado em constantes de equilíbrio sólido-vapor, semelhantes aos valores K do equilíbrio líquido-vapor; e a de Carson e Katz [3], que através de trabalhos experimentais propuseram constantes de equilíbrio para a formação de hidratos de metano, etano, propano e isobutano.

Tais métodos dão uma aproximação, que é em algumas vezes satisfatória e em outras não, porém, para uma rápida avaliação quando se está acompanhando uma operação no local, pode indicar um caminho para a tomada de decisão quando o problema da formação de hidratos se avizinha.

Um tratamento mais embasado na estrutura molecular dos hidratos e nas ligações químicas que os formam, leva a um grau de compreensão do fenômeno mais preciso do que os métodos de cunho mais empírico, propiciando a criação de rotinas de controle mais eficientes e um procedimento de predição mais confiável.

A partir da melhor compreensão das estruturas formadas pelos hidratos, provenientes dos estudos de difração de raios-x feitos por von Stackelberg e Müller [27] na década de 1950 van der Waals e Platteeuw [30], nessa mesma década, propuseram um modelo para o estudo do equilíbrio dos hidratos gasosos, baseado na termodinâmica estatística e em hipóteses de relações de forças intermoleculares, posteriormente aperfeiçoadas por vários pesquisadores, o que propiciou uma melhoria significativa nas predições das condições de estado para a formação de hidratos.

Neste estudo, há o desenvolvimento de um procedimento computacional, para inferir sobre as condições de estado necessárias à formação de hidratos, baseado nas modificações propostas, no decorrer do tempo, ao modelo original de van der Waals e Platteeuw [30].

Também é analisado o efeito da adição de agentes inibidores de formação de hidratos sobre a curva de equilíbrio do sistema em estudo. Alguns casos de interesse na indústria do petróleo são analisados, quando se faz uso do procedimento desenvolvido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Primeiros Estudos

Para iniciar o estudo dos compostos denominados hidratos, se faz necessário caracterizar a família de compostos na qual aqueles se enquadram. Tal família é a dos compostos de inclusão.

Nos compostos de inclusão, uma substância através de ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) conforma-se de tal maneira a criar uma espécie de retículo cristalino, em princípio instável, que pode vir a envolver uma outra substância capaz de causar a estabilização desse retículo formado.

É importante ressaltar que entre a substância formadora da estrutura e a substância envolvida, existe uma associação sem se verificar um rearranjo eletrônico (uma ligação química comum).

Em seus estudos experimentais com solução saturada de cloro, datados de 1810, Davy [5] obteve (quando trabalhando à pressões atmosféricas e temperaturas abaixo de 9°C) um precipitado amarelo identificado como hidrato de cloro. Pelo fato de sua natureza instável e pela inexistência de aparelhagens adequadas na época, o precipitado não teve suas propriedades estudadas por Davy [5], mas sim por Faraday [7], em seus experimentos datados de 1823.

Hidratos de outros compostos foram obtidos de modo similar ao de cloro, como os de brometo de metila, dióxido de enxofre, e gás sulfídrico.

Em seus trabalhos experimentais datados de 1878, Cailletet obteve um composto instável, semelhante a flocos de neve, ao misturar acetileno líquido com água. Isto, segundo Larson [13], valeu a Cailletet o crédito da descoberta da obtenção de hidratos a altas pressões.

Em 1882, Wroblewski [36] relatou a preparação de hidratos de gás carbônico e determinou sua composição de forma indireta. Coube a Le Chatelier [14], em 1884, o desenvolvimento de um método direto com base termodinâmica.

Os hidratos de hidrocarbonetos começaram a ser estudados através dos trabalhos experimentais de Villard [32], em 1888, que apresentou as condições de equilíbrio para a formação dos hidratos de metano, etano, etileno e acetileno.

Durante o final do século XIX e início do nosso século, a introdução de novos conceitos termodinâmicos (a introdução da fugacidade, propriedade particularmente importante no tratamento de misturas e equilíbrio, que essencialmente representa uma pseudo-pressão. Quando se substitui a variável pressão pela fugacidade, podem ser usadas para os gases reais, as mesmas equações normalmente utilizadas para os gases perfeitos.) permitiu uma melhor abordagem do fenômeno da formação de hidratos e uma melhor

compreensão dos resultados experimentais até então obtidos.

Nos anos 30 deste século, o desenvolvimento da indústria do gás natural trás ao cenário científico e tecnológico o problema da formação de hidratos em linhas de transporte de gás e novas pesquisas são iniciadas.

Hammerschmidt [8], em 1934, observou que os problemas causados nas linhas de transporte de gás natural eram devido, ao contrário do que até então se supunha (a idéia do congelamento da água contida no gás), à formação de hidratos gasosos. Em seu trabalho, Hammerschmidt [8] relatou que a formação de hidratos em linhas de transporte de gás natural dependia, em primeiro lugar, da temperatura, pressão e composição da mistura vapor de água - gás. Segundo Hammerschmidt [8], o processo de formação de hidratos poderia ainda ser acelerado através de:

- Velocidades altas do escoamento de gás;
- Pulsações de pressão (variações de pressão durante o escoamento de gás);
- Ou ainda, pela introdução de pequenos cristais de hidrato no sistema.

Em 1941, Wilcox *et alii* [35], propuseram correlações para a predição da formação de hidratos de misturas gasosas, através de constantes de equilíbrio sólido - vapor K_{v-s} .

Essa constante de equilíbrio é definida para um componente, como a razão entre sua fração molar na fase vapor (y), livre de água e sua fração molar na fase sólida, livre de água (x_s):

$$K_{vs} = \frac{y}{x_s} \quad (2.1)$$

Em 1942, Carson e Katz [3] obtiveram através de resultados empíricos, constantes de equilíbrio para hidratos de metano, etano, propano e iso-butano.

Ainda na década de 1940, Palin e Powell estudaram a substância hidroquinona (cujo papel é semelhante ao da água na formação de um retículo cristalino capaz de ocluir uma outra substância para a estabilização da estrutura formada) com vários gases e líquidos voláteis.

Palin e Powell concluíram que a estrutura formada pela hidroquinona era constituída por duas redes tridimensionais que se interpenetravam, e grosseiramente se assemelhavam à cavidades esféricas, existindo uma relação de três moléculas de hidroquinona para cada cavidade formada. Em estando todas as cavidades da estrutura vazias, diz-se de uma modificação (β) metaestável. Situação esta, que é considerada apenas hipoteticamente. Ocorrendo ocupação das cavidades por uma fração de uma outra substância, a estrutura reticular, numa determinada faixa de pressões e temperaturas poderá vir a tornar-se termodinamicamente estável.

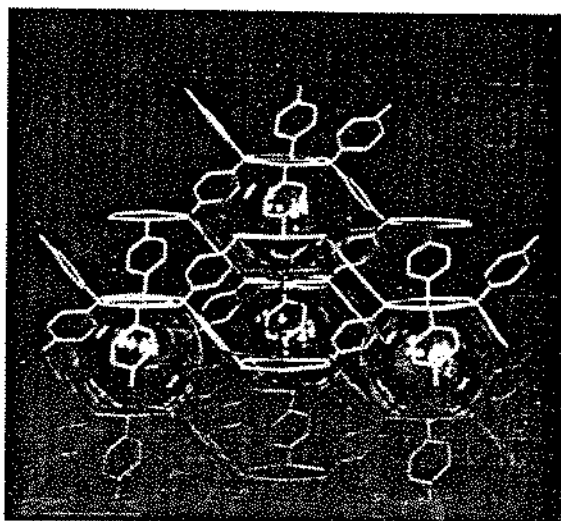


Figura 2.1: Estrutura Cristalina de um Composto de Inclusão formado pela substância Hidroquinona e átomos de Argônio - Conforme ref. [30]

A Fig. 2.1, mostra a substância hidroquinona associada a átomos de argônio.

O pesquisador soviético Nikitin [21], em 1952, foi um dos primeiros a levantar a hipótese mais tarde comprovada pelos trabalhos experimentais de von Stackelberg e Müller [27] de que os mecanismos de ligação presentes nos hidratos gasosos, seriam da mesma natureza que os existentes nos compostos de hidroquinona.

Os trabalhos de von Stackelberg e Müller [27], no final da década de 1940 e início da década de 1950, estudando padrões de difração de raios-x de vários hidratos, foram elucidativos para o entendimento dos mecanismos responsáveis pela formação dos hidratos gasosos.

Claussen [4], em 1951, ajudou a formular hipóteses estruturais adequadas aos padrões de von Stackelberg e Müller [27]. Ainda nesse período, Pauling e Marsh [22] determinaram a estrutura cristalina do hidrato de cloro.

Segundo Pauling e Marsh [22], todos os hidratos gasosos cristalizam-se em uma de duas estruturas cúbicas (doravante denominadas estruturas I e II), nas quais as moléculas hidratadas estão situadas em cavidades formadas por uma rede de moléculas de água mantidas juntas por ligações de hidrogênio, e sendo o número e o tamanho dessas cavidades, diferente de estrutura para estrutura e estando as moléculas de água tetraedricamente coordenadas como no gelo comum.

2.2 Aspectos Estruturais dos Hidratos

Consideremos uma célula unitária de uma das estruturas, por exemplo da estrutura I (ver Fig.2.2). Essa célula, é constituída por 46 moléculas de água as quais englobam dois tipos de cavidades. As cavidades menores estão situadas nos vértices e no centro da célula unitária. Essas cavidades menores são formadas, cada uma, por um rearranjo pentagonal dodecaédrico de 20 moléculas de água. As 6 moléculas de água restantes na célula formam pontes entre esses dodecaedros, de tal forma que um segundo tipo de cavidade é formado (as cavidades maiores). O segundo tipo de cavidade formado é tetradecaédrico, tendo duas faces hexagonais opostas e doze faces pentagonais.

Segundo von Stackelberg e Müller [27], estudos a respeito dos hidratos gasosos de estrutura I, mostraram características interessantes tais como:

- Célula unitária com 46 moléculas de água;
- Número de cavidades pequenas = 2;
- Número de cavidades grandes = 6;
- Número de coordenação das cavidades pequenas (Z_1) = 20;
- Número de coordenação das cavidades grandes (Z_2) = 24;
- Distâncias médias ao centro das cavidades pequenas (a_1) = 3,95 Å;
- Distâncias médias ao centro das cavidades grandes (a_2) = 4,30 Å .

Os números de coordenação (Z_1 e Z_2) das cavidades, representam fisicamente o número de moléculas de água (sendo assim, o número de átomos de oxigênio) que circundam um determinado tipo de cavidade do retículo cristalino. As distâncias médias ao centro das cavidades (a_1 e a_2) representam as distâncias médias dos átomos de oxigênio ao centro das unidades celulares.

As moléculas dos gases associados a esses hidratos de estrutura I, são relativamente pequenas e ocupam em geral, ambos os tipos de cavidades.

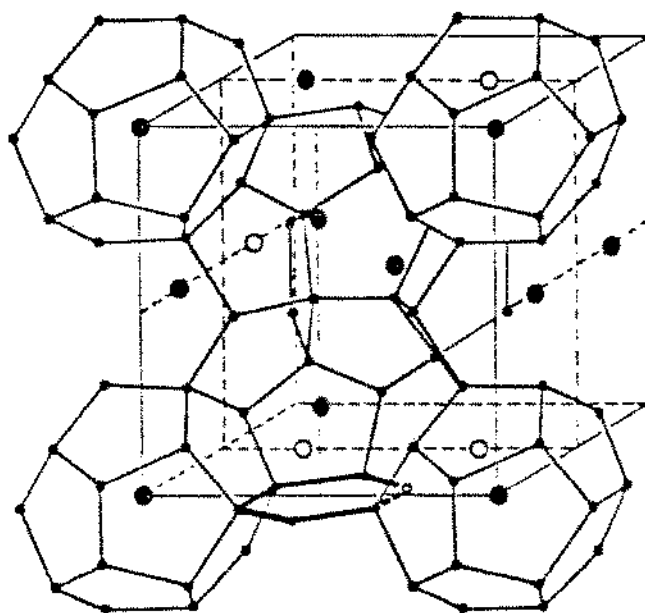


Figura 2.2: Hidrato de Estrutura I - Célula Unitária - ref.[30]

Para os hidratos da estrutura II, características interessantes advindas de estudos de difração de raios-x são:

- Célula unitária com 136 moléculas de água;
- Número de cavidades pequenas = 16;
- Número de cavidades grandes = 8;
- Número de coordenação das cavidades pequenas (Z_1) = 20;
- Número de coordenação das cavidades grandes (Z_2) = 28;
- Distâncias médias ao centro das cavidades pequenas (a_1) = 3,91 Å;
- Distâncias médias ao centro das cavidades grandes (a_2) = 4,73 Å .

As cavidades pequenas da estrutura II são dodecaedros pentagonais distorcidos (as distâncias dos átomos de oxigênio ao centro das cavidades variam entre 3,77Å e 3,95Å); seu diâmetro livre médio é algo em torno de 5,0Å (ver Fig.2.3).

As cavidades grandes dessa estrutura são quase esféricas; os átomos de oxigênio situam-se nos vértices do hexadecaedro e seu diâmetro livre esta em torno de 6,7Å.

Segundo van der Waals e Platteeuw [30], deve-se salientar que as forças de ligação entre as moléculas do retículo cristalino devem ser parecidas às forças intermoleculares existentes nos líquidos, sendo pertinente supor um composto de inclusão como uma solução sólida de um segundo componente no retículo cristalino. De acordo com esses pesquisadores, embora seja difícil predizer com segurança quais moléculas poderão vir a ser "capturadas" por um dado retículo cristalino, os princípios gerais são bem entendidos.

Todas as moléculas capazes de penetrar nas cavidades da estrutura poderão vir à estabilizar o retículo desde que não mostrem uma interação química com o retículo cristalino "hospedeiro".

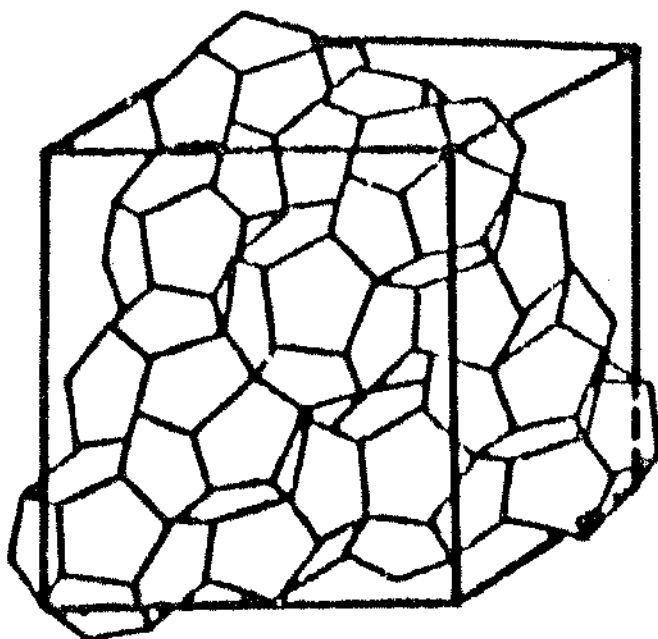


Figura 2.3: Hidrato de Estrutura II - Célula Unitária - ref.[31]

2.3 Desenvolvimento de van der Waals e Platteeuw

Em 1959, van der Waals e Platteeuw [30] desenvolveram um modelo relativamente simples, baseado na adsorção gasosa de Langmuir para representar as propriedades termodinâmicas dos compostos de inclusão. Em seu tratamento, van der Waals e Platteeuw [30] fizeram as seguintes considerações pertinentes:

- Consideraram um cristal de um composto de inclusão sendo constituído de uma substância Q formadora da estrutura (no caso dos hidratos gasosos Q seria a água) e um número de compostos “encapsulados” (solutos) $A, B, \dots, M$.
- Consideraram a substância Q tendo duas formas: uma modificação estável que sob certas condições pode ser cristalina (α) ou líquida (L), e uma modificação meta-estável (β) incluindo $1, \dots, n$ tipos diferentes de cavidades que atuam como retículos cristalinos “hospedeiros” nos compostos de inclusão.
- O número de cavidades do tipo i por molécula de Q é denotado por ν_i . Para os hidratos gasosos de estrutura I, $\nu_1 = 1/23$ e $\nu_2 = 3/23$ e para os hidratos de estrutura II, $\nu_1 = 2/17$ e $\nu_2 = 1/17$.

2.3.1 Hipóteses de van der Waals e Platteeuw

Para o desenvolvimento de seu modelo, van der Waals e Platteeuw [30] fizeram algumas hipóteses acerca das relações de força existentes na estrutura dos compostos de inclusão. Tais hipóteses estão colocadas a seguir:

1. A contribuição das moléculas Q para a energia livre do retículo não depende do modo de ocupação das cavidades. Isto exclui, segundo van der Waals e Platteeuw [30], todas as moléculas de dimensões tais a causarem distorções nas cavidades.
 2. As moléculas “presas” estão localizadas em cavidades, sendo que em uma cavidade nunca pode haver mais do que uma molécula de soluto.
 3. As interações mútuas das moléculas de soluto são desprezadas, isto é, a função de partição para o movimento de uma molécula de soluto em sua cavidade, não depende do número e tipo de moléculas de soluto presentes.
 4. Os métodos da estatística clássica se aplicam.
- A hipótese 1 implica em que o espectro do retículo cristalino “hospedeiro” não é afetado pela presença das moléculas de soluto. Naquela época, pouco se conhecia sobre isso, mas van der Waals e Platteeuw [30] supuseram que uma vez que o

retículo cristalino "hospedeiro" é uma estrutura comumente rígida, mantida por ligações de hidrogênio, seria plausível de se esperar pouca influência das moléculas de soluto (fracamente ligadas) sobre os modos vibracional e eletrônico das moléculas de solvente.

- Quanto à hipótese 2, van der Waals e Platteeuw [30] acreditavam que embora para os compostos de inclusão até então estudados a hipótese parecia ser correta, poderia conceitualmente não se verificar em um composto com grandes cavidades e comparativamente pequenas moléculas de soluto.
- Na análise da hipótese 3, van der Waals e Platteeuw [30] consideraram que embora ela pudesse nunca vir a ser estritamente verdadeira, os cálculos numéricos e evidências experimentais mostraram que a contribuição da interação soluto - soluto para a energia configuracional é, na maior parte das vezes, uma parcela mínima da energia de ligação das moléculas de soluto em sua célula.

Segundo van der Waals e Platteeuw [30], análises de difração de raios-x em hidratos gasosos revelaram que todas as cavidades são aproximadamente esféricas tendo suas paredes constituídas por um grande número de átomos. Seria admissível, desta forma, supor que o campo de forças que atua sobre uma molécula gasosa em sua cavidade fosse aproximadamente simétrico e adicionar duas outras hipóteses àquelas já formuladas.

- As moléculas de soluto têm rotação livre em suas cavidades.
- A energia potencial de uma molécula de soluto quando afastada do centro de sua cavidade, de uma distância r , é descrita pelo potencial esfericamente simétrico $W(r)$ proposto por Lennard - Jones.

Em 1963, McKoy e Sinanoğlu [15] analisaram em seu trabalho o modelo proposto por van der Waals e Platteeuw [30] para avaliar propriedades termodinâmicas dos hidratos gasosos. Como exposto acima, o modelo de van der Waals e Platteeuw [30] fez uso dos potenciais de Lennard - Jones para descrever os campos de força dentro das cavidades (o potencial Lennard-Jones 12-6).

$$\Phi(r) = \epsilon_o \left[\left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

Esta expressão de dois parâmetros, com ϵ_o sendo o potencial mínimo e r_o sua posição radial nesse potencial, não depende da forma e do tamanho das moléculas interagindo.

O modelo fazendo uso do potencial 12-6 de Lennard - Jones mostrou um razoável desempenho no cálculo de pressões de dissociação para gases monoatômicos e

moléculas aproximadamente esféricas (p.ex. CH_4), porém, mostrou-se não muito adequado quando aplicado à moléculas não esféricas (p.ex. CO_2 , C_2H_6). van der Waals e Platteeuw [30] viam como possíveis causas para a pouca concordância entre os valores de pressão de dissociação calculados pelo modelo e os observados, as seguintes considerações:

- Um impedimento na rotação das moléculas não esféricas em suas cavidades;
- Inadequação da aproximação do campo central, na descrição das interações entre as moléculas do retículo cristalino e do soluto dentro das cavidades.

Em seu trabalho, McKoy e Sinanoğlu [15] tentaram elucidar as prováveis causas da não adequação do modelo de van der Waals e Platteeuw [30] para moléculas não esféricas. McKoy e Sinanoğlu [15] investigaram três possíveis razões:

- A não independência do potencial químico do retículo cristalino, sobre o modo de ocupação das cavidades pelo soluto;
- A forma e tamanho das moléculas “aprisionadas” não pode ser desprezada na avaliação do potencial global das cavidades;
- A possibilidade de haver impedimento de rotações das moléculas dentro das cavidades.

McKoy e Sinanoğlu [15], concluíram de seu estudo, os seguintes pontos:

- A inadequação do modelo de van der Waals e Platteeuw [30] para moléculas não esféricas, seria motivada particularmente devido ao desprezo dos efeitos de forma e tamanho das moléculas na determinação dos campos de força dentro das cavidades;
- Com um elevado grau de precisão, o potencial químico do retículo cristalino não depende do modo de ocupação das cavidades pelo soluto;
- Quanto à avaliação das pressões de dissociação, McKoy e Sinanoğlu [15] concluíram que o potencial de Lennard - Jones (LJ 12-6), permite resultados satisfatórios para hidratos de gases monoatômicos e CH_4 ; Para moléculas de forma não esférica, como N_2 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , N_2O , CO_2 , o potencial de Kihara, (expressão 2.3) é mais adequado e prediz resultados razoáveis para pressões de dissociação de hidratos;

$$\Phi(\rho) = \epsilon \left[\left(\frac{\rho_m}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_m}{\rho} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

onde ϵ é o potencial mínimo e ρ_m sua posição espacial nesse potencial.

- Quanto ao potencial de Lennard - Jones (LJ 28-7), abaixo,

$$\Phi(r) = \frac{\epsilon_m}{3 \left[\left(\frac{r_a}{r} \right)^{28} - 4 \left(\frac{r_a}{r} \right)^7 \right]} \quad (2.4)$$

foi o que apresentou os resultados menos razoáveis.

Em 1972, Parrish e Prausnitz [23] estudaram a predição das pressões de dissociação de vários hidratos gasosos através de um procedimento computacional desenvolvido por eles com base nas premissas colocadas pelo tratamento termodinâmico estatístico dado por van der Waals e Platteeuw [30] associado à melhor compreensão das interações moleculares nas cavidades, fornecida pelos trabalhos de McKoy e Sinanoğlu [15]

2.4 Desenvolvimento de Parrish e Prausnitz

A diferença entre o potencial químico da água no retículo cristalino desocupado (hipoteticamente) μ_w^β e o potencial químico da água na estrutura ocupada do hidrato μ_w^H é dada por:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^H = -RT \sum_m \nu_m \ln(1 - \sum_j Y_{mj}) \quad (2.5)$$

Como definido anteriormente, ν_m representa o número de cavidades do tipo m por molécula de água no retículo cristalino. A fração de ocupação das cavidades do tipo m por um componente gasoso l é:

$$Y_{ml} = \frac{C_{ml}f_l}{(1 + \sum_j C_{mj}f_j)} \quad (2.6)$$

Onde C_{ml} é a denominada constante adsortiva de Langmuir e f_l a fugacidade do componente gasoso l , relacionada à sua fração molar (y_l) e à pressão total P , por:

$$f_l = \varphi_l y_l P \quad (2.7)$$

Sendo φ_l o coeficiente de fugacidade da espécie gasosa l .

C_{ml} é uma função da temperatura e reflete as interações entre as moléculas de água formadoras das cavidades e as moléculas de gás estabilizadoras das cavidades.

Em seu trabalho, Parrish e Prausnitz [23] consideraram o potencial de Kihara com núcleo esférico, para o cálculo do potencial de célula:

$$\Gamma(r) = \infty, r \leq 2a \quad (2.8)$$

$$\Gamma(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-a} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Onde ϵ é um parâmetro energético característico de cada espécie, a é o raio do núcleo considerado para uma dada molécula, e $\sigma + 2a$ representa o diâmetro de colisão para um dado arranjo molecular. O par de equações acima, descreve as interações entre a molécula gasosa ocluída em uma dada cavidade e as moléculas de água que constituem as paredes dessa cavidade sendo que a soma de todas essas interações leva ao potencial de célula global para a cavidade:

$$W(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left[\delta^{10} + \delta^{11} \frac{a}{R} \right] - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left[\delta^4 + \delta^5 \frac{a}{R} \right] \right] \quad (2.10)$$

Sendo δ , definido por:

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

De acordo com a representação das relações de força (nas cavidades das possíveis estruturas de hidrato formadas) através do potencial simetricamente esférico de Kihara, a expressão para o cálculo das constantes de Langmuir segundo Parrish e Prausnitz [23] é:

$$C(T) = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty e^{\left(\frac{-W(r)}{kT} \right)} r^2 dr \quad (2.12)$$

Onde T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann e $W(r)$ é o potencial de célula simetricamente esférico, função do raio da célula, do número de coordenação e da natureza das interações moléculas de água - moléculas de gás.

John, Papadopoulos e Holder [10], em 1985, introduziram correções no modelo de van der Waals e Platteeuw [30], com a finalidade de levar em conta as interações com as moléculas ocluídas, das moléculas de água situadas em níveis mais externos, estabilizadoras do retículo cristalino das cavidades. Desta forma, propuseram a seguinte expressão para o cálculo das constantes adsorptivas de Langmuir:

$$C = C^* Q^*$$

Onde:

$$C^* = \frac{4\epsilon}{kT} \int_0^R \exp \left[- \left[\frac{W_1(r) + W_2(r) + W_3(r)}{kT} \right] \right] r^2 dr \quad (2.13)$$

e

$$Q^* = \exp \left[-a_o \left[\omega \left[\frac{\sigma}{(R-a)} \right] \left[\frac{\epsilon}{kT_o} \right] \right]^n \right] \quad (2.14)$$

Q^* é uma função empírica que corrige os cálculos das constantes adsorptivas de Langmuir, em relação às restrições de movimento da molécula ocluída.

a_o e n são parâmetros empíricos dependentes da cavidade em questão e ω , o fator acêntrico da molécula “presa” no retículo.

Na Tabela 2.1 estão os parâmetros de Kihara otimizados, segundo John, Papadopoulos e Holder [10], a serem utilizados no modelo de Q^* .

Gás	σ_g^* , pm	ϵ_g/k , K	a_g , pm	ω
Metano	350,1	197,39	26,0	0,000
Etano	403,6	393,20	57,4	0,105
Argônio	328,8	156,08	21,7	0,000
Kriptônio	353,1	216,40	23,2	0,000
Nitrogênio	344,4	158,97	34,1	0,040
Oxigênio	327,2	165,52	27,2	0,021
Dióxido de Carbono	340,7	506,25	67,7	0,225
Ácido Sulfídrico	347,6	478,94	49,2	0,100
Eteno	381,9	354,33	53,4	0,097
Xenônio	364,8	314,51	25,2	0,000
Propano	439,9	539,99	74,5	0,152
Isobutano	483,8	662,09	85,9	0,176
N-butano	467,4	674,91	89,1	0,193
Propeno	423,2	527,91	71,4	0,148
Ciclopropano	419,1	602,40	65,3	0,128

Tabela 2.1: Parâmetros para o Método de Q^* ref. [10]

Na Tabela 2.2, estão colocados os valores dos coeficientes empíricos utilizados no método de correção Q^* segundo John, Papadopoulos e Holder [10].

Estrutura	Cavidades	a_o	n
I	Pequenas	35,3446	0,973
I	Grandes	14,1161	0,826
II	Pequenas	35,3446	0,973
II	Grandes	782,8469	2,3129

Tabela 2.2: Parâmetros empíricos a_o e n ref. [10]

Na expressão de C^* , os índices 1, 2 e 3, correspondem à camadas de moléculas de água que estão circundando a molécula de gás dentro de uma cavidade.

Na Tabela 2.3 abaixo, estão algumas características das camadas 1, 2 e 3 para as estruturas I e II dos hidratos, segundo John, Papadopoulos e Holder [10].

Camadas	Estrutura	Cavidades	Z	R (pm)
1	I	Pequenas	20	387,5
1	I	Grandes	21	415,2
1	II	Pequenas	20	387,0
1	II	Grandes	28	470,3
2	I	Pequenas	20	659,3
2	II	Grandes	24	707,8
2	I	Pequenas	20	666,7
2	II	Grandes	28	746,4
3	I	Pequenas	50	805,6
3	II	Grandes	50	828,5
3	I	Pequenas	50	807,9
3	II	Grandes	50	878,2

Tabela 2.3: Características de Célula nas Cavidades das Estruturas I e II dos Hidratos ref [10]

Em 1985, John e Holder [9] verificaram de maneira mais rigorosa o cálculo das constantes de Langmuir. Para o cálculo das constantes usando a teoria celular de Lennard-Jones Devonshire, a expressão para moléculas aproximadamente esféricas é:

$$C = \left(\frac{4\pi}{kT} \right) \int_0^R e^{\left(\frac{-\langle W(r) \rangle}{kT} \right)} r^2 dr \quad (2.15)$$

Onde $\langle W(r) \rangle$ é a energia potencial de interação entre as moléculas formadoras do retículo cristalino e a molécula que o estabiliza quando se ignora a dependência da energia potencial de célula com respeito às coordenadas angulares θ e ϕ . Neste caso, a energia potencial de célula só dependeria da distância radial do centro às paredes das cavidades.

Segundo John e Holder [9], para um cálculo mais rigoroso, a expressão para moléculas esféricas é a seguinte:

$$C = \left(\frac{1}{kT} \right) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R e^{\left(\frac{-W(r)}{kT} \right)} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2.16)$$

e, para moléculas lineares:

$$C = \left(\frac{1}{4\pi kT} \right) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R e^{\left(\frac{-W}{kT} \right)} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \sin \theta' d\theta' d\phi' \quad (2.17)$$

Sendo o potencial celular dado por:

$$W = W(r, \theta, \phi, \theta', \phi')$$

Que é uma função tanto da posição angular do centro de massa da molécula quanto da orientação angular da molécula como definido pelos ângulos Eulerianos ϕ' e θ' .

Segundo John e Holder [9], conhecendo as localizações cristalográficas das moléculas de água e modelando as interações binárias entre a água do retículo e a molécula de gás ocluída através de relações do tipo potenciais de Kihara, John e Holder [9] realizaram cálculos mais precisos para as constantes adsorptivas de Langmuir e compararam seus resultados com aqueles oriundos do uso das hipóteses do modelo de Lennard-Jones e Devonshire.

John e Holder [9] observaram uma grande disparidade entre os valores, marcadamente pronunciada para as grandes cavidades da estrutura I dos hidratos, pelo fato dessas cavidades serem as mais assimétricas.

John e Holder [9], também concluíram que a variação das constantes de Langmuir dependia do tamanho efetivo de Kihara e dos parâmetros de energia utilizados.

Finalmente, John e Holder [9] concluíram que a determinação precisa do equilíbrio de fases dos hidratos gasosos pode ser significativamente influenciada por um ou outro modelo que represente as interações moleculares.

Em 1988, Jan Munck *et alii* [19] adotaram uma expressão para o cálculo das constantes de Langmuir em função da temperatura, através do ajuste de valores obtidos experimentalmente para cada componente gasoso passível de se alojar no retículo cristalino de uma das estruturas possíveis de serem formadas pelo hidrato. Uma das afirmações de Jan Munck *et alii* [19] era a de que muito embora, vários pesquisadores tivessem tentado escolher um modelo para calcular o potencial celular de maneira rigorosa, isto não eliminaria a necessidade de serem feitas correções nas constantes de Langmuir assim calculadas.

A expressão utilizada por Jan Munck *et alii* [19] tem a forma:

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} \right) \quad (2.18)$$

Onde A_{ki} e B_{ki} são parâmetros ajustados para cada componente gasoso.

C_{ki} , desta forma, é uma função apenas da temperatura absoluta.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, Yaho Du e Tian-Min-Guo [6], em 1990, propuseram em seu trabalho uma expressão similar àquela de Jan Munck *et alii* [19], considerando também, o cálculo das constantes de Langmuir, só função da temperatura.

A expressão proposta por Yaho Du e Tian-Min-Guo [6] tem a forma:

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} + \frac{D_{ki}}{T^2} \right) \quad (2.19)$$

Onde A_{ki} , B_{ki} e D_{ki} são constantes específicas para um gás i em uma determinada cavidade do tipo k , obtidas através de um ajuste de valores experimentais, em função da temperatura, das constantes de Langmuir para cada componente gasoso.

Um dos pontos básicos do desenvolvimento de Yaho Du e Tian-Min-Guo [6] é a tentativa de representar as interações entre compostos fortemente polares como a água e o metanol (quando adicionado como inibidor de formação de hidratos) e compostos apolares como os hidrocarbonetos constituintes do gás natural.

Para isso, Yaho Du e Tian-Min-Guo [6] propuseram um modelo baseado na teoria R-N-R de Mollerup [17] (random-nonrandom) para o tratamento do equilíbrio líquido - vapor de sistemas água - metanol - gás fortemente polares. O modelo é desenvolvido usando o conceito de energia de Helmholtz residual e alterações na relação P-V-T de Peng-Robinson [24].

3 METODOLOGIA

3.1 Descrição da Formação do Sistema de Hidrato

A formação de hidratos, na indústria de petróleo, está diretamente associada à presença de água “livre” no sistema. Por água livre devemos compreender água passível de sofrer uma mudança de estado de agregação, de acordo com as condições de pressão e temperatura reinantes no sistema.

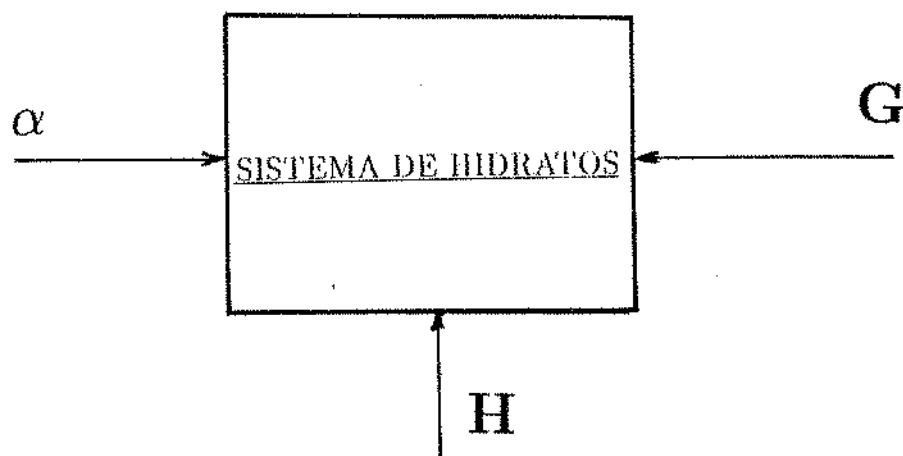


Figura 3.1: Formação do Sistema

No esquema mostrado na figura acima, α , G (ou L_2) e H representam as fases que irão contribuir para a formação do sistema a ser analisado.

Como apontado anteriormente, há a necessidade de água livre no sistema e essa água virá de uma fase líquida onde a substância preponderante é a água (L_1), de uma fase sólida, na forma de gelo (I), ou de uma fase gasosa, na forma de vapor de água. Tal fase é a fase α , e é a fonte da substância que irá formar o retículo cristalino da futura estrutura do hidrato.

A fase H representa um retículo cristalino constituído pelas moléculas de água, que para ser formado precisará receber a água proveniente da fase α . Existem duas possibilidades estruturais para esse retículo cristalino (estruturas I e II). A formação de uma ou de outra estrutura irá depender do tipo de substância presente no gás natural

com chances de ser ocluída pelo retículo.

A fase G representa uma fase gasosa, rica nas substâncias capazes de estabilizar a estrutura cristalina instável formada pelas moléculas de água.

Poder-se-ia esperar, também, uma estabilização do retículo cristalino por substâncias provenientes de uma fase líquida (L_2) rica nessas substâncias.

Neste estudo, a fase de interesse para a estabilização do retículo cristalino será a mistura gasosa constituinte do gás natural. Desta forma, a fase doadora de compostos estabilizadores do retículo é uma fase gasosa (fase G).

Sobre essas considerações preliminares, pode-se agora, formular o problema a nível do equilíbrio termodinâmico das fases, através da igualdade dos potenciais químicos da água nas fases α e H:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (3.1)$$

O potencial químico, que representa a tendência de uma substância com relação à mudança de fases, mostra pela equação acima, que enquanto o potencial químico da água na fase α for maior do que o potencial químico da água na fase H haverá a transferência de água, da fase α para a fase hidrato H, constituindo o retículo cristalino.

3.2 Equacionamento do Problema

Deve-se expressar a equação (3.1) em termos das variáveis de interesse, ou seja, pressão, temperatura e composição da mistura gasosa.

O potencial químico da água na fase α pode, em geral, ser escrito como:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^\circ + RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^\circ} \right) \quad (3.2)$$

Onde μ_w° representa o potencial químico da água num estado de agregação puro, como líquido ou gelo, à T e P.

$$\mu_w^\circ = \mu_w^\circ(T, P, x_w = 1) \quad (3.3)$$

e f_w° é a fugacidade da água pura, como gelo ou líquida.

$$f_w^\circ = f_w^\circ(T, P, x_w = 1) \quad (3.4)$$

O potencial químico da água na fase hidrato é proveniente da abordagem termodinâmica estatística de van der Waals e Platteeuw [30]. O modelo proposto por

van der Waals e Platteeuw [30], foi desenvolvido com base em hipóteses (mencionadas no capítulo 2) sobre as relações de força intermoleculares dentro das cavidades possíveis de serem formadas pelos hidratos.

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (3.5)$$

Com:

$$Y_{ki} = \frac{C_{ki} f_k}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \quad (3.6)$$

sendo Y_{ki} , a denominada probabilidade de que o componente k de uma mistura venha a ser ocluído em uma cavidade i .

Onde C_{ki} é a constante adsorptiva de Langmuir para um componente k em uma cavidade do tipo i de uma das estruturas possíveis de serem formadas do hidrato e f_k é a fugacidade do componente k da mistura gasosa.

Segundo a teoria adsorptiva de Langmuir, existem sítios de adsorção (ou cavidades) formados por certas substâncias que sob determinadas condições, podem vir a alojar uma outra substância que permite ao processo tornar-se termodinamicamente estável.

Desta forma, se cada cavidade formada pelas moléculas de água puder ser considerada um sítio de adsorção, então Y_{ki} representará a fração de cavidades do tipo i passível de ser ocupada por moléculas do componente k .

Sendo μ_w^β , o potencial químico da água em uma fase metaestável β , a qual, é considerada apenas hipoteticamente (uma vez que o retículo cristalino formado pelas moléculas de água é suposto estar "vazio", isto é, sem o elemento de efeito estabilizador da estrutura).

Pode-se agora, retornar à expressão de igualdade dos potenciais químicos da água eq(3.1):

$$\mu_w^\circ + RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^\circ} \right) = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (3.7)$$

Rearranjando a equação anterior, pode-se ainda escrever:

$$\mu_w^\beta - \mu_w^\circ = RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^\circ} \right) - RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (3.8)$$

Da termodinâmica clássica, tem-se a expressão de Gibbs-Duhem que relaciona a variação do potencial químico de uma substância com variações em grandezas de maior praticidade como pressão e temperatura e que, quando integrada, fornece:

$$\int_{\mu^*}^{\mu} d\mu = - \int_{T^*}^T S dT + \int_{P^*}^P V dP \quad (3.9)$$

aplicando a eq(3.9) à fase β , tem-se:

$$\int_{\mu^{\beta}(T_o, P)}^{\mu^{\beta}(T, P)} d\mu^{\beta} = - \int_{T_o}^T S^{\beta} dT + \int_{P_o}^P V^{\beta} dP \quad (3.10)$$

e, para a água em um estado de agregação puro:

$$\int_{\mu^o(T_o, P)}^{\mu^o(T, P)} d\mu^o = - \int_{T_o}^T S^o dT + \int_{P_o}^P V^o dP \quad (3.11)$$

Subtraindo a eq(3.11) da eq(3.10), e dividindo-as antes por RT , tem-se:

$$\int_{\frac{(\mu^{\beta}-\mu^o)}{RT}(T_o, P)}^{\frac{(\mu^{\beta}-\mu^o)}{RT}(T, P)} d\frac{(\mu^{\beta}-\mu^o)}{RT} = - \int_{T_o}^T \frac{(S^{\beta}-S^o)}{RT} dT + \int_{P_o}^P \frac{(V^{\beta}-V^o)}{RT} dP \quad (3.12)$$

ou:

$$\frac{\mu^{\beta}-\mu^o}{RT} = \frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(S^{\beta}-S^o)}{RT} dT + \int_{P_o}^P \frac{(V^{\beta}-V^o)}{RT} dP \quad (3.13)$$

Sendo o estado de referência, dado agora por P_o , a pressão de vapor à temperatura de referência $T_o = 273,15$ K .

Para a resolução do problema, algumas considerações devem ser feitas:

1. Para um processo reversível, ocorrendo à massa constante, pode-se escrever:

- Balanço de Energia:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} - P \frac{dV}{dt} \quad (3.14)$$

e

- Balanço de Entropia:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} \quad (3.15)$$

das equações precedentes obtém-se:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} \quad (3.16)$$

substituindo em (3.15)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dH}{dt} \quad (3.17)$$

simplificando:

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (3.18)$$

ou, para um processo finito:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (3.19)$$

2. $\Delta\mu_o = \mu_w^\beta(T_o, P) - \mu_w^o(T_o, P)$ representando a diferença entre os potenciais químicos da água no retículo cristalino hipoteticamente "vazio", e da água pura como gelo ou líquido à temperatura $T_o = 273,15$ K.
3. $V_w^\beta - V_w^o$ será designado por ΔV_o representando a diferença entre os volumes molares da água no retículo cristalino hipoteticamente "vazio" e em um estado de agregação puro, como gelo ou líquido à temperatura de 273,15 K.
4. Da última expressão, pode-se escrever:

$$\int_{T_o}^T (\underline{S}^\beta - \underline{S}^o) dT = \int_{T_o}^T \left(\frac{\Delta H'_o}{T} \right) dT \quad (3.20)$$

Uma expressão alternativa para a equação acima, seria:

$$\int_{T_o}^T \left(\frac{\Delta H'_o}{T} \right) dT = \int_{T_o}^T \left(\frac{\Delta H_o + \int_{T_o}^T C_P dT}{T} \right) dT \quad (3.21)$$

Com ΔH_o sendo a diferença de entalpias entre a água no retículo cristalino hipoteticamente "vazio" e a água pura, como gelo ou líquido à temperatura de 273,15 K e ΔC_P , a capacidade calorífica molar representando uma correção para ΔH_o em função da temperatura.

Pode-se agora, escrever a equação de igualdade dos potenciais químicos para a água, eq. (3.13), como:

$$\frac{\mu_w^\beta - \mu_w^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \left(\frac{\Delta H_o + \int_{T_o}^T C_P dT}{RT^2} \right) dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_o}{RT} dP \quad (3.22)$$

De acordo com Jan Munck *et alii* [19], para a resolução da equação que confronta os potenciais químicos da água nas fases α e H (estrutura cristalina a ser estabilizada) as seguintes simplificações, podem ser feitas, sem perda de generalidade:

$$\int_{T_o}^T C_P dT \approx \Delta C_P (T - T_o) \quad (3.23)$$

onde ΔC_P é a diferença de capacidades caloríficas da água na fase metaestável β e num estado de agregação puro, como gelo ou líquido na temperatura de 273,15 K.

- ΔV_o representa a diferença de volumes molares entre a água no retículo cristalino “vazio” e em um estado de agregação puro, como gelo ou líquido na temperatura de 273,15 K. Esta grandeza, pode ser considerada independente da pressão em virtude de o efeito da pressão sobre as fases condensadas ser pequeno.

O efeito da temperatura no último termo da eq.(3.22) é levado em conta, pela introdução de uma temperatura média $\bar{T}$:

$$\bar{T} = \frac{T + 273,15}{2} \quad (3.24)$$

- ΔH_o que representa a diferença de entalpias molares entre a água no retículo cristalino “vazio” e em um estado de agregação puro, como gelo ou líquido na temperatura de 273,15 K, é considerado (pela mesma razão que o é ΔV_o) independente da pressão. Sua dependência com relação à temperatura é levada em conta no valor de ΔC_P .
- A diferença de potenciais químicos da água no retículo cristalino (“vazio”) do hidrato e, em um estado de agregação puro como gelo ou líquido ($\Delta\mu_o$), na temperatura de $T = 273,15$ K, assim como ΔH_o , ΔV_o e ΔC_P , são valores conhecidos através de análises cristalográficas e são mostrados na Tabela 3.1 a seguir, em função do estado de agregação da água pura e do tipo de estrutura possível de ser formado pelo sistema.

Propriedade	Unidade	Estrutura I	Estrutura II
$\Delta\mu_o(\text{gelo})$	J/mol	—	—
$\Delta\mu_o(\text{liq.})$	J/mol	1264	883
$\Delta H_o(\text{gelo})$	J/mol	1151	808
$\Delta H_o(\text{liq.})$	J/mol	-4858	-5201
$\Delta V_o(\text{gelo})$	cm^3/mol	3,0	3,4
$\Delta V_o(\text{liq.})$	cm^3/mol	4,6	5,0
$\Delta C_P(\text{gelo})$	$J/mol/K$	-	-
$\Delta C_P(\text{liq.})$	$J/mol/K$	39,16	39,16

Tabela 3.1: Propriedades obtidas através de estudos cristalográficos - segundo Jan Munck *et alii* [19]

De volta à equação de igualdade dos potenciais químicos da água, pode-se agora escrever:

$$\frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(\Delta H_o + \Delta C_P (T - T_o))}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_o}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^o} \right) - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (3.25)$$

Essa equação é a que será resolvida para se obter as condições de estado para a formação de hidratos em sistemas de gás natural.

3.3 Cálculo de Fugacidades

A necessidade de relacionar os potenciais químicos entre as fases, em problemas de equilíbrio, requer a introdução de expressões adequadas para o cálculo das fugacidades dos compostos envolvidos.

Para o cálculo das fugacidades dos compostos estabilizadores do retículo cristalino estrutural dos hidratos, considerando que esses compostos são provenientes da mistura gasosa constituinte do gás natural (na sua maior parte formada de hidrocarbonetos, contando ainda com frações de outros compostos como CO_2 , N_2 e em menor proporção H_2S) usa-se uma relação P-V-T que tem grande aceitação na indústria do petróleo, qual seja, a equação proposta por Peng - Robinson [24] que tem as seguintes vantagens para aplicação neste caso:

- É uma equação cúbica simples cujas raízes podem caracterizar regiões no diagrama de fases, a saber:
 - 3 raízes reais distintas correspondem à região de duas fases. A maior raiz é tomada para a fase vapor e a menor, para a fase líquida.
 - 1 raiz real e um par conjugado de raízes imaginárias correspondem à região de vapor superaquecido.
 - 3 raízes reais, das quais pelo menos 2 são iguais é indicativo da região crítica. As 3 iguais correspondem ao ponto crítico.
- No limite quando $\underline{v} \rightarrow \infty$, $P \rightarrow \frac{RT}{\underline{v}}$.
- Representa bem as fases líquida e vapor em cálculos de equilíbrio líquido - vapor, inclusive a altas pressões.
- É explícita em P.

A forma geral de uma relação P-V-T é:

$$P = P_A + P_R$$

Sendo P_A , um termo que reflete a atração intermolecular e P_R , um termo que leva em conta a repulsão intermolecular. O termo de atração, é o originário do trabalho de van der Waals em 1873 e é:

$$P_A = \frac{RT}{(\underline{v} - b)}$$

A novidade introduzida por Peng-Robinson [24] reside no fator de repulsão para o qual propuseram:

$$P_R = \frac{a(T)}{\underline{v}(\underline{v} - b) + b(\underline{v} - b)} \quad (3.26)$$

Onde $a(T)$ é uma função da temperatura e do fator acêntrico da molécula.
onde:

$$a_i(T) = ac_i(T_{ci}) \alpha(T_{ri}, \omega_i) \quad (3.27)$$

$$ac_i = 0,45724 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (3.28)$$

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + M_i(\omega_i) (1 - T_{ri}^{0,5}) \quad (3.29)$$

$$M_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.30)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.31)$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (3.32)$$

e:

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (3.33)$$

Finalmente, a expressão de Peng-Robinson é escrita na forma explícita em P ,
como:

$$P = \frac{RT}{(\underline{v} - b)} - \frac{a(T)}{(\underline{v}(\underline{v} - b) + b(\underline{v} - b))} \quad (3.34)$$

para maior facilidade nos cálculos, toma-se a forma em Z da eq.de Peng-Robinson [24]:

$$Z^3 - (1 - B) Z^2 + (A - 2B - 3B^2) Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.35)$$

onde:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3.36)$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.37)$$

Sendo a expressão que define o coeficiente de fugacidade de um componente i dada por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \quad (3.38)$$

e fazendo uso da expressão de Peng-Robinson [24], chega-se à:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1) B'_i - \frac{A}{2^{1.5}} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0.5} + 1) b}{Z - (2^{0.5} - 1) b} \right) \quad (3.39)$$

onde:

$$B'_i = \frac{b_i}{b} \quad (3.40)$$

e

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i \sum_j^N x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (3.41)$$

Sendo k_{ij} , a constante de interação binária de uma molécula i com uma molécula j .

Lembrando que:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (3.42)$$

pode-se explicitar a fugacidade do componente i , em uma mistura gasosa através de:

$$\hat{f}_i = y_i P \exp \left(-\ln(Z - B) + (Z - 1) B'_i - \frac{A}{2^{1.5}} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0.5} + 1) b}{Z - (2^{0.5} - 1) b} \right) \right) \quad (3.43)$$

Que é a expressão para o cálculo das fugacidades dos compostos estabilizadores do retículo cristalino da estrutura que poderá vir a ser formada.

Para o cálculo da fugacidade da água na fase α , admi-ti-se as seguintes situações:

- A fase α é uma fase líquida rica em água. Supondo que a fase α é constituída só pela água e nesse caso, pode-se escrever:

$$f_w^\alpha = f_w^\alpha(T, P, x_w = 1) = f_w^\circ(T, P)$$

- A fase α é uma fase sólida (água na forma de gelo). Aqui, como no caso precedente, pode-se escrever:

$$f_w^\alpha = f_w^\alpha(T, P, x_w = 1) = f_w^\circ(T, P)$$

- No caso de existir CO_2 em concentrações significativas, sua solubilidade em água deverá ser considerada. De acordo com isso supõe-se que a regra de Lewis-Randall pode ser utilizada:

$$f_w^{L_1} = x_w f_w^\circ$$

assim, a fugacidade da água na fase α (que aqui é a fase L_1) pode ser expressa por:

$$f_w^{L_1} = (1 - x_{CO_2}) f_w^\circ$$

Onde x_{CO_2} representa a solubilidade do CO_2 em água na fase α . Esta solubilidade pode ser obtida como descrito por Wilhelm e Battino [34] e por Wilhelm *et alii* [33], através dos cálculos da constante de Henry para o CO_2 .

3.4 Cálculo das Constantes Adsorptivas de Langmuir

A seguir, faz-se necessário o cálculo das constantes de Langmuir, que leva à obtenção da probabilidade de que uma dada espécie gasosa (em nosso caso) ou líquida k , venha a ocupar uma determinada cavidade do tipo i , dentro do retículo cristalino incipiente e venha a estabilizá-lo. Essa probabilidade, é expressa pela equação (3.6) .

Será utilizada a expressão de Jan Munck *et alii* [19] para o cálculo das constantes adsorptivas:

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} \right)$$

A escolha reside no fato de que os parâmetros A_{ki} e B_{ki} foram estimados por ajuste, para vários componentes, usando um grande número de valores experimentais, segundo Jan Munck *et alii* [19].

Ainda segundo Jan Munck *et alii* [19], em muitos casos os parâmetros A_{ki} e B_{ki} foram estimados para um grupo de compostos simultaneamente, o que em conjunto com a extensa quantidade de dados utilizados, assegura aos parâmetros suficiente significado físico com predições muito boas para misturas gasosas não cobertas pelos dados experimentais.

A Tabela 3.2 seguinte, mostra os valores dos parâmetros A_{ki} e B_{ki} para cada componente gasoso (ou grupo de componentes) segundo um determinado tipo de cavidade e dado um tipo estrutural para o retículo cristalino do hidrato formado.

		Cavidades Pequenas		Cavidades Grandes	
		$A \times 10^3$	B	$A \times 10^3$	B
Gas	Estrutura	(K/atm)	(K)	(K/atm)	(K)
C_1	1	0,7228	3187	23,35	2653
	2	0,2207	3453	100,0	1916
C_2	1	0,0	0,0	3,039	3861
	2	0,0	0,0	240,0	2967
C_3	2	0,0	0,0	5,455	4638
iC_4	2	0,0	0,0	189,3	3800
C_4	2	0,0	0,0	30,51	3699
N_2	1	1,617	2905	6,078	2431
	2	0,1742	3082	18,00	1728
CO_2	1	0,2474	3410	42,46	2813
	2	0,0845	3615	851,0	2025
H_2S	1	0,0250	4568	16,34	3737
	2	0,0298	4878	87,20	2633

Tabela 3.2: Parâmetros A_{ki} e B_{ki} para o cálculo das Constantes de Langmuir - conforme Jan Munck *et alii* [19]

Ainda segundo Jan Munck *et alii* [19], a faixa de pressões coberta na determinação dos dados experimentais varia entre 0 e 500 atm (0 e 50,7 MPa) e a faixa de temperaturas varia entre 250 e 305 K .

4 PROCEDIMENTO NUMÉRICO - ALGORITMO DE CÁLCULO

4.1 Mistura Gás - Água

Da igualdade dos potenciais químicos da água nas fases α e H (hidrato), eq.(3.25):

$$\frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(\Delta H_o + \Delta C_P (T - T_o))}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_o}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^o} \right) - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right)$$

o valor da pressão, não pode ser explicitado diretamente.

Faz-se, então, necessária a utilização de um procedimento numérico para a resolução da equação e neste caso, será utilizado o método da secante.

Alguns parâmetros de interesse para o cálculo da variável problema (P), dadas as condições de temperatura e composição da mistura gasosa, são obtidos da seguinte maneira:

1. De acordo com o estado de agregação da fase α , são coletados os valores da Tabela 3.1 para as variações ΔC_P , ΔV_o , ΔH_o e $\Delta\mu_o$.
2. Os parâmetros necessários para o cálculo das fugacidades dos componentes da mistura gasosa (via equação de Peng-Robinson), como as propriedades críticas e fatores acêntricos (P_c , T_c e ω) desses componentes, foram obtidos de Prausnitz, J. M. Lichtenhaler, R. N. e Azevedo, E. G.[25].
3. Os fatores de interação binária k_{ij} , foram obtidos do DECHEMA [11], para a equação de Peng-Robinson [24].

Com essas informações, pode-se calcular os parâmetros de mistura seguindo as regras de mistura apresentadas na descrição da equação de Peng-Robinson [24] no capítulo anterior.

A seguir, é montada a forma em Z da equação de Peng-Robinson [24], da qual se obtém o valor do coeficiente de compressibilidade da fase vapor (Z^v) e que na sequência será usado no cálculo dos coeficientes de fugacidade para cada componente da mistura gasosa.

O procedimento seguinte é, a partir da estrutura formada pela água e que pode vir a ser estabilizada pelas moléculas provenientes do escoamento de gás natural, calcular as probabilidades daquelas moléculas virem a ser ocluídas em uma determinada cavidade.

De acordo com os componentes da mistura gasosa, pode-se conhecer seus diâmetros moleculares e compará-los aos valores dos diâmetros aproximados das cavidades (lembrando que as cavidades, na realidade não são esferas perfeitas, mas sim, apresentam deformações mais ou menos pronunciadas, que tornam a modelagem das interações de força mais complicada), que são conhecidas de forma rigorosa através de análises cristalográficas.

Neste trabalho, considera-se que moléculas maiores do que o isobutano ($i-C_4H_{10}$) são muito grandes para ocuparem qualquer tipo de cavidade.

De posse dessas informações, pode-se resolver a equação da igualdade de potenciais químicos da água, para obter a pressão desejada.

Para se aplicar o algoritmo do método numérico da secante, torna-se necessário o conhecimento de duas estimativas iniciais para o valor da pressão, dada uma certa temperatura e composição gasosa.

Em síntese, o procedimento é o de supor valores iniciais para a variável problema (a pressão), e com estes obter os parâmetros de mistura para a resolução da equação cúbica em Z de Peng-Robinson [24] propiciando o cálculo das fugacidades e das probabilidades dos compostos estabilizadores virem a penetrar e posteriormente estabilizar um dado arranjo estrutural dos hidratos.

Na seqüência, iguala-se a equação de trabalho a uma função resíduo $F(P)$ e acompanha-se o seu comportamento:

$$F(P) = \frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(\Delta H_o + \Delta C_P(T - T_o))}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_o}{RT} dP - \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^\circ} \right) + \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (4.1)$$

Então, para um dado valor de temperatura e composição da mistura gasosa, calcula-se o valor correspondente de pressão para que a equação de igualdade dos potenciais químicos da água nas duas fases seja satisfeita.

Isto posto, pode-se construir um diagrama $P \times T$ para cada sistema em estudo. Estes valores são o que denomina-se condições de estado para a formação de hidratos.

O procedimento computacional é interrompido quando a função resíduo atinge uma certa tolerância pré-estabelecida (um valor de 10^{-6}). Faz-se então, um incremento de temperatura e recomeça-se o processo até que toda a faixa de temperatura de interesse tenha sido rastreada e seu valor correspondente de pressão, obtido.

Essa tolerância de 10^{-6} é estipulada para a pressão e para a função resíduo. Desta forma o procedimento é interrompido, quando a pressão estimada em uma iteração diferir da pressão na iteração seguinte de um valor igual ou menor do que aquela tolerância, ou quando o valor da função resíduo $F(P)$ for menor ou igual ao valor dessa mesma tolerância.

A seguir, a Fig.4.1 apresenta um diagrama de blocos com a seqüência de informações necessárias para a obtenção das condições de estado para a formação de hidratos.

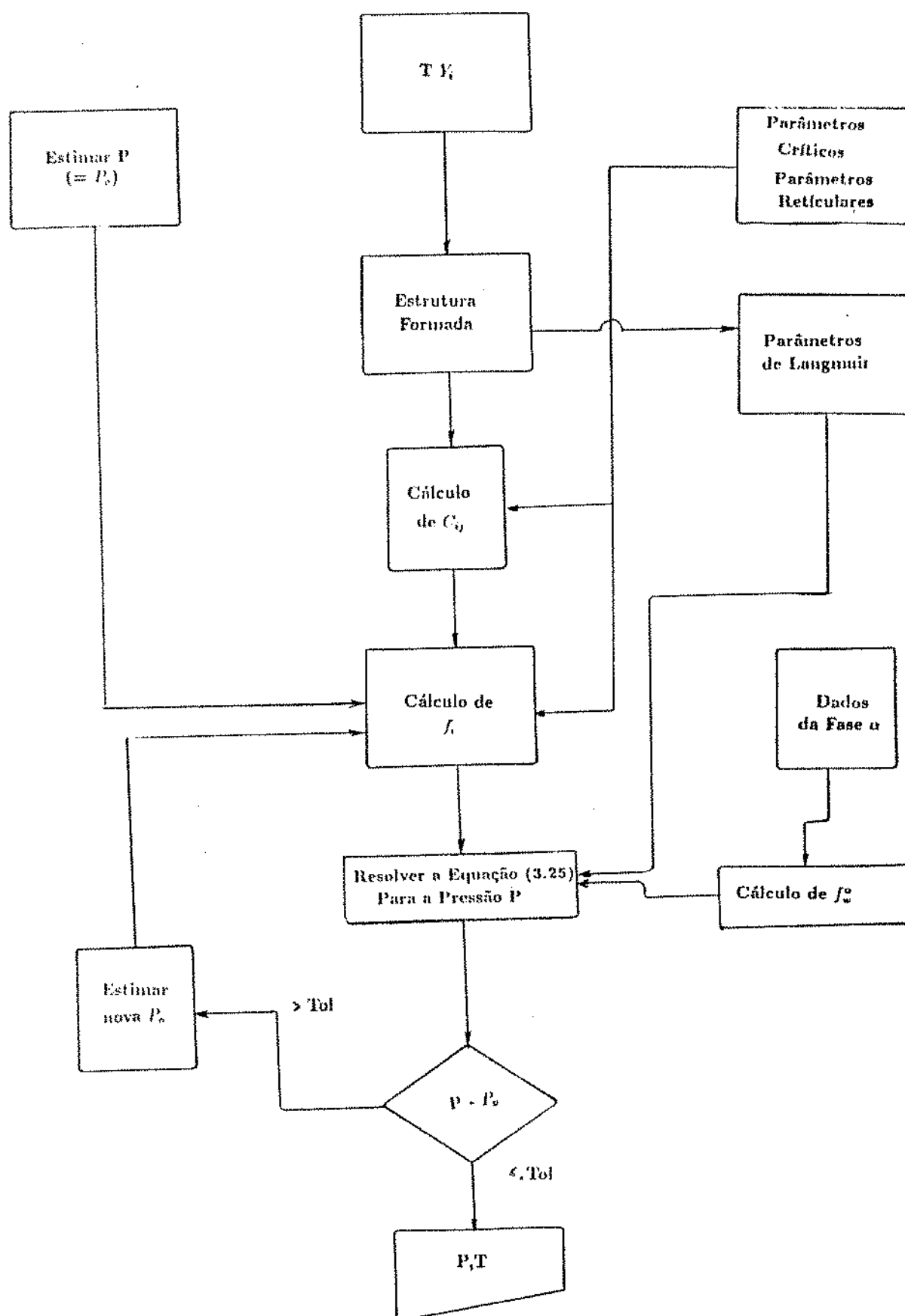


Figura 4.1: Fluxo de Informações

4.2 Mistura Gás - Água - Inibidor

4.2.1 O Agente Inibidor

A constituição do sistema em estudo foi descrita no capítulo 3 e agora será abordado o equilíbrio entre a fase α (doadora da água que é o material formador do retículo cristalino) e a fase H (a ser estabilizada por um componente oriundo do gás natural), sob a luz de uma pequena modificação a ser incorporada ao sistema, qual seja, a presença de um composto inibidor da formação de hidratos.

Por inibidor, deve-se entender um agente que é agregado ao sistema, com o objetivo de reduzir o potencial químico da água, com isso reduzindo sua tendência à mudança de fase.

De maneira mais simples, pode-se dizer que o inibidor produz uma "diluição" da água proveniente da fase α .

Os álcoois, tais como metanol, etanol, etc. e os sais como $CaCl_2$ têm esse caráter de diminuir a tendência da água para a mudança de fase.

A situação mais favorável, segundo Anderson e Prausnitz [2], para a inibição da formação de hidratos através da adição de um álcool, ocorre quando a água da fase α passa por um processo de condensação (a partir da fase gasosa), em um estágio anterior à formação do retículo cristalino, uma vez que a solubilidade do álcool em água numa fase condensada é, em geral, bem maior do que em uma fase gasosa onde o binário álcool - água tem uma solubilidade mútua bastante reduzida.

4.2.2 Equacionamento do sistema com Inibidor

O equacionamento do problema é similar ao apresentado na seção 3.2 sendo a única consideração adicional a ser feita, relativa ao cálculo da fugacidade da água, agora formando uma mistura líquida com o inibidor.

4.2.3 Cálculo da fugacidade da água em uma solução com inibidores

A fugacidade do componente i de uma mistura líquida, está diretamente relacionada com sua atividade $\hat{a}_i$ através da expressão:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (4.2)$$

que é a relação entre a fugacidade do componente i , na solução, à T e P do sistema e sua fugacidade em um estado padrão.

Da definição de coeficiente de atividade de um componente em uma mistura líquida (γ_i), temos:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad (4.3)$$

onde x_i é a fração molar da espécie i em solução.

Pela combinação das duas expressões precedentes pode-se escrever, finalmente, uma relação para a fugacidade da água em uma solução com um agente inibidor.

$$\hat{f}_w = x_w \gamma_w f_w^o \quad (4.4)$$

Existem vários modelos para representar o coeficiente de atividade de um componente em uma solução líquida. Aqui será usado o modelo UNIQUAC, originalmente desenvolvido por Abrans e Prausnitz [1] (descrito em mais detalhes no apêndice C)

4.3 Estimativa da quantidade mínima de água capaz de permitir a ocorrência de hidratos

A equação que representa a igualdade dos potenciais químicos da água nas fases α e H quando resolvida para a pressão, dadas as condições de T e composição do gás em escoamento, não requer o conhecimento da quantidade de água que acompanha o gás, para informar sobre as condições de estado para que o equilíbrio de fases seja atingido.

A afirmação acima é decorrente do fato de que a probabilidade de um componente do escoamento de gás vir a ocupar uma dada cavidade é obtida supondo-se que a fase gasosa pode ser "dividida" em outras duas, a saber: Uma fase onde somente há hidrocarbonetos e outros compostos com potencial de oclusão, e outra onde existe apenas vapor de água.

Como o vapor de água não é ocluído pelo retículo cristalino, ao somar as frações molares dos demais constituintes gasosos com potencial para serem "encapsulados" pelas moléculas de água formadoras do retículo, obtém-se a unidade. Desta forma, as probabilidades para existirem oclusões, são calculadas só com esses compostos.

Nesta mesma seqüência, supõe-se que as fugacidades dos compostos capazes de estabilizar o retículo devem refletir interações entre os compostos apolares somente, não interagindo com o vapor de água.

Uma vez que a água proveniente do escoamento de gás natural é responsável pela constituição do retículo cristalino para a formação do hidrato, seria interessante obter, para dadas condições de pressão, temperatura e composição da mistura gasosa, a quantidade mínima de água que permite o estabelecimento da igualdade dos potenciais químicos da água entre as fases α e H.

Escrevendo novamente a equação de igualdade dos potenciais químicos da água:

$$\frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(\Delta H_o + \Delta C_P (T - T_o))}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_o}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^o} \right) - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right)$$

Nesta situação, tem-se os valores de pressão, temperatura e composição gasosa fixos, o que nos permite reescrever o lado esquerdo da expressão acima como:

$$\frac{\Delta\mu_o}{RT_o} - \int_{T_o}^T \frac{(\Delta H_o + \Delta C_P (T - T_o))}{RT^2} dT + \int_{P_o}^P \frac{\Delta V_o}{RT} dP = K_1(T, P) \quad (4.5)$$

desta forma, tem-se:

$$K_1(T, P) = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^o} \right) - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (4.6)$$

O problema na resolução da equação acima se encontra no cálculo das fugacidades de todos os participantes da mistura gasosa (incluindo agora, o vapor de água), uma vez que deve ser estimado um valor de fração molar para o vapor de água que acompanha o gás natural, e a partir desse ponto calcular sua fugacidade e a dos demais componentes gasosos.

Uma outra questão que agora se coloca, é a da utilização de uma expressão para o cálculo das fugacidades da fase gasosa que possa levar em conta as interações dos hidrocarbonetos e demais componentes apolares, com um composto polar como a água (na forma de vapor).

Essa dificuldade pode ser contornada, como colocado por Jan Munck *et alii* [19], dispondo de coeficientes de interação binários, entre a água e os demais componentes gasosos apolares, aplicáveis à uma relação P-V-T representativa das fases de interesse.

Será utilizada a relação P-V-T de Soave [29] uma vez que sua aplicabilidade na indústria de petróleo é extensa e principalmente porque dispõe-se dos coeficientes de interação binários K_{H_2O-j} (onde j representa um componente apolar).

4.3.1 Forma da Equação de Soave-Redlich-Kwong

Tomando como ponto de partida a relação P-V-T de Redlich-Kwong, de 1949:

$$P = \frac{RT}{(\underline{v} - b)} - \frac{a}{(\underline{v}(\underline{v} + b)T^{0.5})} \quad (4.7)$$

Soave[29], em 1972, modificou o termo relacionado à repulsão intermolecular, pela introdução de um parâmetro a função do fator acêntrico da molécula e de sua temperatura reduzida (ω e T_r). Desta forma a expressão de Redlich-Kwong modificada por Soave [29] tem a forma:

$$P = \frac{RT}{(\underline{v} - b)} - \frac{a(T_r, \omega)}{(\underline{v}(\underline{v} + b))} \quad (4.8)$$

onde:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (4.9)$$

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (4.10)$$

$$a_i = ac_i \alpha_i \quad (4.11)$$

$$ac_i = 0,42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (4.12)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + M_i(\omega_i)(1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (4.13)$$

$$M_i = 0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \quad (4.14)$$

e:

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.15)$$

Tomando-se a forma em Z da modificação feita por Soave [29] na relação P-V-T de Redlich-Kwong:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (4.16)$$

onde:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

e

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Sendo a expressão, que define o coeficiente de fugacidade de um componente i em uma mistura, dada por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \quad (4.17)$$

e utilizando-se da expressão de Soave explícita em P , pode-se escrever:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1) B'_i - \frac{A}{B} (A'_i - B'_i) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (4.18)$$

onde:

$$B'_i = \frac{b_i}{b}$$

e

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i \sum_j^N x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \right]$$

sendo k_{ij} , a constante de interação binária de uma molécula i com uma molécula j , e x_j a fração molar da espécie j .

Explicitando-se a fugacidade da expressão que define o coeficiente de fugacidade para a relação P-V-T de Soave-Redlich-Kwong tem-se:

$$\hat{f}_i = y_i P \exp \left(-\ln(Z - B) + (Z - 1) B'_i - \frac{A}{B} (A'_i - B'_i) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right) \quad (4.19)$$

Que é a expressão adotada em nossos cálculos quando existem interações entre componentes apolares e componentes polares.

Os coeficientes binários de interação entre os componentes polares da mistura gasosa e o vapor de água, são dados na Tabela 4.1 abaixo.

Composto i	Fator k_{H_2O-i}
N_2	0,08
CO_2	0,25
H_2S	0,03
C_1	0,55
C_2	0,51
C_3	0,50
iC_4	0,53
nC_4	0,53
C_5^+	0,50

Tabela 4.1: Coeficientes de Interação Binária K_{H_2O-i} ref. [19]

4.3.2 Cálculo da Fugacidade de Referência

Outro parâmetro importante na obtenção da quantidade de água mínima que pode permitir a formação de hidratos é o valor da fugacidade da água em um estado de referência.

Nesse estado de referência, a fugacidade é função da temperatura, pressão e do estado de agregação da água.

Para o cálculo dessa fugacidade, adota-se o procedimento de Jan Munck *et alii* [19] que apresenta a seguinte expressão para a fugacidade de referência:

$$f_w^o = P_o \exp\left(\frac{V^o P}{RT}\right) \quad (4.20)$$

onde P_o é a pressão de vapor da água em seu estado de agregação líquido ou sólido e V^o seu correspondente volume molar.

P_o é ainda expresso (em MPa) por:

$$\ln\left(\frac{P_o}{ct_1}\right) = s_1 + \frac{s_2}{T} \quad (4.21)$$

com

$$ct_1 = 0,101325027$$

Onde ct_1 é o fator de conversão de unidades para a pressão.

Os valores s_1 e s_2 são estimados a partir de informações de pressões de vapor experimentais e encontram-se na Tabela 4.2, a seguir:

H_2O (est. de agreg.)	$V^o (cm^3/mol)$	s_1	$s_2 (K)$
sólido	19,6	17,372	-6141
líquido	18,0	14,484	-5351

Tabela 4.2: Parâmetros para o Cálculo da Fugacidade de Referência - ref. [19]

4.4 Solução

Com as informações anteriores, pode-se agora equacionar o problema da seguinte forma:

$$K_2 + \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) = \ln (f_w^\alpha) \quad (4.22)$$

Para resolver a equação acima, adota-se o seguinte procedimento:

1. Calcula-se o primeiro termo do lado esquerdo da equação acima, uma vez que este é só função da temperatura, pressão e estado de agregação da água;
2. Arbitra-se uma determinada quantidade de água acompanhando o escoamento de gás natural;
3. Calcula-se as fugacidades de todos os componentes da mistura gasosa (através da relação P-V-T de Soave-Redlich-Kwong);
4. Calcula-se a probabilidade de que os componentes com potencial para oclusão venham a ser “presos” no retículo cristalino formado pela água;
5. Calcula-se a fugacidade da água f_w^α através da eq.(4.22) acima;
6. Compara-se este último valor com o calculado no item 3.

Se acaso o valor da fugacidade calculada em 5 estiver próximo, dentro de uma tolerância pré-determinada, ao valor da fugacidade obtida em 3, isto será indicativo de que a quantidade de água arbitrada no item 2 realmente é a correta e representa a quantidade de água mínima acompanhando uma determinada mistura de gases, que pode propiciar a formação de hidratos;

7. Em não se verificando o item anterior, um novo valor para a quantidade de água mínima deverá ser arbitrado no item 2 e repete-se o procedimento até que o item 6 seja satisfeito.

5 RESULTADOS

A solução da equação de igualdade dos potenciais químicos da água nas fases α e H (hidrato), fornece os valores de pressão para dadas temperatura e composição da mistura gasosa (as chamadas condições de estado) que são indicativas da formação ou não de hidratos.

Estando fixas temperatura e composição gasosa, a pressão obtida corresponde à pressão de equilíbrio, onde está se processando a mudança de fases.

Se, por exemplo, o sistema real estiver para a temperatura e composição gasosa do cálculo do equilíbrio, com uma pressão atuante maior do que a pressão de equilíbrio calculada, estará dentro da região de hidratos.

Neste trabalho foram calculadas as pressões de equilíbrio para a formação de hidratos, sendo conhecidas a temperatura e a composição do gás analisado.

Como, em geral, se está tratando com sistemas gasosos em equilíbrio com água líquida, a região de interesse no diagrama apresentado na Fig.5.1 é aquela à direita da linha vertical identificada como curva do ponto de congelamento da água, mais especificamente, a curva de hidrato.

Agora, observando a curva de hidrato, pode-se notar que a formação de hidratos principia sobre a curva, e que acima dela, se está dentro da região onde o hidrato já se formou e abaixo da curva de hidrato, se está dentro da região onde o hidrato não se forma.

Em síntese, sempre se está interessado em obter os valores de equilíbrio, referentes à formação incipiente de hidratos para um determinado sistema em análise.

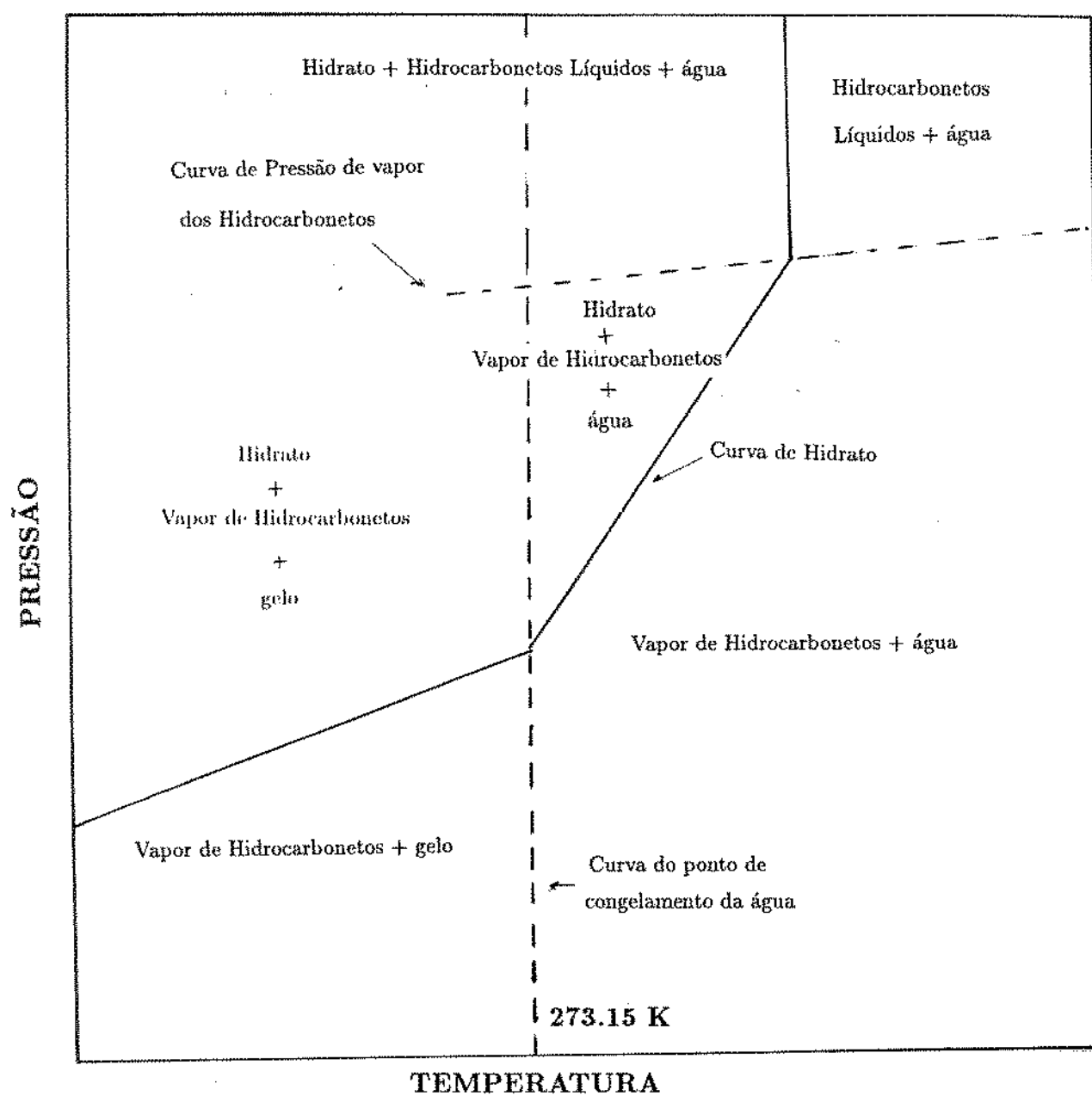


Figura 5.1: Diagrama de Fases para Sistemas de Hidrato

Com o modelo desenvolvido, torna-se necessária sua comparação com dados experimentais e que foram feitos com o procedimento seguinte:

Através das condições de formação de hidratos para determinados gases (ou misturas de gases) obtidos da literatura, pode-se traçar gráficos de pressão em função da temperatura (provenientes da resolução da equação de igualdade dos potenciais químicos da água) para os gases analisados e acoplá-los aos dados experimentais obtidos da literatura, para comparação.

Uma vez que os dados da literatura, na maior parte das vezes, estão sob forma gráfica e não na forma de tabela de pontos, fez-se uso de um dispositivo digitalizador, que permitiu a transformação dos gráficos disponíveis em tabelas, para maior facilidade na comparação com os valores simulados por este procedimento.

5.1 Descrição de Sistemas

Como primeiro exemplo, são analisadas as condições de formação de hidratos para o gás metano (CH_4) e comparadas aos valores experimentais, provenientes do estudo de Deaton e Frost datado de 1946, conforme trabalho publicado por Sira *et alii* [28].

A comparação entre dados experimentais e simulados encontra-se na Fig. 5.2 .

Como segunda comparação, são calculadas as condições de pressão e temperatura para a formação de hidratos, de uma mistura gasosa com sete componentes, cujos valores experimentais são provenientes do estudo de Ng e Robinson em 1984, conforme Jan Munck *et alii* [19].

Tanto a curva de equilíbrio simulada quanto os dados experimentais encontra-se na Fig. 5.3.

Na seqüência, foram simuladas as condições de formação de hidrato para um gás típico do Mar do Norte, cujas frações molares de seus constituintes assim como os valores experimentais de equilíbrio, foram obtidos do estudo de Ng *et alii* [20] de 1987.

A curva de equilíbrio e os valores experimentais são apresentados na Fig. 5.4, para comparação.

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS

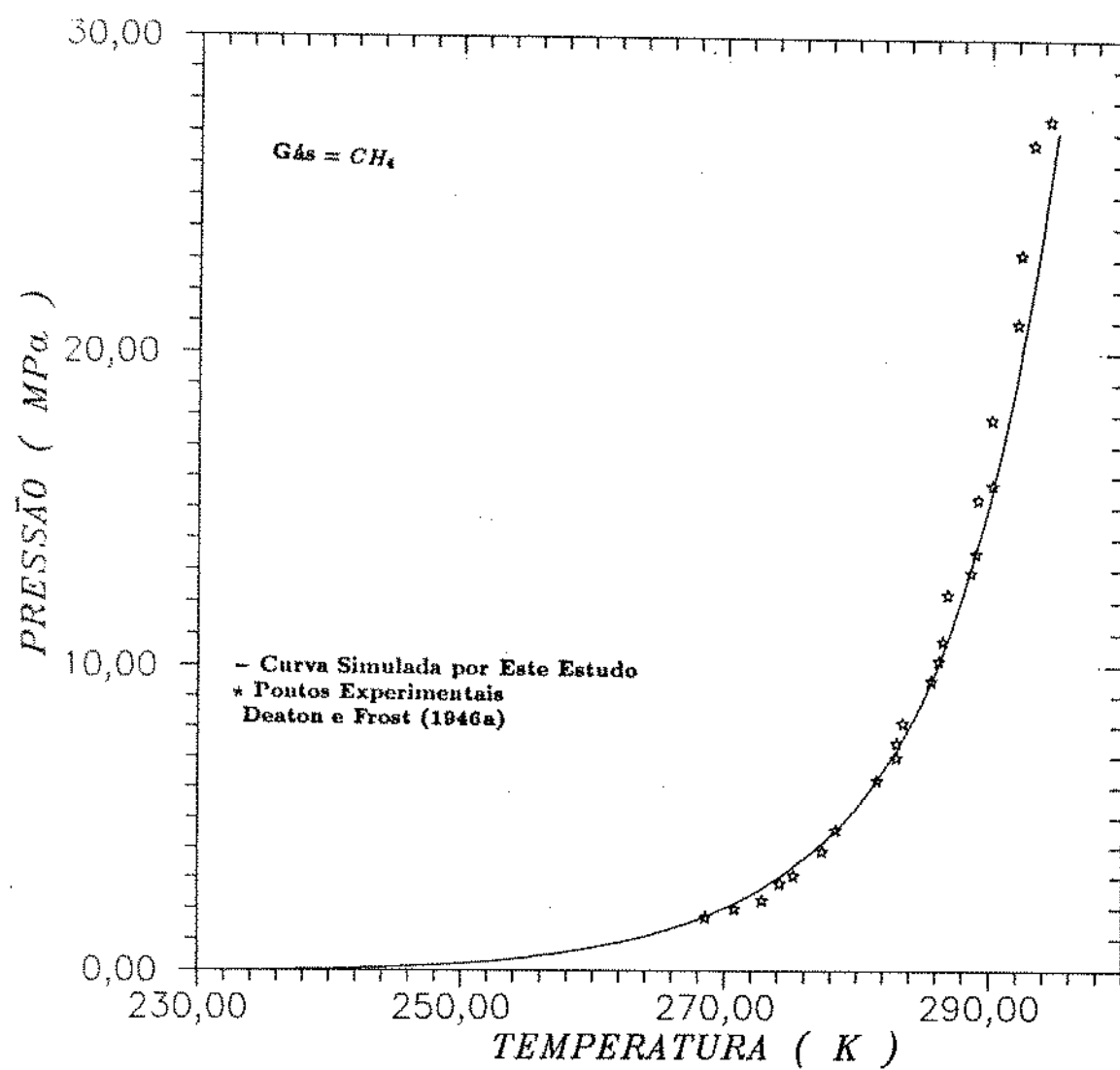


Figura 5.2: Condições de Estado - Gás Metano

**ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
MISTURA GASOSA DE 7 COMPONENTES**

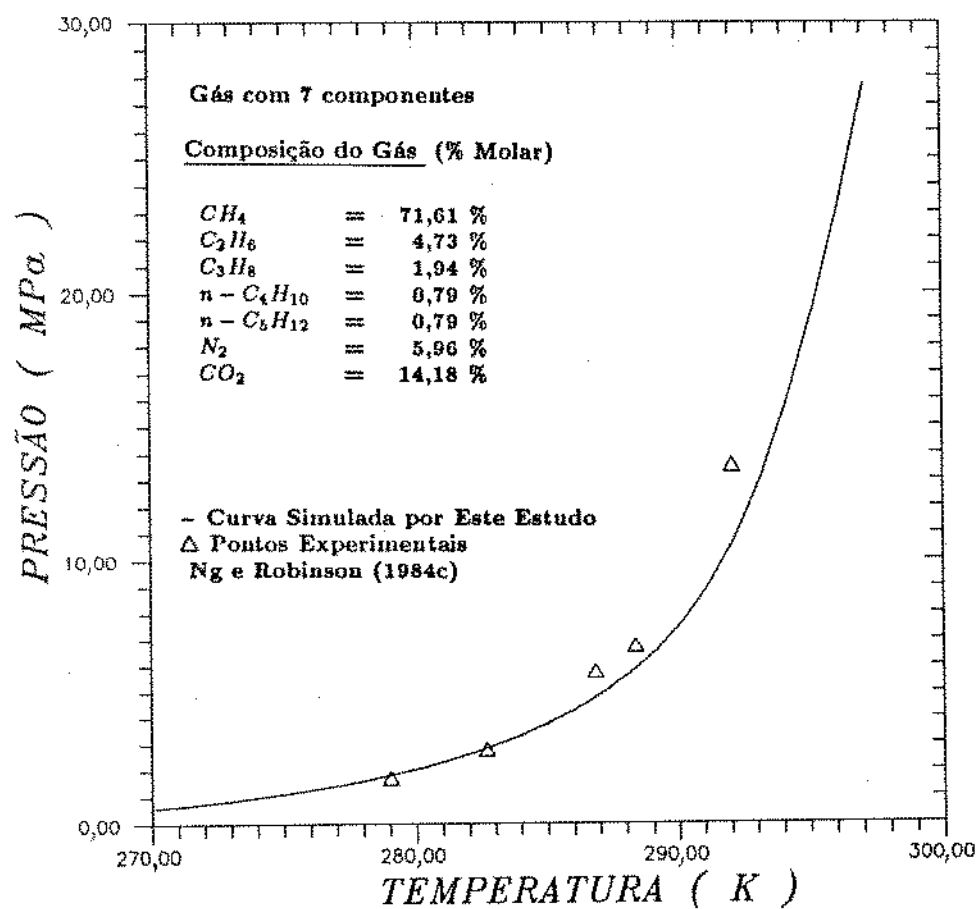


Figura 5.3: Condições de Estado - Mistura Gasosa de 7 Componentes

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS

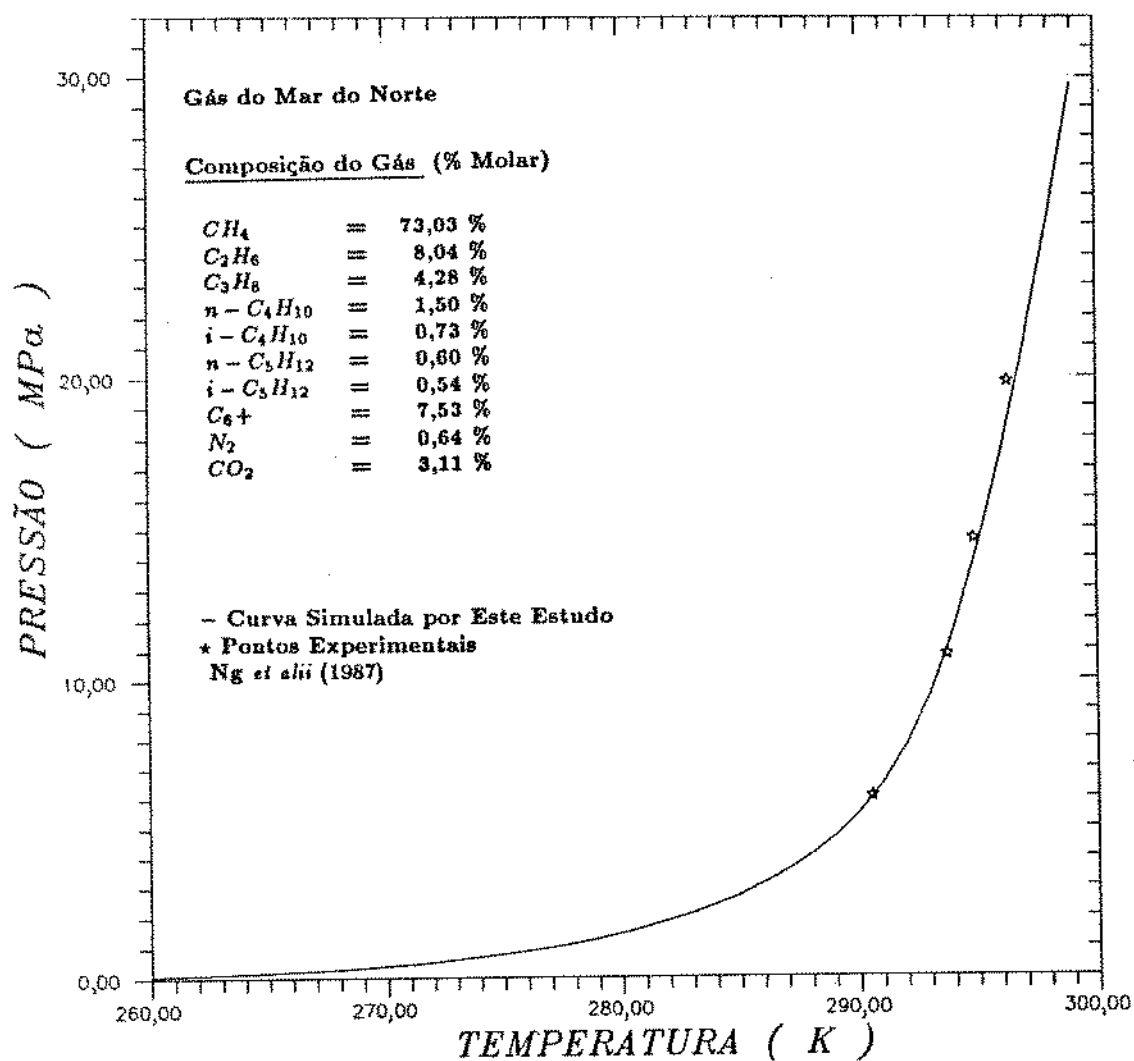


Figura 5.4: Condições de Estado - Gás do Mar do Norte

5.2 Condições de Estado sob a Adição de Inibidores

A adição de inibidores de formação de hidratos tem o objetivo de deslocar a curva de equilíbrio do sistema, de forma a ser necessário atingir uma pressão bem mais elevada para alcançar a nova temperatura de equilíbrio do sistema (ou atingir uma temperatura bem mais baixa para alcançar a nova pressão de equilíbrio).

Sob o aspecto da adição de inibidores de formação de hidratos, a Fig. 5.1 tem a sua curva de hidrato, deslocada para a esquerda.

Uma questão importante que se coloca, é referente à porcentagem de inibidor adicionada ao sistema. Supõe-se que a água associada ao escoamento de gás passa por um processo de condensação e constitui uma fase separada da fase gasosa (isto, desde que existam condições de pressão e temperatura adequadas) e adiciona-se uma determinada porcentagem de um composto inibidor, de sorte que a soma das frações molares dessas substâncias (água + inibidor) seja unitária.

A seguir, são analisadas as condições de estado para a formação de hidratos para o gás metano, quando se faz a adição de metanol (CH_3OH) como inibidor, em porcentagens molares na fase líquida onde a água é o outro componente.

As porcentagens de metanol adicionado ao sistema, devem ser feitas a partir de uma estimativa da quantidade de água que acompanha o escoamento de gás, para certas condições de temperatura e pressão.

Para o caso abordado na Fig. 5.5, fez-se a simulação da adição de 10 %, 20 %, 35 % e 50 % de metanol ao gás metano, e os resultados obtidos foram comparados aos valores experimentais segundo Jan Munck *et alii* [19].

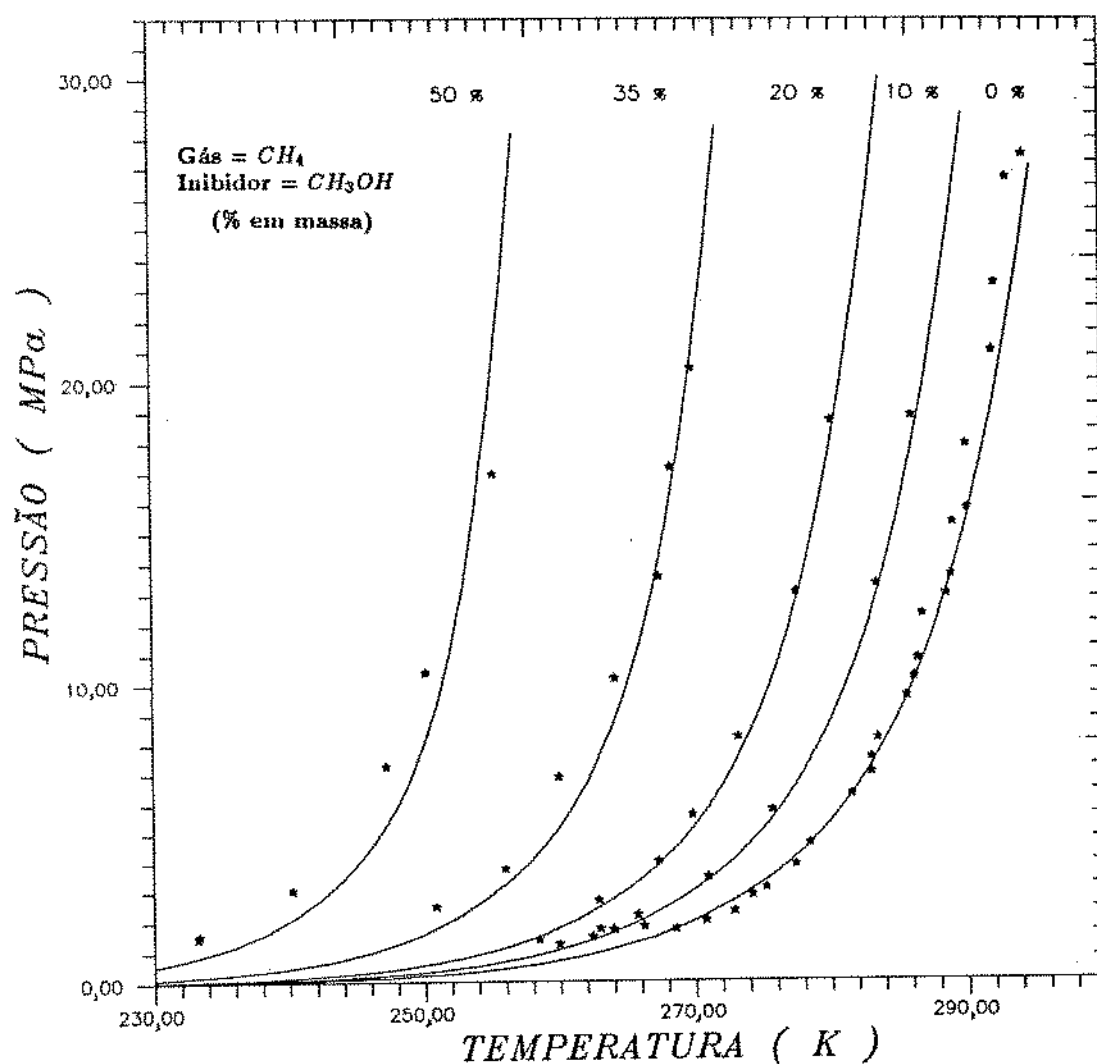
Em seguida, fez-se a análise das condições de temperatura e pressão para o estabelecimento do equilíbrio que leva à formação de hidratos (também para o gás metano) fazendo-se uso neste caso, de etanodiol 1,2 ($C_2H_6O_2$ conhecido como etileno - glicol) como inibidor de formação de hidratos.

A Fig. 5.6 mostra a comparação entre os valores simulados por este estudo e os valores experimentais segundo Sira *et alii* [28], para a adição de 10 %, 30 % e 50 % de etanodiol 1,2.

Fez-se também, a análise das condições de estado para a formação de hidratos para uma mistura gasosa de dez componentes proveniente do Mar do Norte, quando tratada com 16 % e 29 % de metanol como inibidor de formação de hidratos.

Na Fig. 5.7 estão as curvas simuladas, bem como os dados experimentais provenientes do estudo de Ng *et alii* [20] conforme [19].

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES



— Curvas Simuladas por Este Estudo
 * Pontos Experimentais
 Roberts *et alii* (1940), Frost e Deaton (1946a),
 Ng e Robinson (1983), Campbell e McLeod (1961),
 Holder (1976), Ng e Robinson (1984a).

Figura 5.5: Condições de Estado - Gás Metano - Inibidor - Metanol

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES

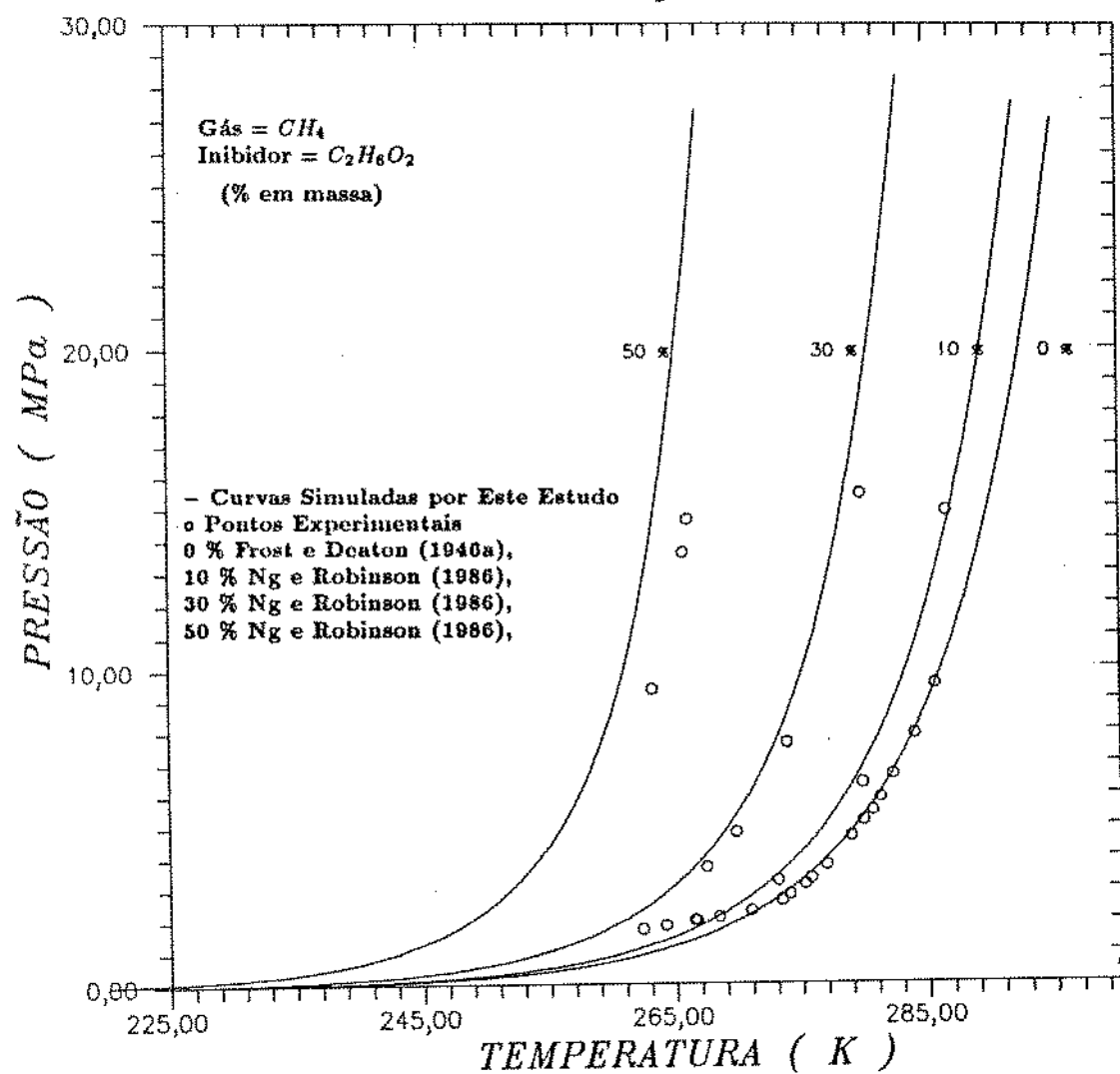


Figura 5.6: Condições de Estado - Gás Metano - Inibidor - Etanodiol 1,2

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES

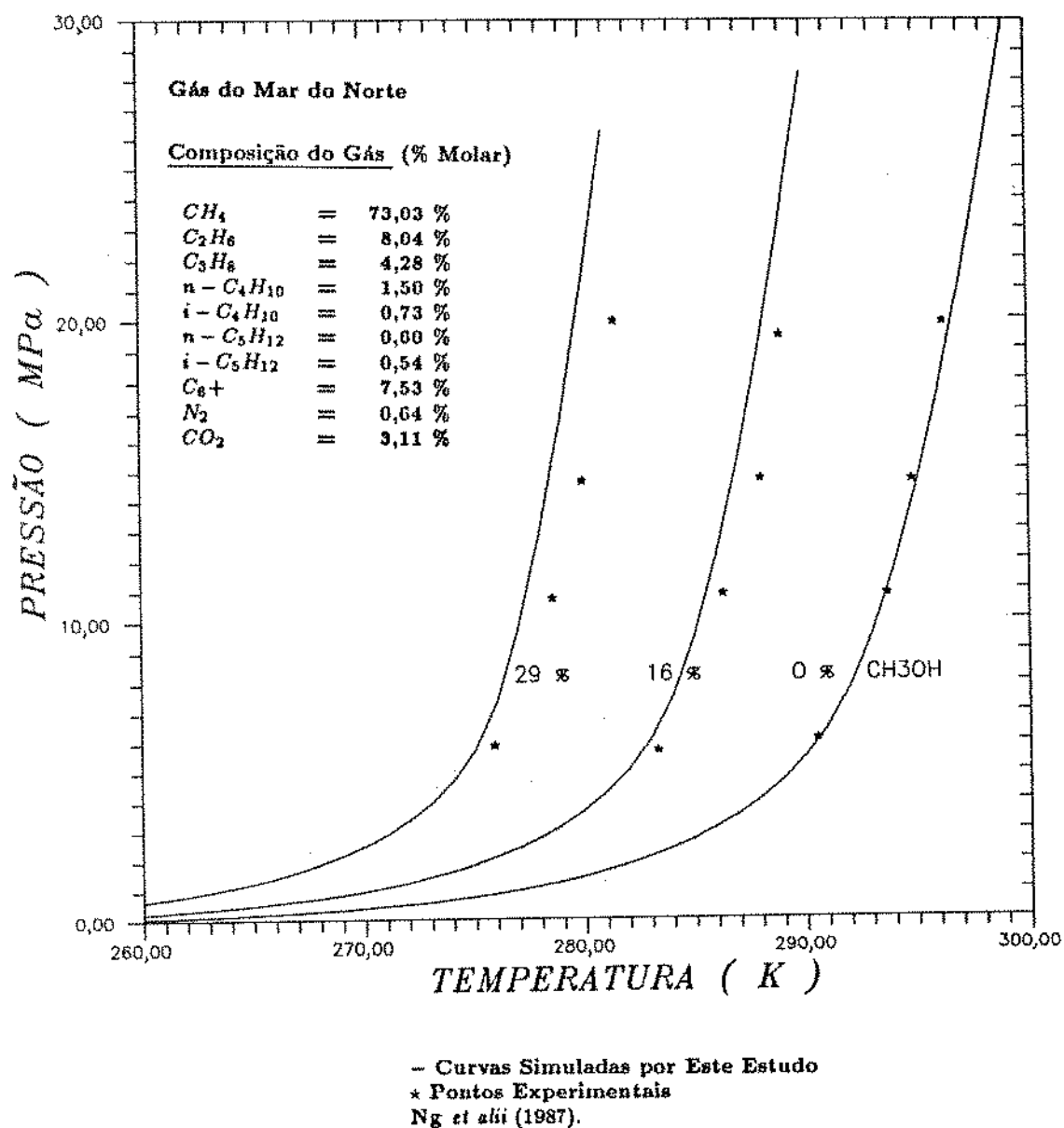


Figura 5.7: Condições de Estado - Gás do Mar do Norte - Inibidor - Metanol

Como pode ser notado dos gráficos anteriores, a concordância entre valores simulados e dados experimentais é bastante satisfatória na predição das condições de estado para a formação de hidratos de uma mistura gasosa e no comportamento do sistema, quando da adição de inibidores de formação de hidratos.

As Fig.5.8, 5.9, 5.10 e 5.11mostram curvas da pressão em função de temperaturas de equilíbrio para uma mistura gasosa do Mar do Norte, onde se fez adições simuladas de três inibidores diferentes ([1] metanol, [2] etanol e [3] etanodiol 1,2).

A Fig.5.8 apresenta ao lado da curva de equilíbrio sem adição de inibidores, três curvas que mostram as modificações que podem ocorrer no sistema, quando da adição de 10 % (em massa na mistura inibidor - água) de [1] metanol, [2] etanol e [3] etanodiol 1,2 (etileno - glicol).

As Fig.5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente apresentam as modificações nas condições de equilíbrio do sistema, para adições simuladas de 20 %, 30 % e 40 % de três inibidores de formação de hidratos ([1] metanol, [2] etanol e [3] etanodiol 1,2).

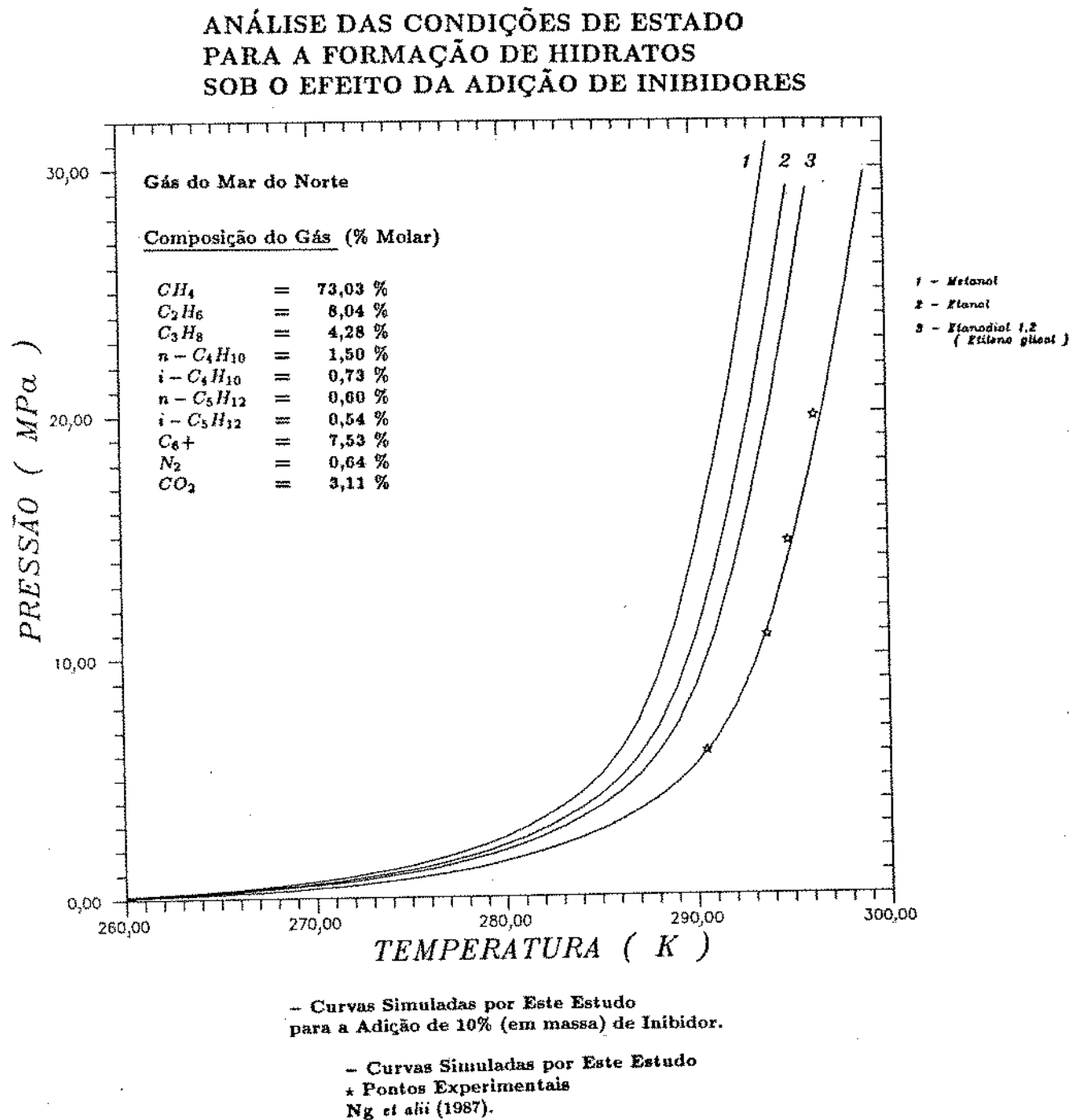


Figura 5.8: Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (I)

**ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES**

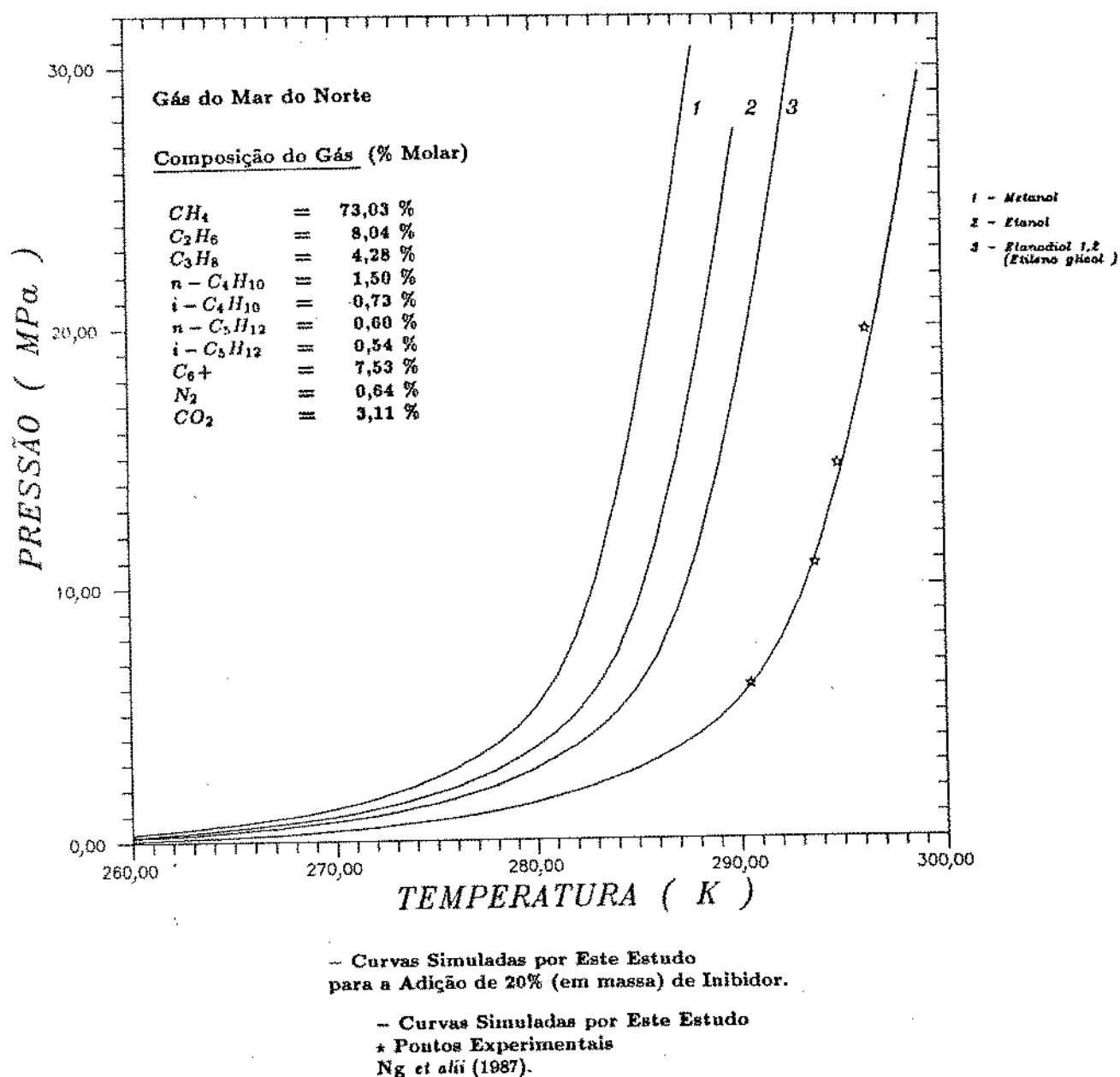


Figura 5.9: Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (II)

**ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES**

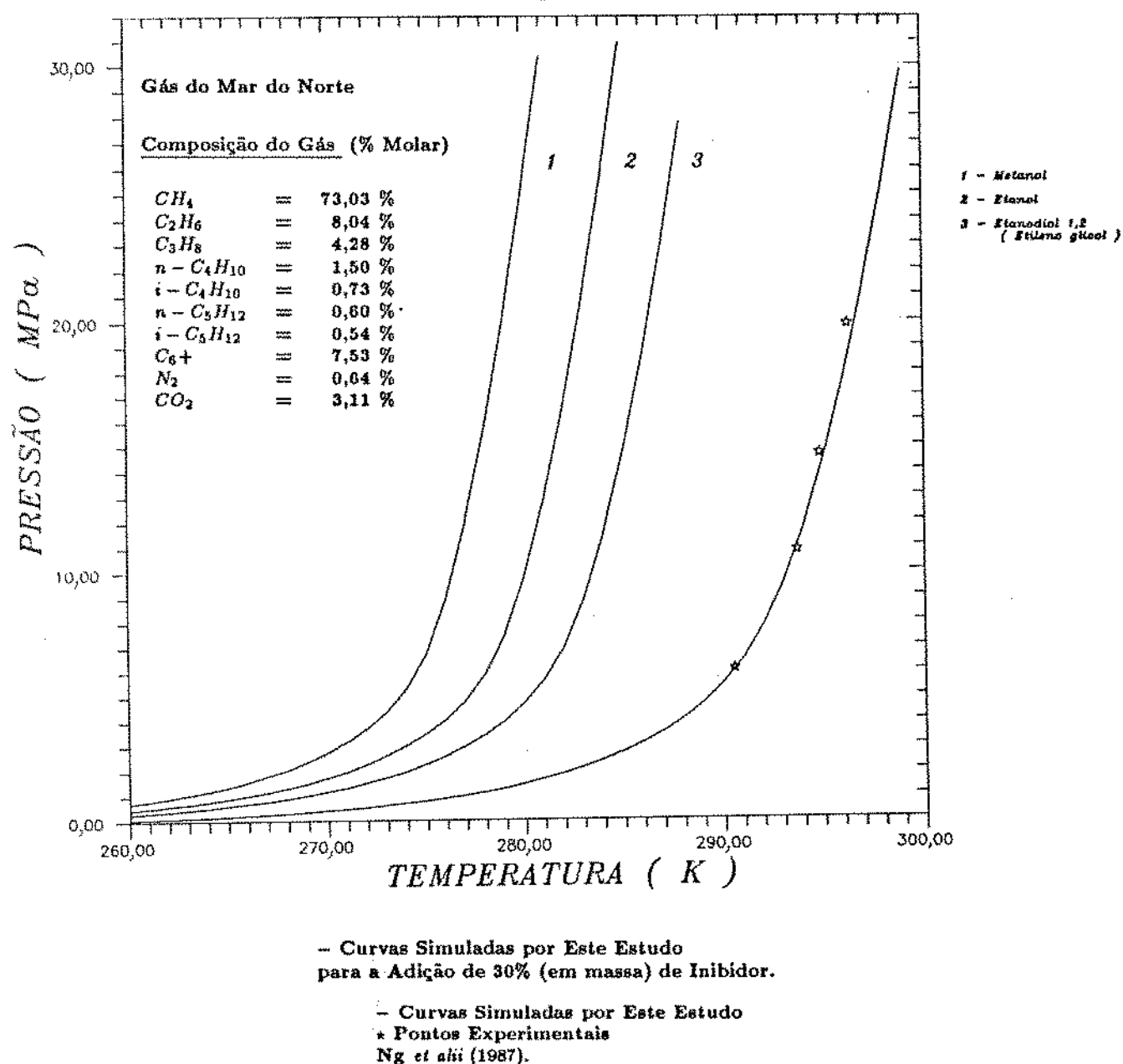


Figura 5.10: Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (III)

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES

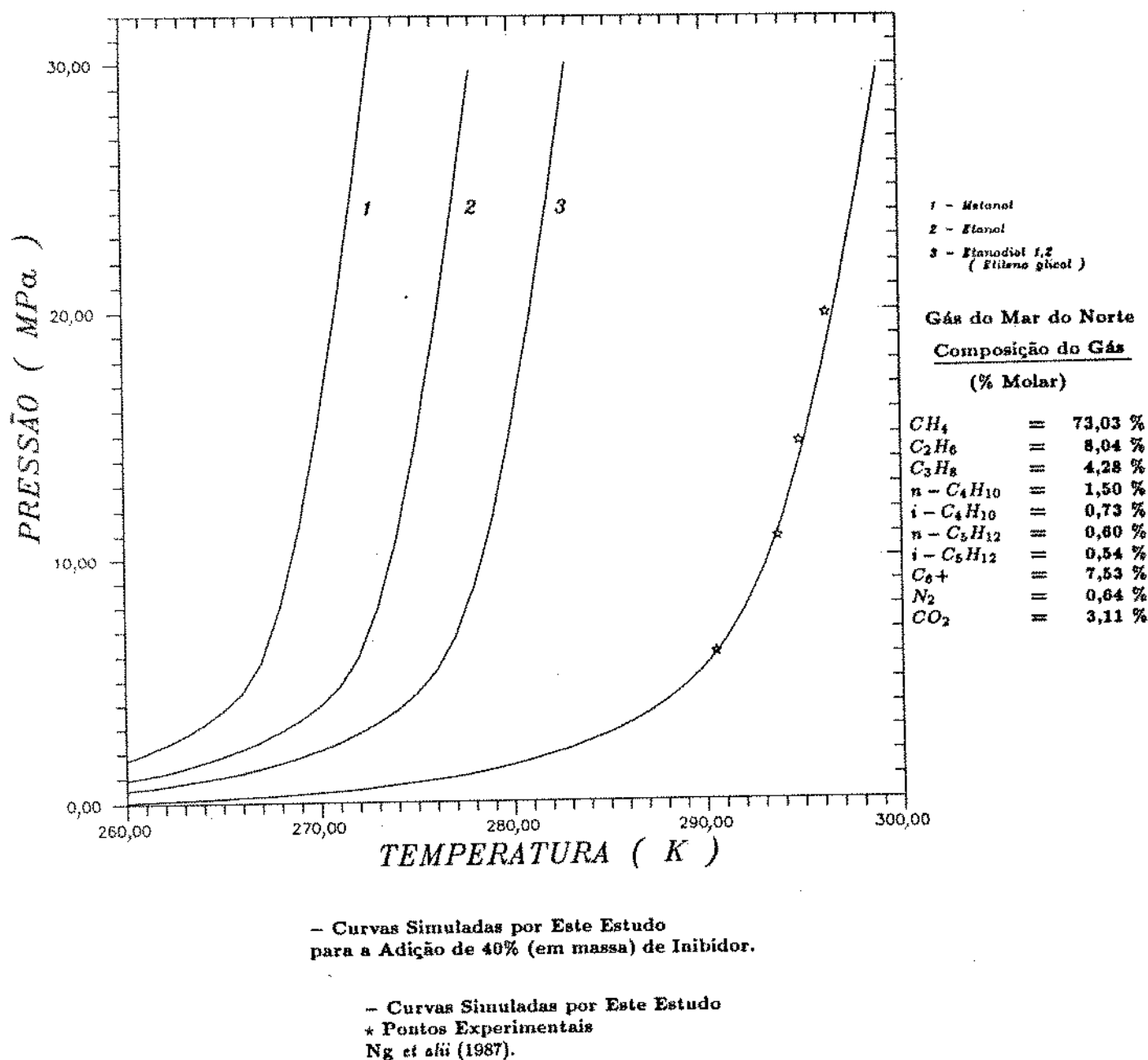


Figura 5.11: Comportamento de um sistema gasoso sob o efeito da adição simulada de inibidores (IV)

Fez-se, também, a análise das condições de estado para a formação de hidratos de uma mistura gasosa coletada na plataforma de Garoupa (PGP-1), Bacia Sedimentar de Campos (RJ), antes do vaso separador (segundo Motomura [18]).

Na Fig.5.12 é apresentada a curva de equilíbrio para os gases da plataforma de Garoupa, bem como três outras curvas de adição simulada de metanol, mostrando o deslocamento da curva de equilíbrio no sentido das temperaturas decrescentes quando se aumenta a fração mássica do metanol, na fase líquida com a água.

As curvas de inibição que aparecem na Fig.5.12, representam o sistema quando da adição simulada de 10 %, 20 % e 30 % em massa, de metanol na fase líquida respectivamente.

Outra mistura gasosa analisada foi proveniente da plataforma de Namorado I (PNA-1A), Bacia Sedimentar de Campos (RJ) e coletada antes do vaso separador (segundo Motomura [18]).

A curva de equilíbrio do sistema para permitir a mudança de fases, resultando na conseqüente formação de hidratos, simulada por este estudo, é apresentada na Fig.5.13. As demais curvas, representam a adição simulada de metanol como inibidor.

Minami e Passos [16] reportam dados de campo, da formação de hidratos no Campo de Araçás, Bahia, da PETROBRÁS: Para uma temperatura de 16°C (289,15 K) a pressão de equilíbrio registrada foi 700 psi (4,93 MPa) e para uma temperatura de 21°C (294,15 K) uma pressão de equilíbrio de 1100 psi (7,69 MPa).

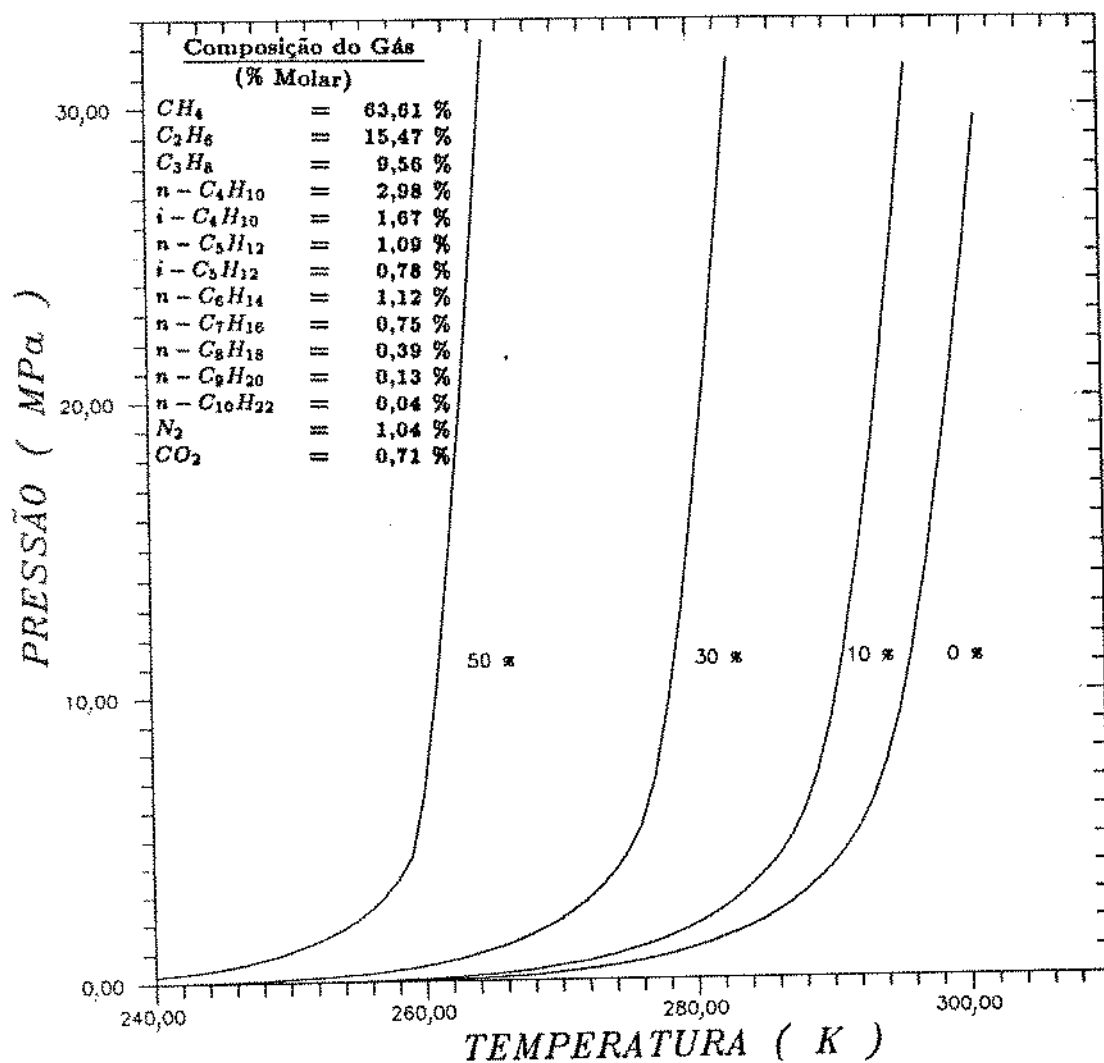
Dada a composição da mistura gasosa do Campo de Araçás, pode-se calcular as condições de pressão e temperatura que levam ao equilíbrio de fases necessário à formação de hidratos.

Na Fig.5.14 fez-se a análise das condições de estado para a formação de hidratos no Campo de Araçás, estando representadas pela curva de pressão versus temperatura.

Também estão colocados na Fig.5.14, os valores de campo para comparação.

**ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES**

PLATAFORMA DE GAROUPA (PGP-1)



- Curvas Simuladas por Este Estudo
para a Adição de CH_3OH como de Inibidor
(% em massa).

Figura 5.12: Condições de Estado - Plataforma de Garoupa (PGP-1)

**ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
SOB O EFEITO DA ADIÇÃO DE INIBIDORES**

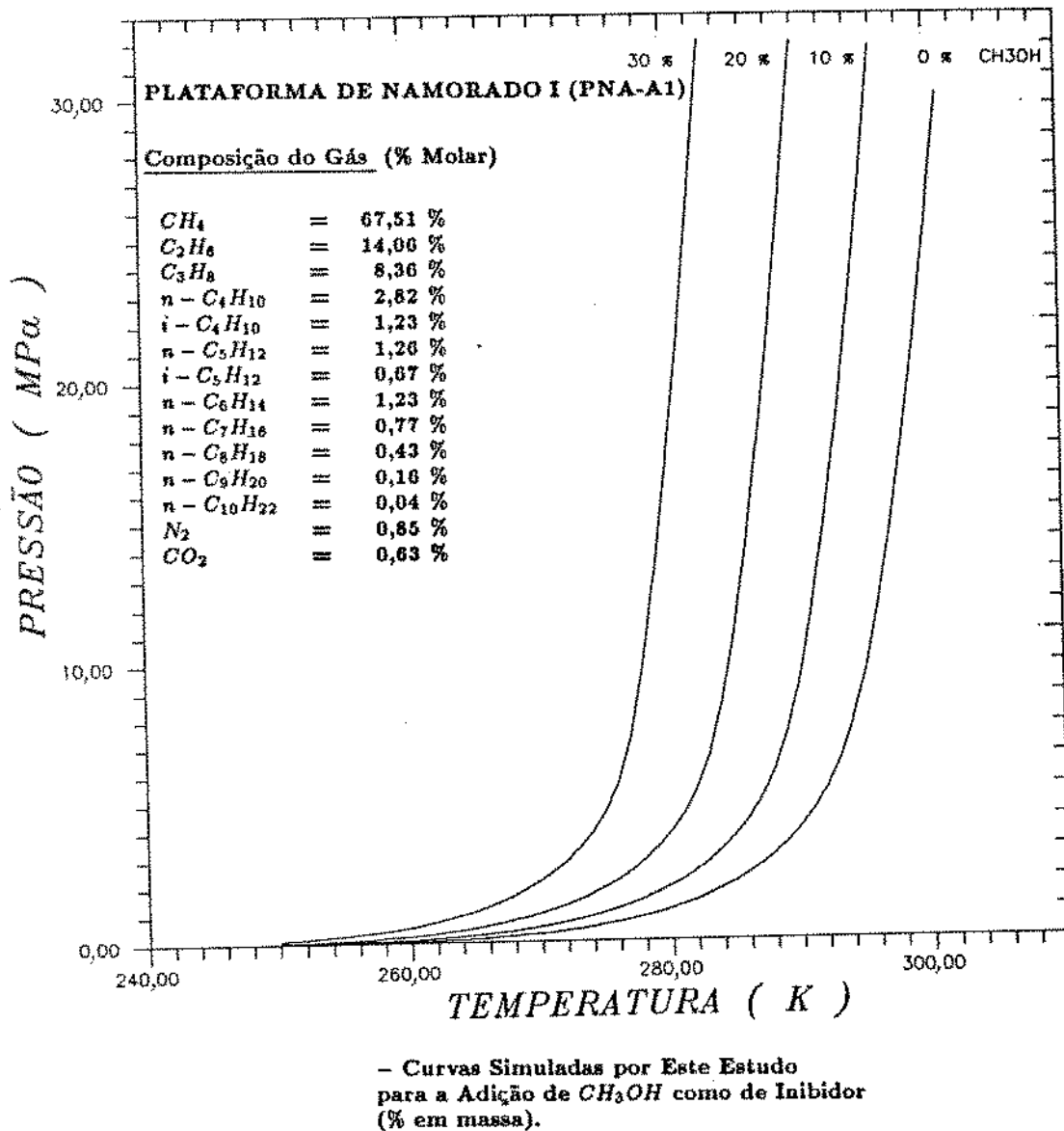


Figura 5.13: Condições de Estado - Plataforma de Namorado I (PNA-A1)

ANÁLISE DAS CONDIÇÕES DE ESTADO
PARA A FORMAÇÃO DE HIDRATOS
CAMPO DE ARAÇÁS - PETROBRÁS

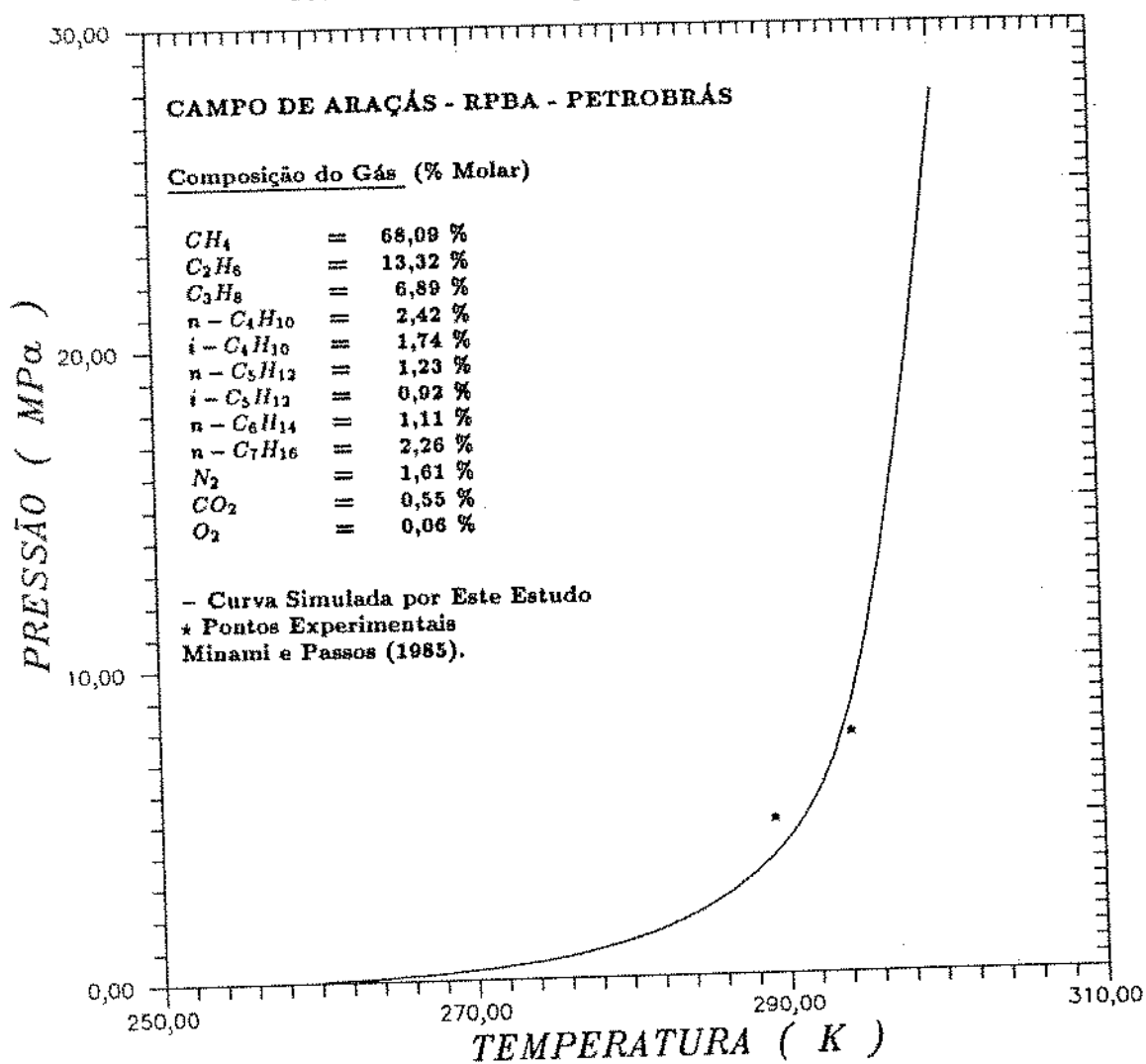


Figura 5.14: Condições de Estado - Campo de Araçás (RPBA)

5.3 Quantidade Mínima de Água para a Formação de Hidratos

Na Tabela 5.1 estão apresentados alguns sistemas obtidos da literatura e seus valores experimentais de conteúdo de água, bem como os valores obtidos por esta simulação.

O desenvolvimento para o cálculo da quantidade de água mínima que permite o equilíbrio entre as fases α e H, pode também ser aplicado para misturas de hidrocarbonetos em fase líquida.

A modificação que o procedimento requer, deve acontecer quando da resolução da equação de Soave-Redlich-Kwong na forma cúbica em Z, pois, como se esta tratando de uma fase líquida deve-se tomar a menor raiz da equação cúbica (que é representativa dessa fase).

Na Tabela 5.2 estão representados alguns valores experimentais obtidos da literatura, valores oriundos do desenvolvimento de Jan Munck *et alii* [19] e os valores simulados por este desenvolvimento para obter a quantidade mínima de água capaz de propiciar o equilíbrio entre as fases α e H para os mesmos sistemas, para termo de comparação.

		P	T	x_{wexp}	x_{wcalc}
Mistura Gasosa	(% molar)	(MPa)	(K)	(% molar)	(% molar)
CH_4	0,0531				
C_3H_8	0,9469	2,07	251,56	0,0036	0,0021
		2,07	246,05	0,0020	0,0013
		3,45	263,09	0,0075	0,0054
		3,45	255,29	0,0023	0,0028
		3,45	246,10	0,0011	0,0013
		6,89	263,03	0,0038	0,0050
		6,89	260,03	0,0025	0,0039

Tabela 5.1: Conteúdo de água experimental e calculado por este estudo

		P	T	x_{wexp}	$x_w[19]$	x_{wcalc}
Mistura Liquida	(% molar)	(MPa)	(K)	(% molar)	(% molar)	(% molar)
CH_4	0,101					
C_2H_6	0,044					
C_3H_8	0,261					
C_5H_{12}	0,594	3,45	264,05	0,0056	0,0054	0,0060
		3,45	270,65	0,0124	0,0090	0,0099
CH_4	0,102					
C_3H_8	0,898	3,45	273,45	0,0137	0,0127	0,0136
		3,45	267,75	0,0095	0,0084	0,0091
C_2H_6	0,646	3,45	263,45	0,0064	0,0054	0,0067
C_3H_8	0,354	3,45	273,45	0,0161	0,0140	0,0170

Tabela 5.2: Conteúdo de água calculado por este estudo comparado ao valor experimental e ao da ref.[19]

5.4 Comentários e Conclusões

Como se pode notar, através dos casos analisados descritos nas seções 5.1 e 5.2, a concordância entre valores simulados e dados experimentais é bastante satisfatória.

A proximidade entre os valores experimentais e os simulados por este estudo, evidencia a boa modelagem do fenômeno propiciada pelos termos que representam, de uma forma mais adequada, as relações de força existentes entre as moléculas formadoras e estabilizadoras do retículo cristalino dos hidratos.

Partindo-se dessa indicação, pode-se ajustar rotinas de controle de formação de hidratos com simplicidade e precisão, evitando a obstrução de linhas de transporte e unidades separadoras de gás natural.

Analisando-se o desempenho dos agentes inibidores de formação de hidratos, nota-se que o metanol consegue, para uma igual fração mássica de outros inibidores, uma modificação mais significativa nas condições de estado para a formação de hidratos do sistema, quando comparado aos demais inibidores utilizados.

Uma das características dos álcoois, é sua capacidade de formar ligações de hidrogênio através de seu grupo hidroxila. Isto confere aos álcoois, uma elevada solubilidade em água, principalmente para o metanol cujo grupo hidroxila constitui uma parcela considerável de sua molécula, o que torna mais provável a ocorrência de ligações de hidrogênio e uma maior interação com as moléculas de água.

Quanto à estimativa da quantidade de água mínima necessária para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases α e H , os valores obtidos quando de um tratamento com uma mistura gasosa mostraram-se satisfatórios.

Quando o modelo para a predição dessa quantidade de água, foi aplicado para uma mistura líquida, os valores obtidos foram muito próximos aos valores experimentais da literatura, indicando um possível bom caminho para investigações futuras com o modelo desenvolvido (qual seja, a aplicação do procedimento desenvolvido, para escoamento de misturas de hidrocarbonetos líquidos).

5.5 Sugestões

Alguns afastamentos mais pronunciados dos valores simulados, em relação aos valores experimentais, podem ser indicativos de que por exemplo, os fatores de interação binária (K_{ij}) para as misturas dos componentes analisados, podem ser diferentes dos valores reais, na faixa de temperatura analisada. Isto pode ter mesmo ocorrido, pois, quando foram coletados os valores desses coeficientes binários, devido à pouca disponibilidade desses dados para larga faixa de temperatura, fez-se uso (em alguns casos) de coeficientes binários de interação para a equação de Peng-Robinson [24] experimentalmente obtidos para faixas mais estreitas de temperatura.

Para uma modelagem cada vez mais próxima da realidade, faz-se necessário o conhecimento desses dados de interação binária entre os diversos componentes da mistura gasosa constituinte do gás natural, para que possam ser calculadas as fugacidades das substâncias que interagem no sistema, objetivando encontrar as condições de pressão e temperatura que levam à formação de hidratos.

Outro parâmetro que deve ser conhecido para a avaliação da quantidade de água mínima que pode levar uma dada mistura gasosa, sob certas condições de pressão e temperatura, à formação de hidratos é o coeficiente de interação binária entre a água e os demais componentes do gás que se está analisando.

Neste estudo, fez-se uso dos parâmetros de interação binária para a equação de Soave [22] conforme Jan Munck *et alii* [7]. Seria interessante avaliar o procedimento desenvolvido para o cálculo da quantidade mínima de água, usando-se a equação de Peng-Robinson [16] desde que se possa dispor dos coeficientes de interação binária entre a água e os demais componentes do sistema, para essa relação P-V-T.

Referências

- [1] ABRAMS, D. S. and PRAUSNITZ, J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *A.I.Ch.E.J.*, United States, **21**(1):116-128, 1975.
- [2] ANDERSEN, F. E. and PRAUSNITZ, J. M., Inhibition of gas hydrates by methanol. *A.I.Ch.E.J.*, United States, **32**(8):1321-1333, 1986.
- [3] CARSON, D. B. and KATZ, D. L., Natural gas hydrates, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, United States, **146**:150-158, 1942.
- [4] CLAUSSEN, W. F., Suggested structures of water in inert gas hydrates, *J. Chem. Phys.*, United States, **19**:259, 662,1425, 1951.
- [5] DAVY, H., *Trans. R. Soc. London*, **101**: 1-35, 1811.
- [6] DU, Y. and GUO, T. - M., Prediction of hydrate formation for systems containing methanol, *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, **45**:893-900, 1990.
- [7] FARADAY, M., On fluid chlorine. *Phil. Trans. R. Soc. London*, **22A**: 160, 189, 1823.
- [8] HAMMERSCHMIDT, E. G., Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Ind. Eng. Chem.*, United States, **26**(8):851-855, 1934.
- [9] JOHN, V. T. and HOLDER, G. D., Langmuir constants for spherical and linear molecules in clathrate hydrates. Validity of the cell theory, *J. Phys. Chem.*, United States, **89**: 3279-3285, 1985.
- [10] JOHN, V. T.; PAPADOPOULOS, K. D. and HOLDER, G. D., A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates, *A.I.Ch.E.J.*, United States, **31**(2):252-259, 1985.
- [11] KNAPP, H. *et alii*, Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances, *DECHEMA Chemistry Data Series*, Germany, **6**, 1982.
- [12] KUMAR, S., *Gas Production Engineering*, Huston, Gulf Publishing Company, 1987.
- [13] LARSON, S. P., Dissertation at University of Illinois. *Ann Arbor MI*, University Microfilms, 1955.
- [14] Le CHATELIER, H., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **99**:1074-77, 1884.
- [15] McKOY, V. and SINANOĞLU, O., Theory of dissociation pressures of some gas hydrates, *J. Chem. Phys.*, United States, **38**(12):2946-2956, 1963.

- [16] MINAMI, K. e PASSOS, F.B., Simulador computacional para previsão de formação de hidratos, *CENPES - PETROBRÁS*, out., 1985.
- [17] MOLLERUP, J., Correlation of thermodynamic properties of mixtures using a random-mixture reference state, *Fluid Phase Equilibria*, Netherlands, **22**:139-154, 1963.
- [18] MOTOMURA, T., Equilíbrio em misturas gás natural - água. Tese de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 1989.
76p.
- [19] MUNCK, J.; SKJOLD - JØRGENSEN, S. and RASMUSSEN, P., Computations of the formation of gas hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, **43**:2661-2672, 1988.
- [20] NG, H - J.; CHEN, C. - J. and SAETERSTAD, T., Hydrate formation and inhibition in gas condensate and hydrocarbon liquid systems, *AIChE Meeting*, Houston, TX(April 1), 1987.
- [21] NIKITIN, B. A., *Bull. Acad. Sci. (U.R.S.S.)*, 1:39, 1940.
Chem. Abstr., **35**:3494, 1941.
- [22] PAULING, L., and MARSH, R. E., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **38**:112, 1952.
- [23] PARRISH, W. R. and PRAUSNITZ, J. M., Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Sci.*, United States, **11**:26-35, 1972.
- [24] PENG, D. Y. and ROBINSON, D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, United States, **15**:59-64, 1976.
- [25] PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. and AZEVEDO, E. G., *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, 2nd. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1986.
- [26] SANDER, B.; FREDENSLUND, A. and RASMUSSEN, P., Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended uniquac equation, *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, **41**(5): 1171-1183, 1986.
- [27] Von STACKELBERG, M. and MÜLLER, H. R., Feste gashydrate II, struktur und raumchemie, *Z. Elekt.*, Germany, **58**(25), 1954.
- [28] SIRA, J. H.; PATIL, S. L. and KAMATH, V. A., Study of hydrates dissociation by methanol and glicol injection, *SPE Paper 20770, Presented at 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE*, New Orleans, LA(September 23-26), 1990.
- [29] SOAVE, G., Equilibrium constants from a modified Redlich- Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, **27**:1197-1203, 1972.

- [30] Van der WAALS, J. H. and PLATTEEUW, J. C., Clathrate solutions, *Adv. Chem. Phys.*, Netherlands, **2**(1):1-57, 1959.
- [31] VILLAS BOAS, M. B., Formação de hidratos em fluidos de perfuração : prevenção e controle, *Mesa Redonda de Fluidos de Perfuração - CENPES - PETROBRÁS*, Brasil, 59-70, 1987.
- [32] VILLARD, P., On some new gas hydrates, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **106**: 1602-3, 1888.
- [33] WILHELM, E.; BATTINO, R. and WILCOCK, R. J., Low-pressure solubility of gases in liquid water, *Chemical Reviews*, **77**, 219, 1977.
- [34] WILHELM, E., BATTINO, R., Thermodynamic functions of the solubilities of gases in liquids at 25°C, *Chemical Reviews*, **73**, 1, 1973.
- [35] WILCOX, W. I. *et alii*, Natural gas hydrates, *Ind. Eng. Chem.*, **33**:662-665, 1941.
- [36] WROBLEWSKI, S., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **94**: 212-3, 1882.

6 APÊNDICES

A O CONCEITO DE POTENCIAL QUÍMICO

A.1 Sistemas Abertos

Um sistema aberto, é todo aquele onde existe uma interação com o meio exterior (as vizinhanças) na forma de trocas de massa.

Na ausência de fluxos forçados (bombas, compressores, etc.), o sistema aberto evoluirá para um estado de equilíbrio termodinâmico. Quando ocorrem fluxos forçados, o sistema aberto em não equilíbrio poderá evoluir para um estado de regime permanente ou regime transiente.

O não equilíbrio de um sistema aberto em regime permanente não constitui um entrave para a avaliação de suas propriedades termodinâmicas, tendo em vista o princípio do equilíbrio local. Segundo esse princípio, as relações termodinâmicas desenvolvidas para sistemas em equilíbrio podem ser aplicadas localmente a sistemas em não equilíbrio, isto é, em cada ponto, desde que os processos de relaxação interna sejam rápidos em relação à taxa na qual as mudanças são impostas ao sistema.

Para simplificar o desenvolvimento, pode-se imaginar um sistema aberto constituído de apenas um componente, deslocado de seu estado de equilíbrio em um processo reversível.

O esquema abaixo é ilustrativo desse sistema.

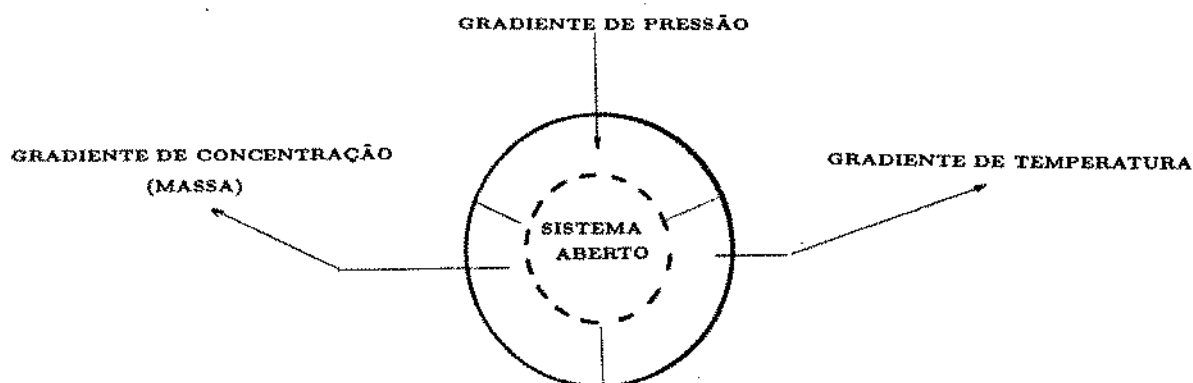


Figura A.1: Esquema para Sistemas Abertos

Pode-se escrever os balanços globais de massa, energia e entropia para o sistema em estudo, através das expressões:

- Balanço de Massa:

$$\frac{dM}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \quad (\text{A.1})$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{d \left(U + M \left(\frac{v^2}{2} + \varphi \right) \right)}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \left(\hat{U} + P\hat{V} + \varphi + \frac{v^2}{2} \right) + \dot{Q} + \dot{W} \quad (\text{A.2})$$

- Balanço de Entropia:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \hat{S}_K + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{S}_{ger.} \quad (\text{A.3})$$

A.2 Simplificações

Simplificações pertinentes ao sistema a ser analisado:

-

$$\dot{W} = \dot{W}_p + \dot{W}_s = -P \frac{dV}{dt} \quad (\text{A.4})$$

Onde $\dot{W}_p$ representa o trabalho realizado pelo sistema devido às forças de pressão e $\dot{W}_s$ representa o trabalho realizado por equipamentos (bombas, compressores, etc).

Considera-se que existe apenas trabalho proveniente das forças de pressão.

- Os valores das energias cinética e potencial, quando comparadas às outras formas de energia em jogo, podem ser desprezadas:

$$\frac{Mv^2}{2} \approx 0 \quad (\text{A.5})$$

e

$$M\varphi \approx 0 \quad (\text{A.6})$$

- Sendo que o processo é suposto ocorrer de forma reversível, o termo de geração de entropia é nulo:

$$\dot{S}_{ger.} = 0 \quad (A.7)$$

- Lembrando que:

$$\hat{H} = \hat{U} + P\hat{V} \quad (A.8)$$

Agora, escrevendo as equações de balanço de um forma mais simplificada:

- Balanço de Massa:

$$\frac{dM}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \quad (A.9)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \hat{H}_k + \dot{Q} - P \frac{dV}{dt} \quad (A.10)$$

- Balanço de Entropia:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{S}_k + \frac{\dot{Q}}{T} \quad (A.11)$$

Das equações acima, eliminando $\dot{Q}$:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \hat{H}_k + T \frac{dS}{dt} - T \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \hat{S}_k - P \frac{dV}{dt} \quad (A.12)$$

ou, fazendo uso da expressão para o balanço de massa:

$$\frac{dU}{dt} = (\hat{H}_k - T\hat{S}_k) \frac{dM}{dt} + T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} \quad (A.13)$$

eliminando dt , tem-se:

$$dU = TdS - PdV + (\hat{H}_k - T\hat{S}_k) dM \quad (\text{A.14})$$

Da equação (A.14), nota-se que a variação de energia interna de um sistema aberto em um processo reversível, é proporcional à variação de outras formas de energia, como:

- TdS - Que é a variação de energia associada à transferência reversível de energia na forma de calor.
- $- PdV$ - Que é a variação de energia associada à transferência reversível de energia na forma de trabalho de pressão.
- $(\hat{H} - T\hat{S})dM$ - Que é a variação de energia associada à transferência reversível de massa.

De forma geral, poderíamos escrever:

$$(\text{Variação de Energia}) = (\text{Variável Força Motriz}) \times (\text{Propriedade Transportada})$$

Desta forma, $(\hat{H} - T\hat{S})$ é a força motriz responsável pela alteração ou transporte de massa M (para dentro e para fora do sistema) em um processo natural (difusivo).

$\hat{H} - T\hat{S}$ é denominado potencial químico μ .

assim:

$$N\mu = H - TS \quad (\text{A.15})$$

Onde N é o número de moles total do sistema.

Sendo assim, pode-se escrever:

$$dU = TdS - PdV + Nd\mu \quad (\text{A.16})$$

Que é a Equação Fundamental na Forma U .

B A EQUAÇÃO DE GIBBS-DUHEM

Da equação fundamental na forma U, tem-se:

$$U = U(S, V, N) \quad (\text{B.1})$$

Como U é uma função homogênea do 1º grau tendo em vista ser uma variável extensiva (dependente do tamanho do sistema), pode-se aplicar o Teorema de Euler:

Teorema de Euler: "Para uma função homogênea de grau n, verifica-se sempre que":

$$nF(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_i x_i \frac{\partial F(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} \quad (\text{B.2})$$

Assim:

$$U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum_i N_i \frac{\partial U}{\partial N_i} \quad (\text{B.3})$$

Fazendo uso das equações de estado, tem-se:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i \quad (\text{B.4})$$

e

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i \quad (\text{B.5})$$

a equação precedente, quando considerada para um componente torna-se:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu \quad (\text{B.6})$$

Igualando esta última equação à equação fundamental na forma U, chega-se à:

$$SdT - VdP + \mu dN = 0 \quad (\text{B.7})$$

Que é a Equação de Gibbs-Duhem e que nos fornece uma relação entre as variações de μ , T e P que são os potenciais de transporte.

Integrando-se a equação (B.7), obtém-se:

$$\int_{\mu^*}^{\mu} d\mu = - \int_{T^*}^T S dT + \int_{P^*}^P V dP \quad (\text{B.8})$$

onde

$$\mu^* = \mu^*(T^*, P^*) \quad (\text{B.9})$$

sendo assim:

$$\mu(T, P) = \mu^*(T^*, P^*) - \int_{T^*}^T S dT + \int_{P^*}^P V dP \quad (\text{B.10})$$

Que é uma relação muito importante entre o potencial químico, a temperatura e a pressão, que pode permitir o conhecimento da tendência, de uma dada substância, à mudança de fase (através de variáveis de maior praticidade).

C O MODELO UNIQUAC

A necessidade de uma interpretação cada vez mais próxima da realidade, do comportamento de sistemas líquidos, forçou o surgimento de modelos mais representativos dos desvios do comportamento ideal da fase líquida (desvios em relação à lei de Raoult).

Um desses modelos, o UNIQUAC proposto por Abrans e Prausnitz [2] em 1975, é uma extensão para misturas contendo moléculas de diferentes formas e tamanhos, da teoria desenvolvida por Guggenheim.

A teoria original, válida para misturas de moléculas pequenas e parecidas quanto à forma, foi estendida por Abrans e Prausnitz, partindo da idéia de composição local de Wilson. Segundo essa linha, a mistura, quando visualizada microscopicamente não é homogênea, mas sim sua composição pode variar de ponto para ponto da solução.

Desta maneira, a idéia da teoria de Guggenheim é analisar uma fase líquida, como um sistema reticulado tridimensional constituído por sítios igualmente espaçados e sendo cada molécula na fase líquida, dividida em segmentos de tal forma que cada um ocupa uma célula (que representa o volume imediatamente vizinho de um sítio).

O número total de células é igual ao número total de segmentos.

C.1 Parâmetros Estruturais

Em uma mistura líquida binária, o componente 1 é representado por um conjunto de segmentos ligados entre si. Esse número de segmentos por molécula é denotado por r_1 . Enquanto, por definição, todos os segmentos têm o mesmo tamanho, suas áreas de contato externas podem diferir entre si.

Para uma molécula do componente 1, o número de vizinhos mais próximos é igual ao produto do número de coordenação do retículo (Z) e um parâmetro proporcional à área superficial externa das moléculas (q_1). De igual forma, para o componente 2 existem os parâmetros q_2 e r_2 .

A fração de área local Θ_{21} representa a fração de sítios, ao redor da molécula 1, que estão ocupados por segmentos da molécula 2. De forma similar, Θ_{11} representa a fração de sítios, ao redor da molécula 1, ocupados por segmentos de outra molécula 1.

Do exposto imediatamente acima, pode-se escrever para uma região de interesse na mistura líquida:

$$\Theta_{21} + \Theta_{11} = 1 \quad (C.1)$$

e

$$\Theta_{22} + \Theta_{12} = 1 \quad (\text{C.2})$$

No caso de misturas atérmicas, Abrans e Prausnitz [2] colocam:

$$\Theta_{11}^{(o)} = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (\text{C.3})$$

$$\Theta_{22}^{(o)} = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (\text{C.4})$$

$$\Theta_{12}^{(o)} = \Theta_{11}^{(o)} = \Theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (\text{C.5})$$

e

$$\Theta_{21}^{(o)} = \Theta_{22}^{(o)} = \Theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (\text{C.6})$$

Desta forma, as frações de área médias são tomadas iguais às frações de área locais médias.

Para misturas não atérmicas, Abrans e Prausnitz [2] escrevem:

$$\Theta_{11}^{(1)} = \frac{\Theta_1}{\Theta_1 + \Theta_2 \exp \frac{-(u_{21} - u_{11})}{RT}} \quad (\text{C.7})$$

e

$$\Theta_{22}^{(1)} = \frac{\Theta_2}{\Theta_2 + \Theta_1 \exp \frac{-(u_{12} - u_{22})}{RT}} \quad (\text{C.8})$$

Sendo x_i a fração molar do componente i da solução e u_{ij} parâmetros de interação binária UNIQUAC para os componentes i e j da mistura.

Outro parâmetro a considerar é a fração de volume que está relacionado ao número de segmentos da molécula i , por:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i^{nc} x_i r_i} \quad (\text{C.9})$$

onde nc representa o número de componentes na mistura.

C.2 O Coeficiente de Atividade

A expressão para o cálculo do coeficiente de atividade do componente i em uma mistura líquida é constituída de duas parcelas.

Uma parcela residual e outra combinatorial:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (\text{C.10})$$

com:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \left(\sum_k \Theta_k \Psi_{ki} \right) - \sum_l \frac{\Theta_l \Psi_{il}}{\sum_k \Theta_k \Psi_{kl}} \right) \quad (\text{C.11})$$

sendo a parcela residual

E sendo a parcela combinatorial dada por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{1}{2} Z q_i \left(\ln \left(\frac{\Phi_i}{\Theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\Theta_i} \right) \quad (\text{C.12})$$

sendo Z , um parâmetro dependente da temperatura.

Porém, em virtude de existir na literatura um extenso banco de dados para os coeficientes de interação binária u_{ij} utilizando $Z = 10$, este é o valor recomendado para ser utilizado no modelo, sob pena de tornar necessária a determinação de outros coeficientes de interação binária, agora com Z variável, o que implicaria em determinações experimentais adicionais.

Segundo Sander *et alii* [26] uma expressão para o cálculo de Ψ_{ki} é:

$$\Psi_{ki} = \exp \left(-\frac{a_{ki}}{T} \right) \quad (\text{C.13})$$

com

$$a_{ki} = u_{ki} - u_{ii}$$

Em 1986, Anderson e Prausnitz [2] introduziram uma dependência com a temperatura, no cálculo dos parâmetros de interação binária UNIQUAC:

$$\frac{\Delta u_{ij}}{R} = u_{ij}^0 + u_{ij}^1 T$$

A Tabela C.1 a seguir, apresenta alguns parâmetros UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade de compostos de interesse para o processo de inibição de formação de hidratos, extraídos do trabalho de Sander *et alii* [26].

Composto i	r_i	q_i	a_{H_2O-i} (K)	a_{i-H_2O} (K)
H_2O	0,9200	1,400	-	-
CH_3OH	1,4311	1,4322	431,0	-313,02
C_2H_5OH	2,1055	1,9720	196,5	-252,1
$C_2H_6O_2$	2,4100	2,250	-129,7	-124,3

Tabela C.1: Parâmetros para o Método UNIQUAC - ref.[26]