

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

GABRIEL NOGUEIRA ZANON

RAFAEL CECCATTO

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE
HIDRATOS DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2017

GABRIEL NOGUEIRA ZANON

RAFAEL CECCATTO

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE
HIDRATOS DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO**

Monografia de Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Tcc2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Moisés Alves Marcelino Neto, Dr.

CURITIBA

2017

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO", realizado pelo alunos GABRIEL NOGUEIRA ZANON E RAFAEL CECCATTO, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Moisés Alves Marcelino Neto, Dr.

Damec, UTFPR

Orientador

Prof. Luciano Fernando dos Santos Rossi, Dr.

Damec, UTFPR

Avaliador

Prof. Rigoberto Eleazar Melgarejo Morales, Dr.

Damec, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 07 de Julho de 2017.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão falar de todas as pessoas que fizeram parte desta importante fase de nossas vidas. Contudo, desde já, pedimos perdão àqueles que por ventura não foram mencionados individualmente.

Agradecemos aos nossos pais, que com muito amor e apoio, não mediram esforços para que pudéssemos chegar até aqui.

Aos nossos irmãos, por todo o carinho e cumplicidade durante toda esta jornada, mesmo nos momentos em que estivemos ausentes.

Agradecemos ao professor Moisés Alves Marcelino Neto por toda sua dedicação e orientação em cada etapa deste trabalho e, por meio deste, nos reportamos à toda a comunidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), incluindo o Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) e o Núcleo de Escoamentos Multifásicos (NUEM), pelo apoio incondicional.

Aos pesquisadores e examinadores presentes na banca examinadora, pela atenção e contribuição dedicadas à este estudo.

A todos os nossos amigos e familiares que deram suporte emocional e motivacional necessários para a conclusão deste importante desafio.

RESUMO

ZANON, Gabriel Nogueira; CECCATTO, Rafael. **Investigação Teórica da Cinética de Formação de Hidratos de Misturas de Hidrocarbonetos e Dióxido de Carbono**, 2017, 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

Hidratos são estruturas cristalinas que podem se formar a partir da interação de moléculas de água em conjunto com gases de baixo peso molecular, como metano, etano, propano e dióxido de carbono. Estas estruturas se formam sob condições termodinâmicas características, são elas alta pressão e baixa temperatura. Nos processos de produção de petróleo e gás, um dos maiores desafios enfrentados é a garantia de escoamento, que consiste em um conjunto de atividades a fim de evitar a presença de fatores que possam reduzir ou impedir a continuidade do escoamento. A formação de hidratos nas linhas de escoamento de óleo e gás representa uma objeção à esta garantia, gerando, assim, perda de produtividade e danos aos equipamentos, uma vez que são partículas sólidas. A cinética de formação de hidratos descreve os fenômenos relacionados ao tempo no processo de formação de hidratos. Atualmente o número de estudos dedicados à cinética de formação de hidratos é relativamente limitado, principalmente se confrontado com as pesquisas referentes à termodinâmica de equilíbrio. Nesse contexto, o presente trabalho busca colaborar para um melhor entendimento da cinética de formação de hidratos. Para isso, em um primeiro momento, será apresentado, um embasamento teórico relacionado a hidratos e sua cinética de formação, bem como alguns modelos matemáticos, no intuito de compreender melhor os mecanismos cinéticos da formação. Na sequência o modelo de Skovborg and Rasmussen (1993) será usado na modelagem cinética de hidratos de metano e dióxido de carbono. Para a validação serão utilizados dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras – chave: Hidratos, Cinética, Garantia de Escoamento, Metano, Dióxido de Carbono.

ABSTRACT

ZANON, Gabriel Nogueira; CECCATTO, Rafael. **Theoretical Investigation of Kinetics of Methane and Carbon Dioxide Hydrate Formation**, 2017, 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

Hydrates are crystal structures that can be formed from the interaction of water molecules and low molecular weight gases such as methane, ethane, propane and carbon dioxide. These structures are formed under favorable thermodynamic conditions. They are high pressure and low temperature. During the oil and gas production processes, one of the most challenges faced is the flow assurance, consisting of a set of activities in order to avoid a presence of factors that can reduce or prevent the continuous flow. The hydrates formation in the oil and gas lines represents an objection to the flow assurance, resulting in productive losses and equipment damage, since they are solid particles. The kinetics of hydrate formation describes the phenomena related to time in the process of hydrate formation. Currently the number of studies dedicated to the hydrate formation kinetics is relatively limited, especially when confronted with research on equilibrium thermodynamics. In this context this work seeks to collaborate for a better understanding of the hydrate formation kinetics. Therefore, in a first moment it will be presented a theoretical foundation related to the hydrate and its formation kinetics, as well as some mathematical models to improve the formation kinetics mechanism. Afterwards Skovborg and Rasmussen (1993) model will be used in the hydrate kinetic modeling of methane and carbon dioxide. For the validation will be used experimental data available in the literature.

Keywords: Hydrates, Kinetics, Flow Assurance, Methane, Carbon Dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Repartição da Oferta Interna de Energia.....	11
Figura 2: Deposição de hidrato na parede de um oleoduto.....	13
Figura 3: Diferentes tipos de cavidade	17
Figura 4: Principais estruturas cristalinas dos hidratos	18
Figura 5: Representação do sub - resfriamento	21
Figura 6: Hipóteses da localização da formação de hidrato	21
Figura 7: Plugue de hidrato formado em uma linha de escoamento offshore	23
Figura 8: Curvas de equilíbrio e saturação para hidratos	24
Figura 9: Representação da teoria dos icebergs.....	25
Figura 10: Rede de pontes de hidrogênio conectando moléculas de água	26
Figura 11: Variação da Energia Livre de Gibbs com o raio do núcleo.....	28
Figura 12: Crescimento de cristais de diferentes tipos de hidrato em uma gotícula de água	28
Figura 13: Método de cálculo do modelo de Skovborg e Rasmussen (1993)	32
Figura 14: Demonstração esquemática da transferência de massa durante o crescimento do hidrato	33
Figura 15: Perfil proposto no processo de formação de hidrato	36
Figura 16: Unidade experimental de formação de hidrato.....	45
Figura 17: Condições iniciais de operação e de equilíbrio de formação de hidrato para dióxido de carbono	47
Figura 18: Aparato experimental para determinar o consumo de gás em processo isocórico	48
Figura 19:Gráfico da queda de pressão pelo tempo, para o experimento realizado a 274,1 K.....	51
Figura 20: Determinação dos pontos a partir do <i>software</i> g3data	51

Figura 21: Software CSMGem, utilizado para estipular a fração molar do volume líquido.....	52
Figura 22: Gráfico do consumo de moles de dióxido de carbono pelo tempo	54
Figura 23: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	59
Figura 24: Comparação da variação do consumo molar	60
Figura 25: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	61
Figura 26: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	61
Figura 27: Comparação da variação do consumo molar	63
Figura 28: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	64
Figura 29: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	65
Figura 30: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	66
Figura 31: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	67
Figura 32: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	68
Figura 33: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	69
Figura 34: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	70
Figura 35: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa.....	71
Figura 36: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	72
Figura 37: Comparação entre os coeficiente de transferência de massa.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção de Energia Primária	12
Tabela 2: Propriedades das Estruturas I, II e H.....	19
Tabela 3: Razões Diametraís entre Molécula Ocluída e cavidade para as estruturas	20
Tabela 4: Valores para a constante de Henry	53
Tabela 5: Condições experimentais avaliadas	58
Tabela 6: Comparação entre literatura e cálculo pela regressão, dos parâmetros K, dn/dt e EMPA.....	59
Tabela 7: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	60
Tabela 8: Comparação entre literatura e cálculo pela regressão, dos parâmetros K, dn/dt e EMPA.....	62
Tabela 9: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	63
Tabela 10: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	65
Tabela 11: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	66
Tabela 12: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	68
Tabela 13: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	69
Tabela 14: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	71
Tabela 15: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo	72

Tabela 16: Comparação da constante cinética (K), calculada pela regressão linear, para hidratos de metano e dióxido de carbono	74
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Contexto do Tema	11
1.2	Caracterização do Problema	12
1.3	Objetivos	14
1.3.1	Objetivo Geral	14
1.3.2	Objetivos Específicos	14
1.4	Justificativa	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Características da Estrutura dos Hidratos	16
2.1.1	Estrutura Cristalina dos Hidratos	17
2.1.2	Características da Molécula Ocluída	19
2.2	Formação de Hidratos	20
2.3	Cinética de Formação de Hidratos	23
2.3.1	Nucleação de Hidratos	24
2.3.2	Crescimento de Hidratos	28
2.3.3	Modelos Relacionados à Cinética de Formação de Hidratos	29
3	MODELO MATEMÁTICO	37
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	44
4.1	Descrição do experimento de Khosharay <i>et al.</i> (2015)	44
4.2	Descrição do experimento de Mohebbi <i>et al.</i> (2012)	47
4.3	Coleta de dados experimentais	50
4.3.1	Dados para o metano	50
4.3.2	Dados para o dióxido de carbono	53
4.4	MODELO COMPUTACIONAL	54
4.4.1	Estimação de função	55
4.4.2	Regressão	55
4.4.3	Procedimento computacional	56
4.4.4	Validação	56
5	RESULTADOS	58
5.1	Metano (CH ₄)	58
5.2	Metano a temperatura 274,1 K	58
5.3	Metano para temperatura 278 K	61
5.4	Metano para temperatura 280,4 K	64
5.5	Metano para temperatura 282,8 K	67
5.6	Dióxido de Carbono a 277,15K	70
5.7	Comparação da constante cinética (K) entre metano a 278 K e dióxido de carbono a 277,15 K	73
6	CONCLUSÕES	75
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema

A energia e sua transformação são temas que estão em constante debate atualmente. A busca por fontes alternativas e renováveis é cada vez mais alavancada em todo o mundo, pois as técnicas utilizadas possuem papel fundamental na sociedade e são responsáveis por consideráveis impactos econômicos e sociais. Apesar do progressivo avanço na utilização de energias renováveis, as matrizes não renováveis, principalmente petróleo e gás natural, ainda possuem maior oferta no Brasil e no mundo. De acordo com o Balanço Energético Nacional, 2016, ano base 2015, realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) em conjunto com o Ministério de Minas e Energia (MME), petróleo e gás natural, somados, representam 51% da oferta de energia interna e 50,4% da produção de energia brasileira. A repartição da oferta de Energia nacional (2015), segundo a EPE e o MME pode ser observada na Figura 1. A Tabela 1 apresenta os dados percentuais referentes à Produção de Energia Primária no período de 2006 a 2015.



Figura 1: Repartição da Oferta Interna de Energia (Fonte: Relatório Síntese – Balanço Energético Nacional, 2016).

Tabela 1: Produção de Energia Primária (Fonte: Balanço Energético Nacional, 2016).

FONTES	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	SOUCES
NÃO RENOVÁVEL	53,2	51,9	52,1	53,8	53,0	54,8	54,7	54,2	56,5	58,1	NON-RENEWABLE ENERGY
PETRÓLEO	42,1	40,6	39,7	42,0	42,1	42,5	41,7	40,6	42,8	44,0	PETROLEUM
GÁS NATURAL	8,3	8,1	9,0	8,7	9,0	9,3	10,0	10,8	11,6	12,2	NATURAL GAS
CARVÃO VAPOR	1,0	1,0	1,1	0,8	0,8	0,8	1,0	1,3	1,1	1,1	STEAM COAL
CARVÃO METALÚRGICO	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	METALLURGICAL COAL
URÂNIO (U ₃ O ₈)	1,1	1,6	1,7	1,7	0,7	1,6	1,5	0,9	0,2	0,2	URANIUM - U ₃ O ₈
OUTRAS NÃO RENOVÁVEIS	1	1	0	1	0	1	1	1	1	1	OTHER NON-RENEWABLE
RENOVÁVEL	46,8	48,1	47,9	46,2	47,0	45,2	45,3	45,8	43,5	41,9	RENEWABLE ENERGY
ENERGIA HIDRÁULICA	14,2	14,4	13,4	14,0	13,7	14,4	13,9	13,0	11,8	10,8	HYDRAULIC
LENHA	13,5	12,8	12,4	10,2	10,3	10,1	10,0	9,5	9,1	8,6	FIREWOOD
PRODUTOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	16,6	18,1	19,0	18,6	19,3	16,9	17,6	19,1	18,1	17,6	SUGAR CANE PRODUCTS
OUTRAS RENOVÁVEIS	2,6	2,9	3,1	3,4	3,7	3,8	3,8	4,1	4,5	5,0	OTHER RENEWABLE
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	TOTAL

A evolução da produção do petróleo no mundo se deu graças ao avanço tecnológico do setor, o que proporcionou uma maior diversidade nas pesquisas e métodos de extração. Basicamente, as operações envolvendo a produção de petróleo podem ser realizadas em terra, chamadas de *onshore*, ou em alto mar, denominadas *offshore*. As atividades *offshore* são caracterizadas por envolverem instalações em grandes profundidades e possuem custos relativamente elevados, ultrapassando até mesmo US\$ 1 bilhão (Sloan, 2011). No Brasil os números que representam as operações *offshore* são consideráveis, pois, segundo a Petrobrás, a maior parte das reservas brasileiras está situada em campos marítimos. Desta forma, as operações de perfuração e a própria produção situam-se sob grandes espessuras de lâmina de água. Estas atividades estão relacionadas a vários fatores, os quais, se não forem devidamente compreendidos e controlados, contribuem para prejudicar o correto escoamento dos fluídos ao longo das linhas produtivas.

1.2 Caracterização do Problema

Dada a grande importância de se assegurar que os fluídos escoem de maneira eficiente, criou-se um termo: Garantia de Escoamento. Em resumo, garantia de escoamento é o conjunto de procedimentos e estratégias com a finalidade de evitar barreiras ao processo produtivo. (Jamaliddin e Kabir, 2012). Dentre essas barreiras,

destaca-se a formação de hidratos, um dos principais empecilhos enfrentados pela indústria petrolífera a nível mundial.

Hidratos são compostos de inclusão, sólidos cristalinos, onde pequenas moléculas de gás estão presentes no interior de cristais formados por moléculas de água ligadas por ligações de hidrogênio e estabilizadas devido às forças de van der Waal's entre a molécula hóspede e uma cavidade de água gerando uma estrutura estável termodinamicamente (Khoosharay *et al.*, 2015).

De acordo com Baptista (2007) estas estruturas se formam em condições termodinâmicas favoráveis, que são: altas pressões e baixas temperaturas, conjuntura encontrada nas linhas de produção profundas ou ultra profundas no leito dos oceanos. Semelhantes ao gelo, hidratos podem se formar na interface água-óleo e podem se depositar nas paredes das tubulações (Figura 2). Por consequência disso, pode haver a restrição parcial ou até total do escoamento, gerando quedas de produtividade, danos nos equipamentos, maior consumo energético, necessidade de paradas não planejadas para remoção dos plugues e comprometimento da segurança dos operadores, devido às altas pressões. Geralmente, os plugues se formam nas curvas de tubulação, pontos baixos, conexões, válvulas ou outros pontos passíveis de acúmulo de água. Também pode ocorrer a formação durante as paradas para manutenção, nas quais o sistema sai do regime permanente e há queda de temperatura.



Figura 2: Deposição de hidrato na parede de um oleoduto. (Fonte: <http://www.offshoreengineering.com/pipelines/flow-assurance-222/118-pipelines/flow-assurance/156-hydrates>).

Segundo Ribeiro e Lage (2008), descobertos em 1810 por Sir Humphry Davy, os hidratos ganharam importância a partir do momento que foram identificados como tampões naturais em linhas de escoamento de gás (Hammerschmidt, 1934 *apud* Ribeiro e Lage, 2008). A partir daí diversos estudos, relacionados à termodinâmica de equilíbrio foram desenvolvidos, como os modelos para cálculo do equilíbrio de fases (Ballard e Sloan, 2002; Anderson e Prausnitz, 1986 *apud* Ribeiro e Lage, 2008).

Se comparado à termodinâmica de equilíbrio de hidratos, ainda existem poucos estudos relacionados à cinética de formação de hidratos. Poucos trabalhos foram realizados a respeito da cinética de hidratos antes de 1980, quando um número crescente de estudos da cinética de formação de hidratos começou a aparecer na literatura, impulsionados por aplicações de armazenamento de gás (Ribeiro e Lage, 2008).

Porém, Mohebbi *et al.* (2012), defendem que o aspecto mais desafiador da formação de hidratos é a maneira como eles se formam, como se dissociam e como são inibidos com o tempo (cinética). A forte influência da transferência de calor e massa, além das condições de equilíbrio entre, pelo menos, três fases, são os motivos dessa indefinição.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo revisar a teoria relacionada à cinética da formação de hidratos, e aplicar a sintetização destes conhecimentos através de modelagem matemática e desenvolvimento da validação de um modelo, contando com auxílio de ferramentas computacionais e dados experimentais

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Revisar modelos matemáticos já existentes relacionados à cinética da formação de hidratos (nucleação e taxa de crescimento das estruturas).
2. Implementar o modelo cinético baseado nos estudos de Skovborg e Rasmunssen (1994), visando validá-lo a partir de dados experimentais encontrados na literatura.

1.4 Justificativa

A demanda energética está em constante crescimento em todo o mundo, por isso é interessante buscar novas alternativas para geração de energia, bem como o aperfeiçoamento de métodos já existentes, visando redução de impactos econômicos, políticos, sociais, ambientais.

Empresas petrolíferas, como a Petrobras no Brasil, investem fortemente em projetos de pesquisa destinadas ao desenvolvimento da área de perfuração, extração e produção do óleo sob lâminas de água espessas (Baptista, 2007).

Sabe-se que a formação de hidratos nas tubulações gera impactos negativos à garantia de escoamento e em diversas esferas que envolvem uma plataforma de petróleo e uma petrolífera.

O estudo da cinética da formação de hidratos pode permitir maiores conhecimentos relacionados a estas estruturas, tornando os métodos de prevenção e/ou remoção mais eficazes, conseqüentemente otimizando os processos de produção de óleo e gás. A compreensão e otimização dos modelos de cinética de hidratos existentes é fundamental para a correta implementação desses modelos junto aos códigos computacionais de Escoamento Multifásico. A UTFPR possui um grupo de pesquisa chamado NUEM (Núcleo de Escoamento Multifásico) que desenvolve esses códigos mencionados anteriormente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tem por objetivo revisar algumas definições básicas relacionadas a hidratos, além de conceitos de cinética de formação, bem como suas principais pesquisas, enfatizando os estudos de Englezos *et al.* (1987a, 1987b) e Skovborg e Rasmussen (1993).

No Brasil, os estudos ainda se encontram mais voltados para a caracterização e prevenção da formação de hidratos, a fim de evitar os prejuízos inerentes à formação destes no interior das linhas de escoamento de hidrocarbonetos (Almeida, 2015).

Os hidratos são caracterizados como compostos de inclusão, nestes compostos moléculas de água criam uma espécie de retículo cristalino, por meio de ligações de hidrogênio. Inicialmente, o retículo é estável e pode vir a envolver outras substâncias que sejam capazes de estabilizar a estrutura (Rossi, 1990).

2.1 Características da Estrutura dos Hidratos

Segundo Sloan (2011), os hidratos apresentam três estruturas comuns, conhecidas como estruturas I, II e H, sendo que geralmente as estruturas I e II são encontradas tipicamente na produção de gás e óleo.

As três estruturas são formadas por poliedros, conhecidos como cavidades. Há cinco tipos de cavidades diferentes e seus arranjos em conjunto com as moléculas hospedeiras determinam a estrutura que será formada. A denominação das cavidades é da forma $n_i^{m_i}$, onde n_i representa o número de arestas nas faces do tipo i e m_i o número de faces com n_i arestas. Existem cinco tipos de cavidades, as quais estão mostradas na Figura 3 (Baptista, 2007).

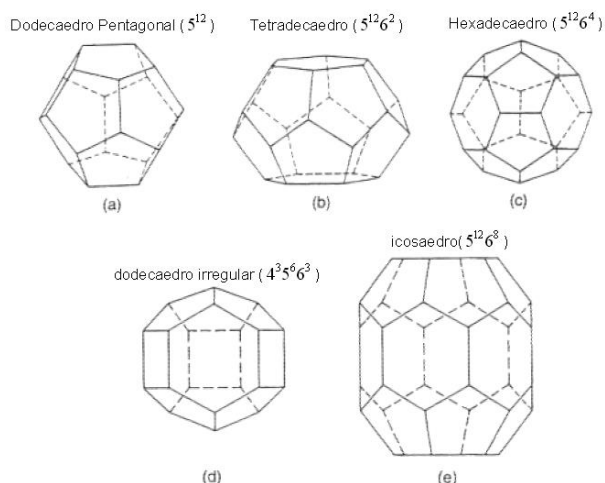


Figura 3: Diferentes tipos de cavidade (Fonte: Sloan, 1998).

As três principais estruturas são compostas por cadeias, que apresentam uma cavidade básica, a 5^{12} . Esta cavidade é composta por 12 faces pentagonais, formadas por moléculas de água ligadas entre si por pontes de Hidrogênio, com um Oxigênio em cada vértice, conforme mostrado na Figura 4. Internamente a 5^{12} há um diâmetro livre de 5.1 \AA no qual a molécula de hidrocarboneto se aloja (Sloan 2011).

Von Stacklenberg (1956, *apud* Baptista, 2007) classificou os hidratos da seguinte maneira:

1. Simples: Hidratos formados por apenas um elemento ocluído;
2. Duplos: Hidratos em que cada tipo de cavidade é ocupado por um tipo de molécula diferente;
3. Mistos: Hidratos compostos por mais de um componente, ou seja, duas moléculas diferentes podem ocupar a mesma cavidade.
4. Gás auxiliar: Gás formado por elementos de pequeno tamanho molecular, que auxiliam na formação de hidratos de um segundo gás composto por moléculas maiores.

2.1.1 Estrutura Cristalina dos Hidratos

Quando há ligação, pelos vértices, da cadeia 5^{12} com outras iguais a ela, ocorre a formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado, denominada Estrutura I. Porém, a cadeia 5^{12} sozinha apresenta tensões nas pontes de Hidrogênio durante o preenchimento de espaços, estas tensões são aliviadas pela inclusão de faces

hexagonais para formar cadeias $5^{12}6^2$, compostas pelas mesmas 12 faces pentagonais da cavidade 5^{12} e duas faces adicionais hexagonais. Portanto a combinação de duas 5^{12} e seis $5^{12}6^2$, compreendem a estrutura sI (Sloan, 2011).

A estrutura sII, consiste na combinação de 16 cavidades 5^{12} com mais oito $5^{12}6^4$, formada por doze faces pentagonais e quatro hexagonais, nesta estrutura as cavidades 5^{12} estão ligadas umas às outras através de suas faces (Sloan, 2011).

A estrutura H o compartilhamento ocorre em duas dimensões, em que as cavidades 5^{12} se conectam a cadeias $5^{12}6^8$ e $4^{35}6^3$. Diferente das estruturas sI e sII, a estrutura H requer duas moléculas hospedeiras diferentes em sua formação, geralmente uma pequena como o Metano e uma maior, típica de uma fração de óleo condensada, de tamanho maior que 7.4 Å (Ribeiro e Lage, 2008).

As estruturas, mostradas de maneira resumida na Figura 4 e na tabela 2, dependem da molécula hóspede, cada cavidade de hidrato contém ao menos uma molécula hospedeira. Moléculas com diâmetro menor que 3,5 Å são pequenas para estabilizar qualquer estrutura, enquanto as moléculas maiores que 7,5 Å são muito grandes para sI e sII. Para sistemas puros, o raio da molécula hospedeira determina a estrutura, no caso de misturas, essa determinação é ditada pela maior hospedeira (Ribeiro e Lage, 2008).

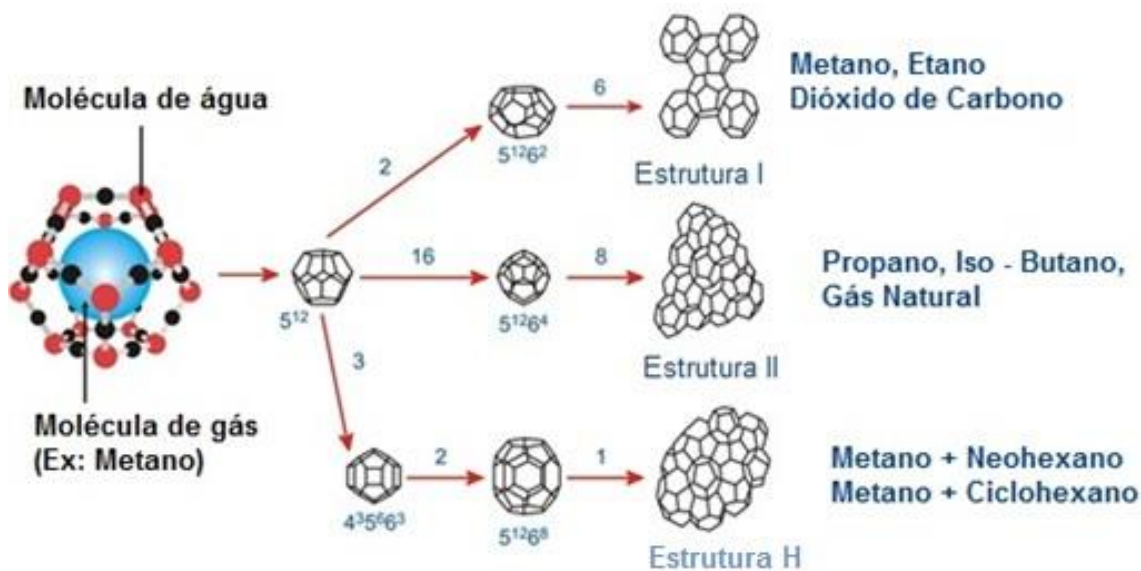


Figura 4: Principais estruturas cristalinas dos hidratos (Fonte: Instituto de Petróleo e Engenharia – Universidade Heriot Watt – Disponível em: http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/hydrates_what.cfm - Adaptado).

Tabela 2: Propriedades das Estruturas I, II e H (Fonte: Prohman, 2014).

Propriedades	Estrutura I		Estrutura II		Estrutura H		
	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Tamanho de Cavidade							
Tipo de cavidade	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Raio Médio (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,91	3,91	3,91
Variação % do Raio	3,4	14,4	5,5	1,73	Não Disponíveis		
Cavidades / Célula unitária	2	6	16	8	3	2	1
Moléculas de água / célula unitária	46		136		34		
Tipo de Cristal	Cúbico		Cúbico		Hexagonal		

2.1.2 Características da Molécula Ocluída

Esta seção tem como base os estudos de Prohman (2014) e Sloan e Koh (2007).

É possível, também, classificar os hidratos de acordo com a molécula ocluída. Esta classificação é realizada de acordo com a natureza química da molécula hóspede e o tamanho e forma da cavidade.

Para que ocorra estabilidade a molécula ocluída não deve apresentar grupos formadores de pontes de hidrogênio fortes, ou quantidade elevada de grupos formadores de pontes de hidrogênio de força moderada. A maioria dos componentes do gás natural, que podem servir como formadores de hidratos, são hidrofóbicos, portanto suas estruturas químicas não são um fator limitante no que se refere a estabilidade. Apenas Dióxido de Carbono e gás Sulfídrico apresentam certa solubilidade em água.

A razão entre os diâmetros da molécula hóspede (ocluída) e da cavidade é um importante parâmetro para se determinar a estrutura que será formada. Estas razões, para alguns componentes, de estrutura I e II, podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3: Razões Diametraais entre Molécula Ocluída e cavidade para as estruturas (Fonte: Prohman, 2014) – Adaptado.

Molécula	Diâmetro (Å)	Diâmetro da Molécula / Diâmetro da Cavidade			
		Estrutura I		Estrutura II	
		5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
O_2	4,2	0,824	0,717	0,837	0,631
CH_4	4,36	0,855	0,744	0,868	0,655
CO_2	5,12	1,00	0,834	1,02	0,769
C_2H_6	5,5	1,08	0,939	1,10	0,826
C_3H_8	6,28	1,23	1,07	1,25	0,943

Para que ocorra a estabilização da molécula de hidrato, é necessário que a razão diametral seja superior a 0,76, caso contrário as forças moleculares não são suficientes para estabilizar a cavidade. Para razões superiores a 1,0, a molécula não cabe mais no interior da cavidade e causa distorções na estrutura.

Observando a figura 3 e a tabela 3 percebe – se que Metano, Etano e Dióxido de Carbono são formadores da estrutura I, enquanto Propano é formador de estrutura II. Em relação ao gás Metano, este sempre ocupa as cavidades da estrutura I, mesmo que a diferença entre as razões diametraais seja baixa quando comparada a estrutura II. Este fato se dá pela estabilidade adicional ganha pela estrutura I com a ocupação das cavidades $5^{12}6^2$.

2.2 Formação de Hidratos

De acordo com Sloan, (2011) a formação e o acúmulo de hidratos ocorrem principalmente em pontos de mudança na geometria do escoamento (válvulas, conexões, pontos baixos e curvas na tubulação) ou algum fator que favoreça a nucleação (acúmulo de água, presença de areia, escória de soldagem).

A força motriz da cinética da formação de hidratos é o subresfriamento (Figura 5), que consiste na diferença entre a temperatura termodinâmica de formação de hidratos (temperatura de dissociação) e a temperatura de operação. (PEYTAVY *et al.*, 2007).

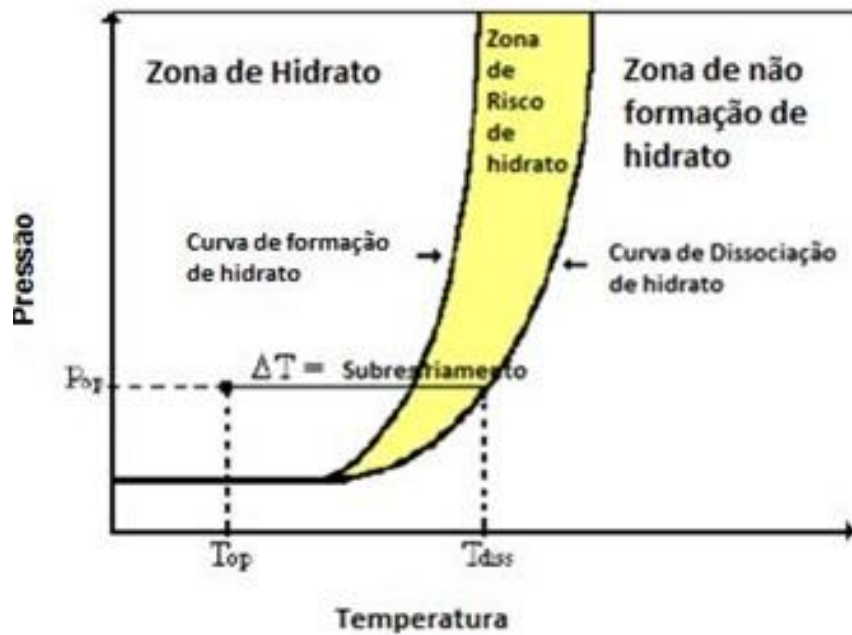


Figura 5: Representação do subresfriamento (Fonte: Almeida, 2015).

Desde os primeiros estudos relacionados à formação de hidratos, diversas hipóteses, mostradas na Figura 6, já foram levantadas no que se refere ao local de formação dos hidratos. (Baptista, 2007)

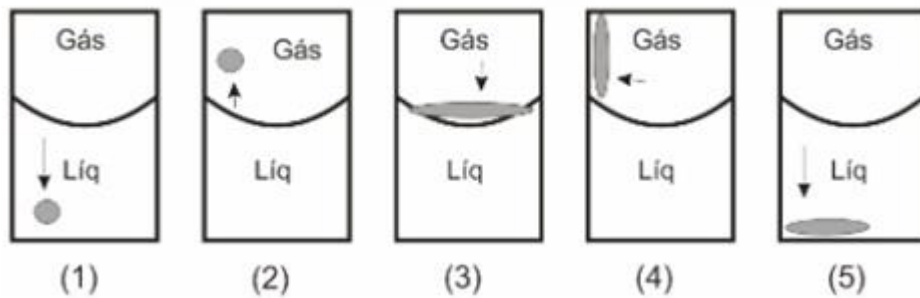


Figura 6: Hipóteses da localização da formação de hidratos (Fonte: Baptista 2007).

As hipóteses mencionadas são as seguintes:

1. No interior da fase aquosa;
2. No interior da fase gasosa;
3. Na interface líquido-gás;
4. Nas paredes do recipiente que contém o líquido e o gás;
5. Na base do recipiente.

A identificação do local de formação é importante para se compreender todo o mecanismo de formação, pois a nucleação ocorre em escalas inferiores à microscópica, sendo assim sua localização é determinada pela observação do local onde se dá o crescimento dos cristais. Os conceitos de nucleação e crescimento serão abordados com maiores detalhes nas seções 2.3.1 e 2.3.2.

De acordo com a análise de Baptista (2007) a primeira hipótese é descartada a partir de dados de solubilidade do gás em água, com base nos trabalhos realizados por Kobayashi (1951, *apud* Long, 1994) e Wright (1987, *apud* Long, 1994). Não há resultados experimentais que indiquem que a solubilidade de gases em água alcance a magnitude da composição dos hidratos (uma molécula de gás para seis moléculas de água).

A segunda hipótese também pode ser descartada pelos mesmos motivos citados anteriormente. A fração molar de água na fase gasosa é extremamente baixa.

Desta forma, a hipótese mais aceitável é a de que os hidratos se formem na interface gás-líquido devido à minimização da energia livre e maior concentração de gás em água. Existem experimentos que confirmam essa hipótese, dentre eles as análises de Long (1994), observando o crescimento de hidratos em um tubo de safira.

Na maioria dos testes os hidratos se formaram na interface líquido-gás, em alguns momentos iniciando a partir do centro, em outros a partir das extremidades em contato com o recipiente. Na sequência, experimentos realizados por meio de microscopia ótica (Suagya e Mori, 1996 *apud* Baptista, 2007) verificaram a ocorrência da formação de hidratos em uma fina camada na interface gás-líquido.

Uma vez que ocorre a formação de várias partículas de hidratos, a aglomeração dessas partículas pode dar origem aos plugues (tampões) de hidrato, como o do exemplo mostrado na Figura 7. Normalmente, o surgimento dos plugues se dá durante operações transientes e anormais (paradas e retomadas do fluxo). Durante o fluxo normal, dificilmente existe a formação dos plugues devido ao planejamento desenvolvido para se ter a garantia de escoamento. Sistemas de escoamento com óleo, como componente dominante, são menos suscetíveis a este problema devido a maior capacidade de manter a temperatura do reservatório, sistemas com gás como componente dominante esfriam mais rapidamente, o que favorece a formação de hidratos, sendo necessária, em alguns casos, a utilização de inibidores químicos para prevenção (Sloan, 2011).



Figura 7: Plugue de hidrato formado em uma linha de escoamento offshore (Fonte: Pinto, 2015).

Durante o processo de produção, no interior das linhas de escoamento, óleo e gás estão invariavelmente acompanhados pela água, portanto três fases podem estar presentes: hidrocarbonetos líquidos, água líquida e gás. Não há um modelo único que descreva a formação de hidratos, mas sim quatro subdivisões (Sloan, 2011).

2.3 Cinética de Formação de Hidratos

A análise da cinética da formação de hidratos consiste na avaliação dos fenômenos dependentes do tempo durante o processo de formação. Este tipo de análise é extremamente útil para a indústria petrolífera, principalmente no que diz respeito a atividades de produção *offshore*, nas quais se tem restrições em relação ao uso de inibidores. Portanto conhecendo os mecanismos de formação é possível desenvolver e aprimorar técnicas que evitem a formação ou retardem as taxas de crescimento dos cristais de hidratos.

De acordo com Ribeiro e Lage (2008), o processo de formação dos hidratos é similar à cristalização e pode ser dividido em duas partes: nucleação e crescimento. Durante a nucleação, núcleos estáveis de hidratos são gerados a partir de uma solução supersaturada e então, na fase de crescimento, os núcleos estáveis crescem até que formem os cristais de hidrato.

2.3.1 Nucleação de Hidratos

Esta seção tem como base os estudos de Baptista (2007) e Ribeiro e Lage (2008).

A nucleação é definida como a etapa do processo de formação de hidratos na qual pequenos cristais crescem e se dispersam até possuírem tamanho suficiente que permita seu crescimento contínuo.

De maneira semelhante à cristalização, há um limite de saturação, no qual a fase de hidratos está em equilíbrio com as fases de gás e água, e um limite de supersaturação, no qual gás e água encontram-se em um estado metaestável, podendo dar início a nucleação de hidratos a qualquer momento.

Os limites de saturação e supersaturação, na formação de hidratos, são definidos de acordo com as condições de pressão e temperatura. Na Figura 7, AB representa uma curva de equilíbrio, enquanto a curva CD representa a curva limite de supersaturação. A esquerda da linha AB, tem-se o sub-resfriamento e a diferença de pressão é denominada sobre-pressão.

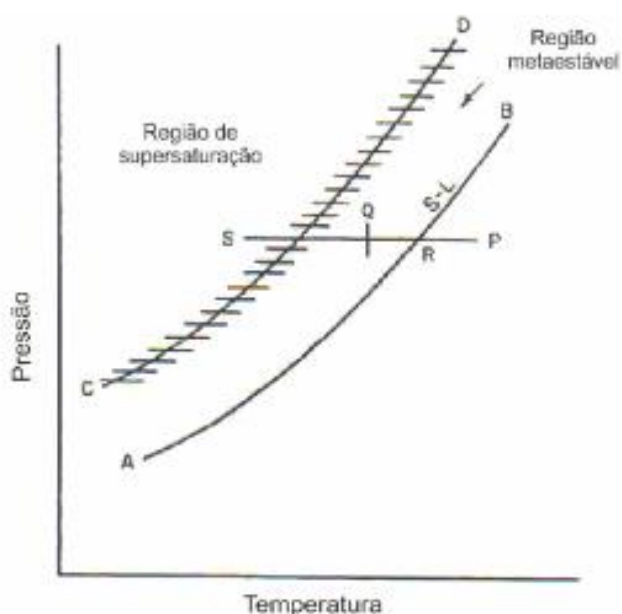


Figura 8: Curvas de equilíbrio e saturação para hidratos (Fonte: Baptista, 2007).

2.3.1.1 Base de Conhecimento para Estudo da Nucleação de Hidratos

A nucleação se inicia com a formação de pequenos conjuntos de moléculas de água ao redor de cada molécula gasosa. A aglutinação destes conjuntos da origem

aos núcleos de hidratos. Inicialmente estes núcleos são instáveis até que alcancem um tamanho crítico em que avançam para a fase de crescimento repentino, ou se desfazem na solução aquosa.

Alguns conceitos que serão apresentados na sequência são de grande importância para o entendimento do processo de nucleação.

2.3.1.1.1 Modelos de Caracterização da Água Subresfriada

Existem duas modelagens que descrevem a estrutura molecular da água subresfriada. A primeira, baseada na teoria dos “*icebergs instantâneos*”, este modelo, descreve a água como grandes agrupamentos de moléculas, os *icebergs*, ligados através de pontes de hidrogênio (Figura 9), estes possuem uma vida bastante curta (10^{-10} segundos) em equilíbrio com moléculas de água não ligadas entre si. Estes *icebergs* se formam e desfazem por meio de flutuações energéticas locais.



Figura 9: Representação da teoria dos icebergs (Fonte: Baptista, 2007).

Este modelo perdeu a credibilidade após experimentos, em que com a utilização de raios X na água líquida, constataram não haver regiões muito grandes, nas quais a densidade diferisse consideravelmente da fase contínua, contrariando, assim, as ideias da teoria dos *icebergs* (Narten e Levy, 1969 *apud* Baptista, 2007).

O segundo modelo, é baseado na teoria das *redes de pontes de hidrogênio* (Stinglere Rahman, 1973, 1974 *apud* Baptista, 2007). Conhecida como “Conjuntos em Rede” (*network-clusters*), descreve a água como uma rede tridimensional de pontes de hidrogênio que se formam e desfazem de maneira aleatória. Os autores ainda

demonstraram por meio de simulação, mostrada na Figura 9 que os agrupamentos mais prováveis correspondem a polígonos de cinco e seis moléculas de água.

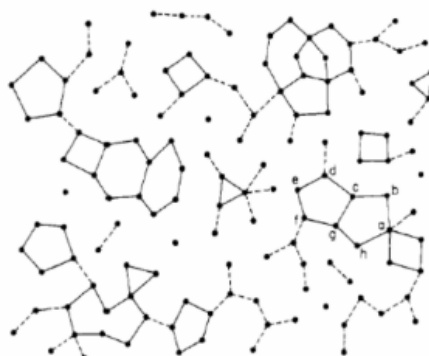


Figura 10: Rede de pontes de hidrogênio conectando moléculas de água (Fonte: Baptista, 2007).

2.3.1.1.2 Solubilidade de Hidrocarbonetos em Água

Por se tratarem de compostos apolares, a solubilidade dos hidrocarbonetos na água é baixa.

O potencial termodinâmico de uma solução é definido pela energia livre de Gibbs (ΔG). A energia livre de Gibbs é determinada pela equação 1

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

onde ΔH é a variação de entalpia e ΔS é a variação de entropia.

Para soluções de hidrocarbonetos em água, o valor de ΔG é pequeno (Sloan, 1998).

A entropia é dada pelo distanciamento de um sistema em relação ao seu estado de equilíbrio, um aumento nos graus de liberdade tem consequência um aumento na entropia do sistema.

2.3.1.1.3 Teoria Clássica da Nucleação

O processo de nucleação divide – se em três partes:

1. Nucleação primária homogênea;
2. Nucleação primária heterogênea;
3. Nucleação secundária;

A nucleação homogênea acontece com solventes livres de catalisadores (partículas estranhas, superfícies, etc.), este tipo de nucleação não é comum, pois geralmente os processos de nucleação são induzidos pela presença de partículas estranhas e superfície.

Na nucleação primária heterogênea o ângulo de contato entre hidrato e a superfície pré-existente controlam a redução da energia superficial na interface, dessa maneira tem-se uma redução no trabalho necessário para a formação da nova fase, o que conseqüentemente reduz o raio crítico. Quanto menor for o ângulo de contato, maior a afinidade entre hidrato e superfície pré-existente e mais efetiva é a nucleação (Kashchiev e Firoozabadi, 2002,b *apud* Bapstista, 2007).

A nucleação ocorre por meio de colisões bimoleculares que originam os núcleos. Estes podem continuar crescendo ou serem desfeitos até que cheguem ao tamanho com raio crítico (r_c), a partir daí as moléculas se estabilizam e continuam crescendo até que constituam cristais.

A nucleação secundária acontece a partir dos núcleos primários. O trabalho de Randolph e Larson (1968, *apud* Long, 1994) destaca-se no estudo deste tipo de nucleação.

O processo de nucleação ocorre em solução supersaturada, ou seja, não acontece no momento exato em que se atinge o equilíbrio do sistema. Este fato é explicado pela adicional energia superficial dos núcleos.

Até alcançar o raio crítico, o sistema é considerado metaestável devido a barreira de energia livre. A variação desta energia livre está representada na Figura 11 por meio da variação da energia livre de Gibbs em função do raio do núcleo. Alcançando o raio crítico, tem-se um pico na energia livre e então essa começa a decrescer iniciando o processo de crescimento do cristal.

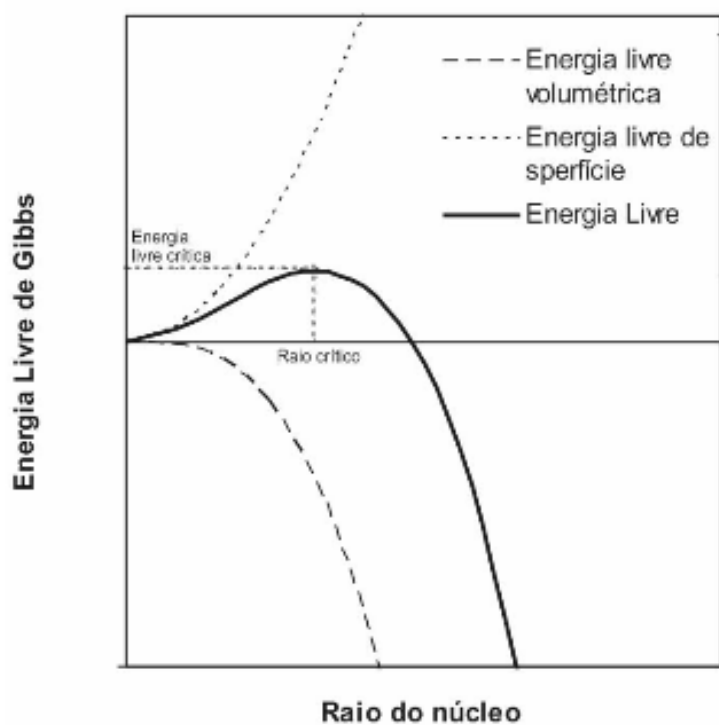


Figura 11: Variação da Energia Livre de Gibbs com o raio do núcleo (Fonte: Baptista 2007).

2.3.2 Crescimento de Hidratos

A partir do momento que o núcleo atinge o raio crítico, se inicia o processo de crescimento, ilustrado na Figura 12.

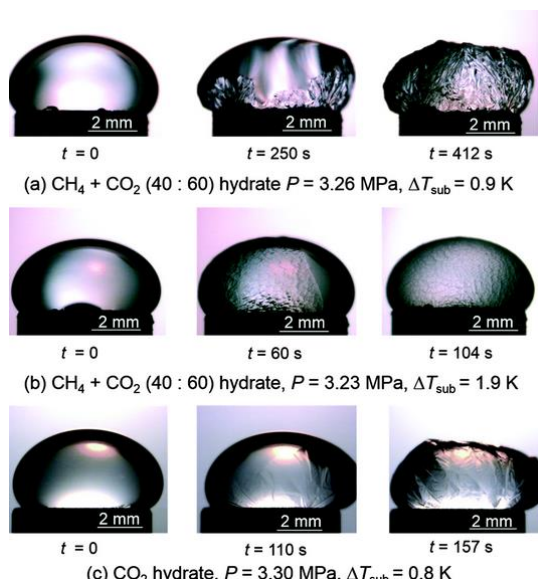


Figura 12: Crescimento de cristais de diferentes tipos de hidrato em uma gotícula de água (Fonte: Ohmura *et al.*, 2015).

As taxas de transferência de calor e de massa possuem efeito dominante nesta etapa da formação de hidratos. Isso não anula a influência dos parâmetros do processo de nucleação (composição do gás, graus de agitação da mistura, presença de partículas estranhas, área interfacial do sistema).

O crescimento dos cristais de hidratos pode ser considerado uma combinação de três fatores: a cinética de crescimento de cristais na superfície do hidrato, a transferência de massa de componentes para a superfície do cristal em crescimento e a transferência de calor da reação exotérmica de formação de hidratos distantes da superfície do cristal em crescimento (Prohman, 2014).

Ainda segundo Prohman (2014), o fenômeno do crescimento ocorre através da adsorção, pela superfície do cristal, de uma molécula que se encontra ocluída em um agrupamento temporário de água, em que o cristal exerce um campo de força sobre o fluído. O filme de hidrato cresce lateralmente por toda a superfície e a espessura de sua camada aumenta até um valor máximo de acordo com o grau de sub-resfriamento.

2.3.3 Modelos Relacionados à Cinética de Formação de Hidratos

Em relação à termodinâmica de equilíbrio de hidratos, a quantidade de modelos disponíveis na literatura voltados para a cinética da formação de hidratos ainda é relativamente escassa. Porém, dentre os trabalhos existentes relacionados à nucleação e crescimento de hidratos encontram – se os estudos de Vysniauskas e Bishnoi (1983), Englezos *et al.* (1987a,1987b), Lekvam e Ruoff (1993 *apud Sloan, 1998*), Skovborg e Rasmussen (1993), Long (1994), Uchida *et al.* (1999), Mori (2001), Freer *et al.* (2001), Lee *et al.* (2005), Sun *et al.* (2007), Khosharay *et al.* (2015).

Nas seções subsequentes serão mais bem detalhados os trabalhos de Englezos *et al.* (1987a, 1987b), Skovborg e Rasmussen (1993). Estes dois modelos permitem um melhor entendimento a respeito de alguns processos cinéticos inerentes à formação de hidratos.

2.3.3.1 Englezos *et al.* (1987a, 1987b)

Este modelo estuda a cinética de hidratos de CH₄ e C₂H₆ a partir de um experimento utilizando um reator agitado de alta pressão, com agitação e preenchido com água e o gás formador de hidrato. Desta maneira, foi possível medir a quantidade

de moles de gás consumidos no reservatório em função do tempo e assim determinar a taxa de formação de hidratos.

Os autores relatam a nucleação de hidratos em qualquer ponto da fase líquida em diferentes condições de operação dentro do reator. Isso foi justificado em termos de uma supersaturação uniforme da fase líquida antes da nucleação devido à agitação (Ribeiro e Lage, 2008).

Os autores seguiram o modelo de Karpinski (1980) de crescimento de grão e se basearam em medições experimentais de cinética de hidratos (Bishnoi *et al.*, 1985, 1986). Com isso, propuseram três passos para o surgimento de hidratos.

1. Transporte de gás do volume da fase gasosa para a fase líquida.
2. Difusão do gás dissolvido em toda a solução para a interface líquido-cristal, através da camada de difusão laminar ao redor da partícula.
3. Reação na interface, gerando um processo de absorção descrito pela incorporação de moléculas de gás em moléculas de água e posteriormente a estabilização.

Uma vez que não existe acúmulo na camada de difusão que fica em torno da partícula, as duas taxas de consumo de gás devem ser iguais. A partir disso, Englezos *et al.* (1987a, 1987b) obtiveram a taxa de crescimento de partícula em termos da força motriz:

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p (f - f_{eq}) \quad (2)$$

onde

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (3)$$

e A_p é a área superficial da partícula, $f - f_{eq}$ é a força motriz em termos da fugacidade, k_r é a constante de reação e k_d é o coeficiente de transferência de massa ao redor da partícula.

Na Equação (2), assume-se que a área superficial externa da camada de difusão é igual à área interna, a qual é igual à área superficial da partícula. Englezos *et al.*

(1987a, 1987b) ainda assumem que as partículas de hidrato são formadas em temperatura experimental e pressão de equilíbrio correspondente.

2.3.3.2 Skovborg e Rasmussen (1993)

Com base no trabalho de Englezos *et al.* (1987a, 1987b), o qual determinou que o consumo de gás é quase uma constante em função do tempo, Skovborg e Rasmussen (1994) desenvolveram um modelo simplificado, alterando alguns parâmetros e pautado nas seguintes formulações:

1. Na fase líquida existe equilíbrio entre a água líquida, gás dissolvido e partículas de hidratos.
2. Na interface água - gás as duas fases estão em equilíbrio.
3. Gás é transportado da interface água - gás para a fase líquida de acordo com a teoria simples de lâmina.

Assim, a taxa de transferência de massa é definida com a seguinte equação:

$$\frac{dn}{dt} = k_L A_{(g-l)} c_{w0} (x_{int} - x_b) \quad (4)$$

Na Equação 4, $A_{(g-l)}$ representa a área da interface líquido-gás, c_{w0} representa a concentração inicial de água, x_{int} indica a fração molar de gás formador de hidrato na interface, a dada pressão e temperatura, x_b é a fração molar do volume líquido da formação do hidrato em condições de equilíbrio. k_L é o coeficiente de transferência de massa.

A Equação 4 também pode ser escrita conforme a Equação 5,

$$\frac{dn}{dt} = K c_{w0} (x_{int} - x_b) \quad (5)$$

onde a constante cinética K é dada pela multiplicação do coeficiente de transferência de massa (k_L) e a área da interface líquido-gás ($A_{(g-l)}$).

Apesar de otimizar o modelo de Englezos *et al.* (1987a, 1987b), Skovborg e Rasmussen (1994) notaram que seu modelo era bastante sensível a erros no cálculo

da força motriz. Um erro de 5% na estimativa de x_b ou x_{int} pode gerar um desvio de 14% e 20%, respectivamente, nos resultados da força motriz (Ribeiro e Lage, 2008).

O modelo de Skovborg e Rasmussen (1994) baseia-se na diferença de concentração como uma força motriz. Na figura 13 é possível observar um fluxograma simplificado do método de cálculo utilizado pelos autores.

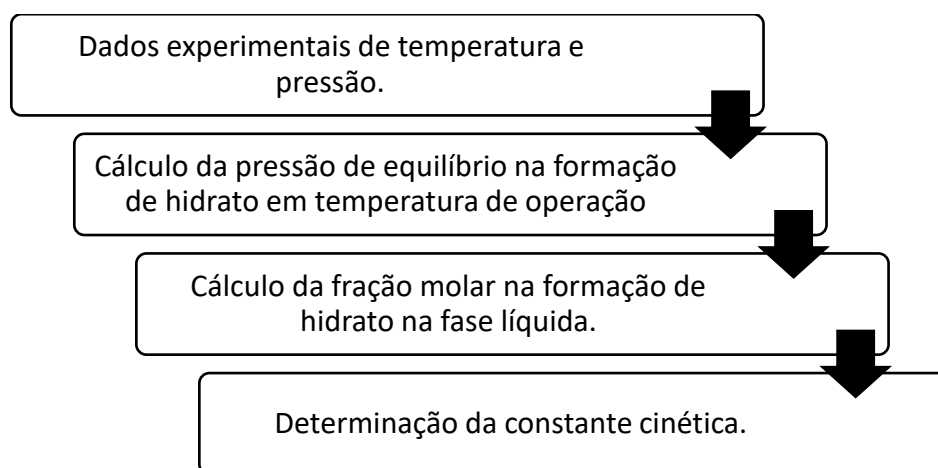


Figura 13: Método de cálculo do modelo de Skovborg e Rasmussen (1993) (Fonte: autoria própria).

Como foi citado anteriormente, Skovborg e Rasmussen (1994) consideram toda a cinética dos hidratos como uma transferência de massa do filme líquido para a interface líquido-gás. Desta forma, estipulam que a fração molar de formação do hidrato na interface é igual à fração molar de formação do hidrato na fase líquida.

Porém, resultados de vários estudos (Li *et al.*, 2008; Lafitte *et al.*, 2010; Miqueu *et al.*, 2011; Khosharay *et al.*, 2014; Khosharay e Varaminian, 2014 *apud* Khosharay *et al.*, 2015) mostraram um crescimento dos gases na interface líquido-gás, o que demonstra uma absorção de gás na interface líquido-gás. Desta forma, prova-se que a fração molar na interface da formação de hidrato é diferente da fração molar de formação de hidrato no volume líquido, o que pode implicar em erros no modelo proposto.

2.3.3.3 V. Mohebbi *et al.* (2012)

O modelo proposto por Mohebbi *et al.* (2012) segue a mesma linha do modelo de Skovborg e Rasmussen (1994). Ambos os desenvolvimentos dos modelos consideram dominante a transferência de massa no lado líquido da interface líquido-

gás, quando comparada com o lado gasoso. Assumindo esta condição, o resultado é uma equação similar, sendo que o que difere é a forma como a equação é obtida.

Através de análises de resistências da transferência de massa durante o crescimento do hidrato, conforme a figura 14, Mohebbi *et al.* (2012) dividem o processo em seis estágios:

1. Transferência de massa do volume de gás para a interface líquido-gás.
2. Equilíbrio termodinâmico na interface líquido-gás.
3. Transferência de massa da interface gás-líquido.
4. Transferência de molécula de gás para a fase aquosa.
5. Transferência de massa ao redor da partícula de hidrato.
6. Reação de formação de hidrato.

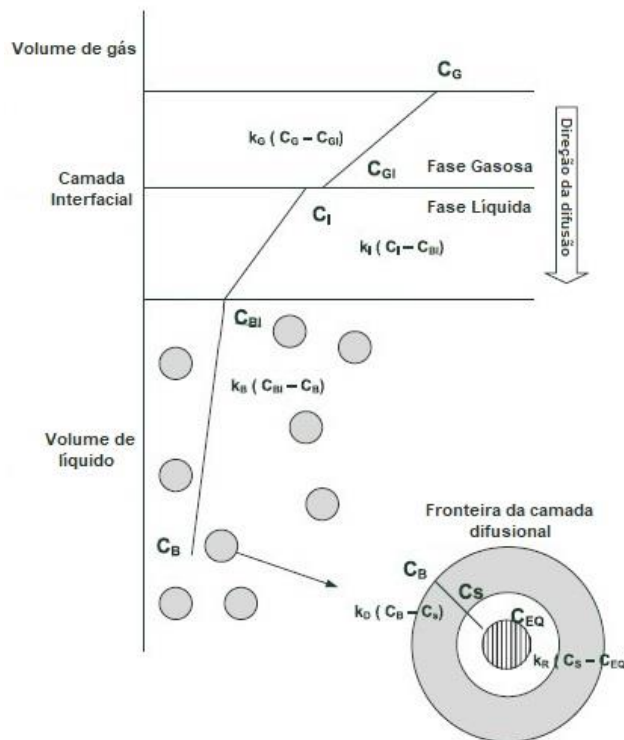


Figura 14: Demonstração esquemática da transferência de massa durante o crescimento do hidrato (Fonte: Mohebbi et al., 2012).

Segundo Mohebbi *et al.* (2012), há controvérsias na literatura com relação à taxa de limitação de crescimento de hidratos. Para isso, o autor menciona algumas explicações para cada passo para demonstrar o passo mais importante.

- Transferência de massa no lado do gás: no caso de gases com baixa solubilidade em líquido, como os hidrocarbonetos leves em água, a resistência no lado do gás na interface pode ser desprezada comparada com a resistência no lado líquido. Dessa forma é aceitável desprezar a resistência do gás em comparação com a resistência do líquido durante a formação de hidrato.
- Transferência de massa no volume líquido: como procedimento usual em experimento, é comum prover uma agitação adequada para atingir uma mistura uniforme em composição e temperatura. Como resultado, é razoável assumir que não existe restrição para a transferência de massa no volume líquido.
- Transferência de massa de partículas em comparação com a reação de hidrato: A resistência de transferência de massa ao redor da partícula consiste em duas partes, a resistência pela camada difusional e a reação de formação de hidrato. Mohebi apud Bergeron e Servio (2008a) indica que durante a formação de hidrato por dióxido de carbono; a resistência a transferência de massa pode ser desprezada comparada com a reação de formação de hidrato. A Equação 6 mostra a resistência resultante (R) para o crescimento do hidrato.

$$R = \frac{1}{A_P} \left(\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_R} \right) + \frac{1}{A_{V-L}} \left(\frac{1}{k_L} \right) \quad (6)$$

com k_R , k_D e k_L sendo as constantes de primeira ordem da reação, o coeficiente de transferência de massa do líquido ao redor da partícula e o coeficiente de transferência de massa do líquido na interface gás-líquido respectivamente. A_P e A_{V-L} são a área de contato das partículas de hidrato e gás. A Equação 6 é a combinação de três resistências em série; reação do hidrato, resistências de transferência de massa ao redor das partículas de hidrato e interface gás-líquido.

- Reação do hidrato em comparação com a transferência de massa na interface hidrato-líquido: Uma das propriedades da reação a qual é limitada pela transferência de massa é que o consumo de reagentes é uma função da taxa de agitação. Assim, qualquer aumento na agitação ou na taxa de agitação resulta em uma redução na resistência.

- Efeito do crescimento da área das partículas na absorção de gás: A Equação 7 mostra a taxa de consumo de gás baseada na concentração da molécula hóspede na fase líquida.

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{C_I - C_{EQ}}{(1/A_P)((1/k_D) + (1/k_R)) + (1/A_{V-L})(1/k_L)} \quad (7)$$

Nessa equação, n_H , A_P e A_{V-L} são a quantidade de gás consumido pelo hidrato, a área total de contato das partículas de hidrato e a área de interface gás-líquido respectivamente. Concentrações de gás na interface gás-líquido e a superfície do hidrato são apresentadas como C_I e C_{EQ} respectivamente. Assim como outros processos de cristalização, A_P aumenta conforme o processo continua. Este aumento na área total da partícula deveria produzir um aumento na taxa de consumo de gás conforme a Equação 6, mas, por meio de trabalhos anteriores, pode-se concluir que a taxa de consumo de gás independe do tempo e conseqüentemente do tamanho das partículas.

- Testes isobáricos e isocóricos na cinética de hidratos: Dois tipos de experimentos podem ser conduzidos para determinar a taxa de consumo de gás durante a formação de hidrato, o isocórico e o isobárico. No processo isocórico, uma quantidade específica de gás é colocada em contato com a fase aquosa em um reator isotérmico a determinada pressão e temperatura. A quantidade de gás consumido é determinada pela redução de pressão do reator. No experimento isobárico, a pressão do reator e temperatura são mantidas constantes através de uma fonte e um resfriador respectivamente. A fonte de pressão pode ser uma bomba de alta pressão a qual indica a quantidade de gás injetada. Também pode ser um vaso externo de alta pressão que fornece o gás através de uma válvula de controle. Nesse método, a quantidade de gás injetada no reator como função do tempo mostra a taxa de consumo dada uma temperatura e pressão. Se o consumo de gás pelos hidratos é controlado pela transferência de massa no lado líquido da interface gás-líquido e é independente do tamanho e número dos cristais de hidrato, pode-se dizer que a taxa de gás determinada pelo teste isobárico é um ponto

da curva do experimento isocórico, o qual é conduzido na mesma temperatura. Entretanto, os dois métodos mostram resultados distintos uma vez que as partículas de hidrato e as áreas são completamente diferentes.

A partir da proposta de tornar a resistência à transferência de massa no lado gasoso, da interface líquido-gás, desprezível e considerar a concentração no volume de gás igual a concentração de gás no lado da interface líquido-gás, além de considerar a concentração no volume líquido a mesma que a concentração em equilíbrio, o modelo proposto por Mohebbi *et al.* (2012) é simplificado conforme a figura 15.

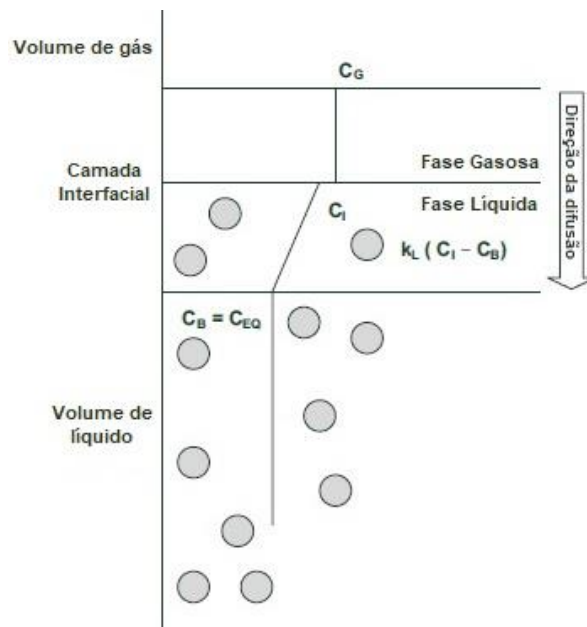


Figura 15: Perfil proposto no processo de formação de hidrato (Fonte: Mohebbi *et al.*, 2012).

3 MODELO MATEMÁTICO

No presente capítulo, será apresentado o modelo matemático de Skovborg e Rasmussen (1993), o qual será implementado no presente projeto. O objetivo é demonstrar as condições adotadas pelos autores para fundamentar as equações usadas no modelo.

Como citado anteriormente, o modelo base dos trabalhos utilizados é o de Englezos *et al.* (1987-a, 1987b), respaldado na transferência de massa. Englezos *et al.* (1987a, 1987b) expressaram o número de moles de gás consumido, por partícula, seguindo as equações (2) e (3) citadas na seção 2.3.3.1

Integrando a Equação (2) e considerando o mesmo tamanho para todas as partículas, as quais assume-se que são esféricas, tem-se a taxa de reação total

$$R(t) = \int_0^{\infty} \left(\frac{dn}{dt} \right)_p \phi(r,t) dr = \int_0^{\infty} K^* A_p (f - f_{eq}) \phi(r,t) dr = 4\pi K^* \mu_2 (f - f_{eq}) \quad (8)$$

onde K^* é o parâmetro de taxa combinada, f é a fugacidade do gás dissolvido, f_{eq} é a fugacidade no ponto de equilíbrio trifásico e μ_2 é o segundo momento da distribuição de tamanho da partícula, dado por:

$$\mu_2 = \int_0^{\infty} r^2 \phi(r,t) dr \quad (9)$$

A distribuição de tamanho do cristal é dada por $\phi(r,t)$, r é o raio da partícula e t é o tempo.

Já a taxa do processo de cristalização no líquido é dada por:

$$R(t) = 4\pi K^* \mu_2 (f - f_{eq}) \quad (10)$$

onde $R(t)$ é a taxa de reação, μ_2 é o segundo momento de distribuição de tamanho da partícula, f é a fugacidade do gás dissolvido dada a temperatura e pressão, f_{eq} é o

equilíbrio da fugacidade no ponto trifásico do gás na temperatura de trabalho e K^* é o parâmetro de taxa combinada.

O primeiro passo para a formação de hidrato, o transporte de gás da fase gasosa para a fase líquida, é descrito utilizando a teoria de dois filmes, cita Englezos *et al.* (1987a, 1987b). A resistência da fase gasosa pode ser desconsiderada. Assumindo condições estacionárias, o termo de acúmulo em um balanço de massa para o gás em uma fina lâmina de líquido dy e a unidade de área transversal podem ser desprezados. Desta forma, o balanço de massa segue a Equação (11) (Froment e Bischoff, 1979 *apud* Englezos, 1987a, 1987b).

$$D^* \frac{d^2c}{dy^2} = K(f - f_{eq}) \quad (11)$$

onde D é a difusividade do gás, c é a concentração de gás, y é a distância da interface líquido-gás e $K = 4\pi K^* \mu_2$.

Englezos *et al.* (1987a, 1987b) usaram a Lei de Henry e assumiram que o número de moles de água permanece constante, assim:

$$D^* \frac{d^2Y}{dy^2} = KY \quad (12)$$

onde

$$Y = f - f_{eq}, \quad D^* = \frac{Dc_{w0}}{H} \quad (13)$$

H é a constante de Henry e c_{w0} é a concentração inicial de água.

Adotando as seguintes condições de contorno:

$$y=0; \quad Y=f_g - f_{eq} \quad (14)$$

$$y=y_L; \quad Y=f_b - f_{eq} \quad (15)$$

onde y_L é a espessura do filme, f_g é a fugacidade do gás na fase gasosa e f_b é a fugacidade do gás na fase líquida.

De acordo com Englezos *et al.* (1987a, 1987b), a solução analítica da Equação (12) é:

$$f = f_{eq} + \left\{ (f_g - f_{eq}) \operatorname{senh} \left[\gamma \left(1 - \frac{y}{y_L} \right) \right] + (f_b - f_{eq}) \operatorname{senh} \left(\gamma \frac{y}{y_L} \right) \right\} \frac{1}{\operatorname{senh} \gamma} \quad (16)$$

onde γ é a constante de Hatta, que demonstra o quão rápida a reação ocorre comparada com a taxa de difusão através do filme. A constante de Hatta é dada por:

$$\gamma = y_L \sqrt{\frac{4\pi K^* \mu_2}{D^*}} \quad (17)$$

O fluxo de gás na interface líquido-gás pode ser derivado de:

$$(J)_{y=0} = -D \left(\frac{dc}{dy} \right)_{y=0} = -D^* \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=0} \quad (18)$$

Para Englezos *et al.* (1987a, 1987b), a taxa na qual cada gás é dissolvido e forma o hidrato está relacionada ao fluxo de acordo com a seguinte equação:

$$\frac{dn}{dt} = (J)_{y=0} A_{(g-l)} \quad (19)$$

onde A_{g-l} é a área da interface líquido-gás.

Combinando as Equações (16), (18) e (19), tem-se a seguinte expressão para a taxa de consumo de gás:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D^* \gamma A_{(g-l)} (f_g - f_{eq}) \cosh \gamma - (f_b - f_{eq})}{y_L \sinh \gamma} \quad (20)$$

Englezos *et al.* (1987a, 1987b) determinaram a fugacidade do gás f_b a partir de um balanço de massa:

$$\frac{dc_b}{dt} = -D^* a \left(\frac{df}{dy} \right)_{y=y_L} - 4\pi K^* \mu_2 (f_b - f_{eq}) \quad (21)$$

onde a é a área interfacial por unidade de volume líquido.

Combinando as Equações (21), (16) e usando a Lei de Henry, tem-se a seguinte expressão:

$$\frac{df_b}{dt} = \frac{HD^* \gamma a}{c_{w0} y_L \sinh \gamma} [(f_g - f_{eq}) - (f_b - f_{eq}) \cosh \gamma] - \frac{4\pi K^* \mu_2 H (f_b - f_{eq})}{c_{w0}} \quad (22)$$

Para encontrar o segundo momento da distribuição da partícula como função do tempo, Englezos *et al.* (1987a, 1987b) utilizaram um balanço populacional e rearranjaram a Equação (22) para chegar na Equação (23) e (24)

$$\frac{\partial(\phi(r,t)dr)}{\partial t} + d(G\phi(r,t)) = \theta\psi(r,t)dr \quad (23)$$

$$\frac{\partial\phi(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial G\phi(r,t)}{\partial r} = \theta\psi(r,t) \quad (24)$$

onde G é a taxa de crescimento linear (dr/dt), θ é a taxa de nucleação secundária por unidade de volume e $\psi(r,t)$ é fração de cristal.

Englezos *et al.* (1987a, 1987b) assumiram as seguintes suposições:

1. A taxa de crescimento linear independe do tamanho do cristal.
2. Novos cristais são nucleados próximo ao tamanho zero.

3. A nucleação secundária é proporcional ao segundo momento de distribuição de tamanho de partícula.

Seguindo as suposições, tem-se três equações diferenciais ordinárias derivadas do balanço populacional:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \alpha_2 \mu_2 \quad (25)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0 \quad (26)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1 \quad (27)$$

A taxa de crescimento linear G é uma função da distância da interface líquido-gás e do tempo, sendo definida uma taxa média por Englezos *et al.* (1987a, 1987b):

$$G_{avg} = \frac{1}{L} \left[\int_0^{y_L} \left(\frac{dr}{dt} \right) dy + \left(\frac{dr}{dt} \right)_b (L - y_L) \right] \quad (28)$$

onde L é a distância entre a interface líquido-gás e o topo do reator.

(dr/dt) é dado por:

$$\left(\frac{dr}{dt} \right) = \frac{K^* M (f - f_{eq})}{\rho} \quad (29)$$

onde M é o peso molecular do hidrato e ρ é a densidade do hidrato.

Os autores combinaram as Equações (28) e (29):

$$G_{avg} = \frac{K^* M}{\rho L} \left[y_L \frac{(f_g + f_b - 2f_{eq})(\cosh \gamma - 1)}{\gamma \sinh \gamma} + (L - y_L)(f_b - f_{eq}) \right] \quad (30)$$

De acordo com Englezos *et al.* (1987a, 1987b), as cinco equações diferenciais (20), (22), (25)-(27) junto com as devidas condições iniciais, descrevem o

comportamento dinâmico do sistema. O modelo descreve a fase de crescimento, conseqüentemente, o ponto de início do modelo é o ponto de nucleação, onde as cinco variáveis dependentes devem ser conhecidas. Para as equações (20) e (22), as condições de contorno são dadas pelo número de moles de gás, o qual já se dissolveu no ponto de nucleação (ou ponto de turbidez, n_{tb}). Segundo os autores, n_{tb} sempre será maior que o número de moles de gás que pode ser dissolvido na água em temperatura experimental e pressão de equilíbrio trifásica (n_{eq}). Uma vez que a formação de hidrato inicia e os primeiros núcleos são formados, o excesso de gás é rapidamente consumido para formar os núcleos de hidratos. As seguintes condições de contorno são dadas para as Equações (20) e (22):

$$n(t=0)=n_{tb} \quad (31)$$

$$f_b(t=0)=f_{eq} \quad (32)$$

onde n_{tb} é determinado por medições e f_{eq} é calculado utilizando o modelo termodinâmico apropriado para equilíbrio de hidrato.

Para determinar as condições de contorno das equações (25)-(27), os autores utilizaram a quantidade de gás em excesso em relação à quantidade de equilíbrio. O número de partículas de hidrato por unidade de volume é μ_0 . Como no ponto de nucleação o excesso de gás é consumido para formação dos núcleos de hidratos, μ_0 pode ser determinado a partir da densidade e raio das partículas de hidrato.

$$\mu_0(t=0)=\mu_0^0=\frac{N_p}{V_L}=\frac{3M(n_{tb}-n_{eq})}{4\pi V_L \rho r_{cr}^3} \quad (33)$$

onde N_p é o número inicial de partículas de hidrato, consideradas esféricas e com raio igual ao raio crítico r_{cr} . V_L é o volume total de líquido.

Englezos *et al.* (1987a, 1987b) definiram como condições de contorno para o primeiro e segundo momento:

$$\mu_1(t=0)=\mu_1^0=2r_{cr}\mu_0^0 \quad (34)$$

$$\mu_1(t=0) = \mu_2^0 = 4r_{cr}^2 \mu_0^0 \quad (35)$$

De acordo com Englezos *et al.* (1987a, 1987b), o raio crítico é o menor raio que um núcleo formado deve ter para não se dissolver. A teoria de nucleação padrão foi utilizada para obtenção da expressão para obter r_{cr} .

$$r_{cr} = -\frac{2\sigma}{\Delta g} \quad (36)$$

onde σ é a tensão da interface entre hidrato e água e Δg é a mudança de energia livre de Gibbs por unidade de hidrato formado.

$$-\Delta g = \frac{RT}{v_{hyd}} \left(\ln \frac{f_b}{f_{eq}} + \frac{n_w v_w (P - P_{eq})}{RT} \right) \quad (37)$$

onde v_{hyd} é o volume molar de hidrato, n_w é o número de moléculas de água por molécula de gás, v_w é o volume molar de água e f_b é a fugacidade do gás antes da ocorrência da nucleação.

Já o modelo de Skovborg e Rasmussen (1993) estabeleceu uma análise crítica ao trabalho de Englezos *et al.* (1987a, 1987b) e propôs uma simplificação, retirando a equação de balanço populacional e assumindo que toda a resistência à transferência de massa, durante a formação de hidrato, permanece na difusão do gás da interface líquido-gás para o volume de líquido. Desta forma, a taxa de consumo de gás é dada pela Equação (5), previamente explicada na seção 2.3.3.2.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

No presente capítulo, será descrita a Metodologia empregada neste trabalho.

O modelo matemático de Skovborg e Rasmussen (1993), foi selecionado para representar a cinética de hidratos aplicado ao metano e dióxido de carbono e posteriormente comparado com dados experimentais disponíveis na literatura. Por questão de completude, a equação fundamental desse modelo é representada neste capítulo:

$$\frac{dn}{dt} = K C_{w0} (X_{int} - X_b) \quad (5)$$

Uma vez escolhido o modelo matemático a ser estudado, é necessário compreender, como foram realizados os experimentos que originaram as informações e dados utilizados para comparação, ou seja, os experimentos de Khosharay *et al.* (2015) e Mohebbi *et al.* (2012).

4.1 Descrição do experimento de Khosharay *et al.* (2015)

Khosharay *et al.* (2015), como mostra a Figura 16, utilizaram uma célula cilíndrica de aço inoxidável para realizar os experimentos cinéticos de formação de hidrato. Metano e dióxido de carbono foram fornecidos com purezas de 99,99%. A capacidade total da célula é de 660 cm³ e possui um agitador de quatro lâminas. A unidade era capaz de operar em um intervalo de pressão de 0 a 100 bar e de temperatura de 253,15 a 373,15 K. Como fluido refrigerante, foi utilizada uma mistura de água e etilenoglicol, a qual circulava através da camisa da célula de alta pressão por meio de uma bomba. Para ajustar a temperatura da célula, Khosharay *et al.* (2015) empregaram um circulador controlável, com precisão de ±0,1 K. A temperatura da célula de alta pressão foi monitorada com um termômetro (PT100) com precisão de ±0,1 K. Além disso, um sensor de alta pressão com precisão de ±0,1 bar foi necessário para a leitura da pressão da célula. Somado a isso, a célula possuía um sistema de coleta de dados integrado.



Figura 16: Unidade experimental de formação de hidrato (Fonte: Khosharay *et al.*, 2015).

Para a condução de um experimento ideal, a célula de alta pressão foi enxaguada duas vezes com água deionizada e, em seguida, foi aspirada com uma bomba de vácuo. A célula então recebeu 300 cm³ de água deionizada. Após isso, para cada temperatura específica, a célula foi pressurizada abaixo da pressão de equilíbrio de formação de hidrato e recebeu um banho a temperatura constante. Depois que a célula atingiu a temperatura experimental, a mesma foi pressurizada até a pressão experimental. A pressão experimental foi selecionada entre a pressão de saturação do formador de hidrato (gás) e a pressão de equilíbrio de formação de hidrato. Para evidenciar as condições iniciais de operação e de equilíbrio de formação de hidrato, Khosharay *et al.* (2015) apresentam a Figura 17. Com o agitador ligado, a pressão da célula foi coletada durante o processo de formação de hidrato até o momento em que atingisse a pressão de equilíbrio de formação de hidrato. Com base na queda de pressão na célula e na fase gasosa, é mensurada, a partir da Equação 38, a quantidade de formador de hidrato (gás) consumida durante a formação de hidrato.

$$n_{ci} = n_0 - n_i = \left(\frac{PV}{ZRT} \right)_0 - \left(\frac{PV}{ZRT} \right)_i \quad (38)$$

Na Equação 38, n_{ci} é o consumo de moles do formador de hidrato, n_0 é a quantidade molar inicial de formador de hidrato, n_i é a quantidade molar de formador de hidrato em qualquer tempo, P é a pressão, T é a temperatura, Z é o fator de compressibilidade, V é o volume de formador de hidrato e R é a constante universal dos gases. Os subscritos 0 e i indicam as condições iniciais e a qualquer tempo, respectivamente.

De acordo com a Equação 39, a taxa de consumo de gás durante a formação de hidrato é considerada por Khosharay *et al.* (2015) como a diferença entre as condições iniciais do formador de hidrato e as condições do formador de hidrato em qualquer tempo.

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_0 - n_i}{\Delta t} = \frac{\left(\frac{PV}{ZRT} \right)_0 - \left(\frac{PV}{ZRT} \right)_i}{\Delta t} \quad (39)$$

Na Equação 39, t é o tempo

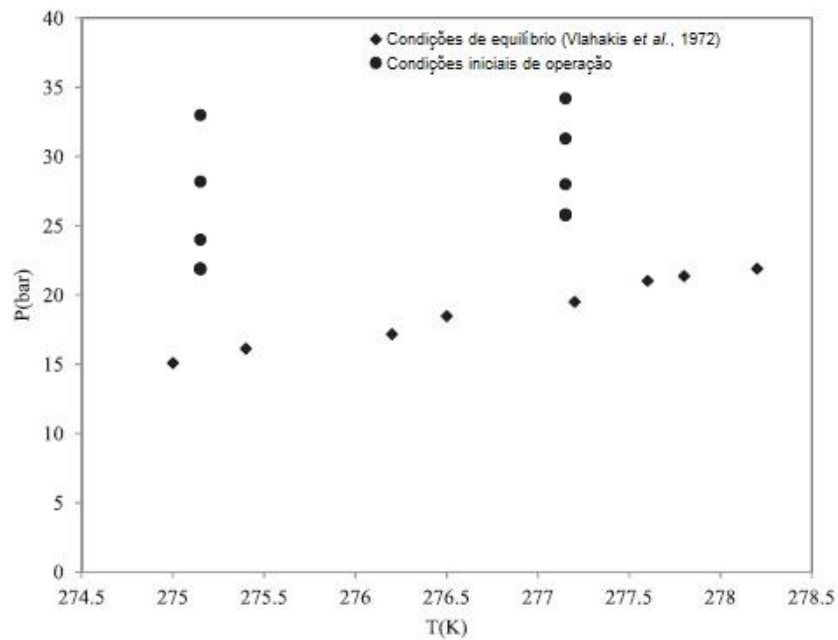


Figura 17: Condições iniciais de operação e de equilíbrio de formação de hidrato para dióxido de carbono (Fonte: Khosharay *et al.*, 2015).

4.2 Descrição do experimento de Mohebbi *et al.* (2012)

O esquema do experimento de Mohebbi *et al.* (2012) pode ser observado na figura 18. A unidade era composta por uma célula agitada de paredes duplas, com volume total de 440 cm³. Para agitar a célula, uma barra magnética de 4 cm foi inserida no interior da célula e controlada através de um agitador magnético externo. Por meio de um refrigerador atuando na camisa da célula, o calor era removido. Duas camadas isolantes protegeram a célula do ambiente. Foram colocados dois indicadores de temperatura em diferentes níveis, os quais indicavam as temperaturas do gás e do líquido. A pressão da célula foi medida por um sensor com precisão de 10 kPa.

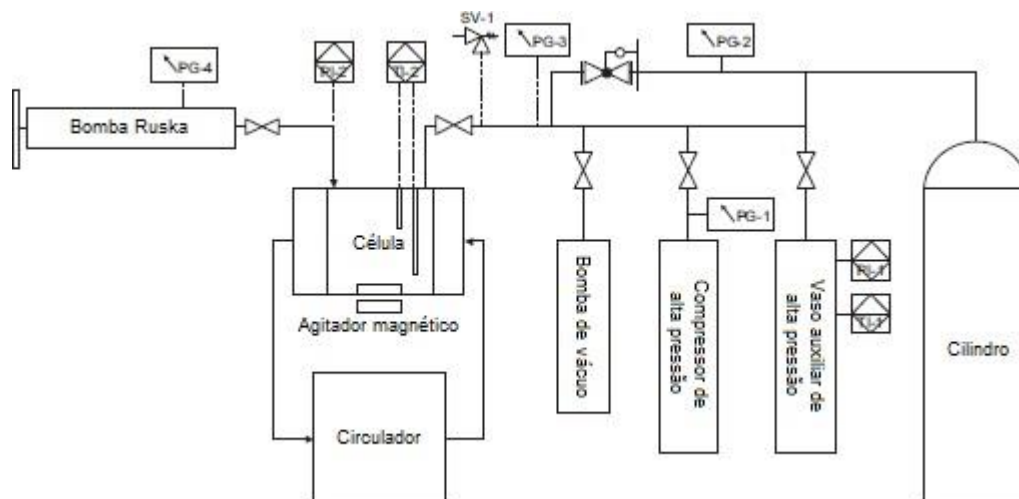


Figura 18: Aparato experimental para determinar o consumo de gás em processo isocórico (Fonte: Mohebbi *et al.*, 2012).

Com o auxílio de uma seringa, introduziu-se 50 cm³ de água na célula. Tanto metano, quanto a água, foram utilizados com 99,99% de pureza. Para manter as condições necessárias de vácuo, uma bomba de vácuo foi empregada ao sistema. Além disso, todos os indicadores de pressão foram devidamente calibrados com instrumentos capacitados.

Com relação a área de contato entre o gás e o líquido, utilizou-se uma câmera digital para facilitar a identificação. Observou-se, durante os experimentos, que a taxas de agitação inferiores a 300 rpm, formou-se uma camada de hidrato na interface líquido-gás. A essas taxas, a barra magnética é incapaz de fornecer uma agitação suficiente, formando assim, uma camada de hidrato no topo da fase líquida. Além do mais, para velocidades acima de 450 rpm, a superfície torna-se muito ondulada e um número considerável de bolhas é notado. Portanto, determinar a área total em altas taxas de agitação é inviável. Conseqüentemente, todos os experimentos foram conduzidos a 375 rpm, garantindo uma agitação adequada e prevenindo o aparecimento de ondulações e bolhas na fase aquosa.

Conforme Mohebbi *et al.* (2012), o teste isocórico foi conduzido em fase gasosa constante. Antes de cada experimento, 90 cm³ de água purificada foram injetados na célula. Somado a isso, a unidade foi aspirada e pressurizada duas vezes com o gás experimental (metano). Após isso, a célula foi então pressurizada com metano a uma pressão abaixo da de formação de hidrato e resfriada até a temperatura desejada.

Assim que se atingiu a temperatura de equilíbrio, a pressão da célula foi elevada à pressão do experimento (P_{EXP}). O agitador e o instrumento que faz a coleta dos dados somente foram iniciados quando as duas temperaturas da célula tornaram-se constantes por cerca de 45 min (T_{EXP}). Os dados foram coletados e registrados a cada 14 s. Pelo fato da célula ser visível, foi possível distinguir o ponto de formação de hidrato (ponto de turbidez). A quantidade total de moles da fase gasosa pôde ser definida a partir da Equação 40:

$$\frac{P_{EXP}(V_{cell} - V_W)}{ZR_G T_{EXP}} \quad (40)$$

$$\frac{dn_V}{dt} = \frac{n_{V,t+\Delta t} - n_{V,t}}{\Delta t} \quad (41)$$

No teste isocórico, de acordo com Mohebbi *et al.* (2012), algumas quantidades de gás dissolvido foram liberadas da fase aquosa devido à redução de pressão. Como a redução de pressão se deu de forma lenta e a reação de formação de hidrato é um processo instantâneo, é razoável assumir que essa quantidade de gás liberada é consumida durante a formação de hidrato. Dessa forma, o balanço de massa da molécula hóspede (metano) ao redor da fase aquosa pode ser escrito como:

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{dn_V}{dt} + n_{Aq} \frac{dx_B}{dt} \quad (42)$$

Nessa equação, n_H e n_{Aq} são os moles consumidos pelo hidrato e o total de moles da fase aquosa, respectivamente. Mohebbi *et al.* (2012) relatou que o segundo termo da direita, da Equação 42, é de magnitude três vezes menor que a taxa de difusão do gás da fase gasosa para a fase aquosa. Conseqüente, pode-se reescrever a Equação 42 da seguinte forma:

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{dn_V}{dt} = \frac{n_{V,t+\Delta t} - n_{V,t}}{\Delta t} \quad (43)$$

4.3 Coleta de dados experimentais

Com o entendimento e interpretação correta da forma como se realizaram os experimentos, a coletada dos dados experimentais dos artigos foi facilitada. As principais informações adquiridas foram a quantidade de moles consumida do formador de hidrato pelo tempo decorrido e o coeficiente de transferência de massa do formador de hidrato conforme a variação de pressão.

Como fonte de dados para a obtenção de valores experimentais para o metano como formador de hidrato, utilizou-se o estudo realizado por Mohebbi *et al.* (2012). Já para o dióxido de carbono, os estudos de Khosharay *et al.* (2015) foram de grande relevância.

4.3.1 Dados para o metano

Conforma citado anteriormente, os dados referentes ao metano, como formador de hidrato, foram retirados com base nos estudos sobre o experimento isocórico de Mohebbi *et al.* (2012). Primeiramente, foram coletados os dados preliminares do experimento, como o volume de metano utilizado, a temperatura experimental e as pressões iniciais. Já a concentração inicial de água foi estipulada com base no volume de água inserido na célula.

A partir dos gráficos da queda de pressão pelo tempo, conforme exemplo na figura 19, foram definidos alguns pontos sobre a curva. Com a ajuda do *software* g3data, visto na figura 20, os pontos foram detalhados e os valores de pressão e tempo determinados.

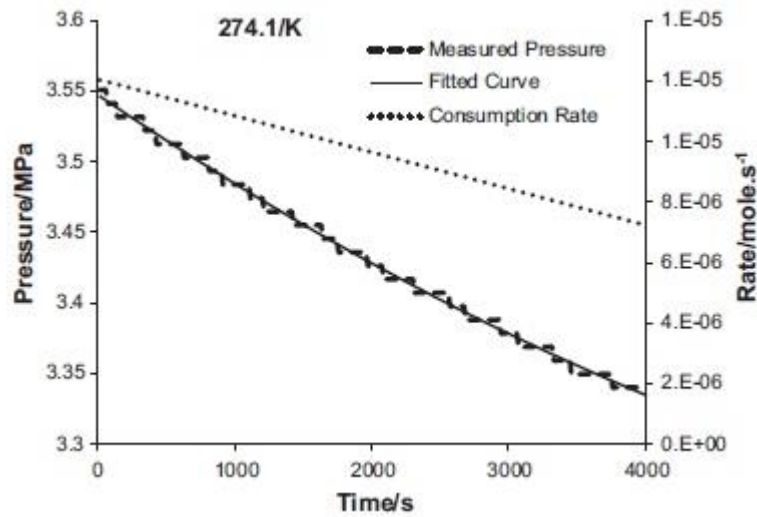


Figura 19: Gráfico da queda de pressão pelo tempo, para o experimento realizado a 274,1 K. (Fonte: Mohebbi et al. 2012)

File View Help

C:\Users\Rafael\Documents\Artigos TCC\Gráfico 274.1.jpg

Axis points

Set point X₁ on X axis (1) X₁ value : 0

Set point X₂ on X axis (2) X₂ value : 4000

Set point Y₁ on Y axis (3) Y₁ value : 3.3

Set point Y₂ on Y axis (4) Y₂ value : 3.6

Remove last point

Remove all points

Point ordering

No ordering

Based on X value

Based on Y value

Value errors

Include errors

Action

Export data to stdout

Export data to file

C:\Users\Rafael\Document

Export point data

Processing information

X : 3142.02898551 ± 5.79710144928

Y : 3.60563909774 ± 0.00056390977443

Number of points : 11

Figura 20: Determinação dos pontos a partir do software g3data (Fonte: autoria própria).

Uma vez que os valores das pressões foram estabelecidos, as compressibilidades do metano (Z) foram encontradas por meio do *software* EES, cujos dados de entrada foram, justamente as pressões e a temperatura experimental. Reunidos os valores das pressões, volume, compressibilidades, constante universal dos gases e temperatura, foi possível calcular as variações molares conforme os tempos.

Partiu-se então para a definição do valor da fração molar do volume líquido (x_b). Para isso, o *software* CSMGem, figura 21, foi alimentado com os componentes da mistura, no caso metano e água. Além disso, foram inseridos dados das quantidades molares das duas substâncias e a temperatura experimental.

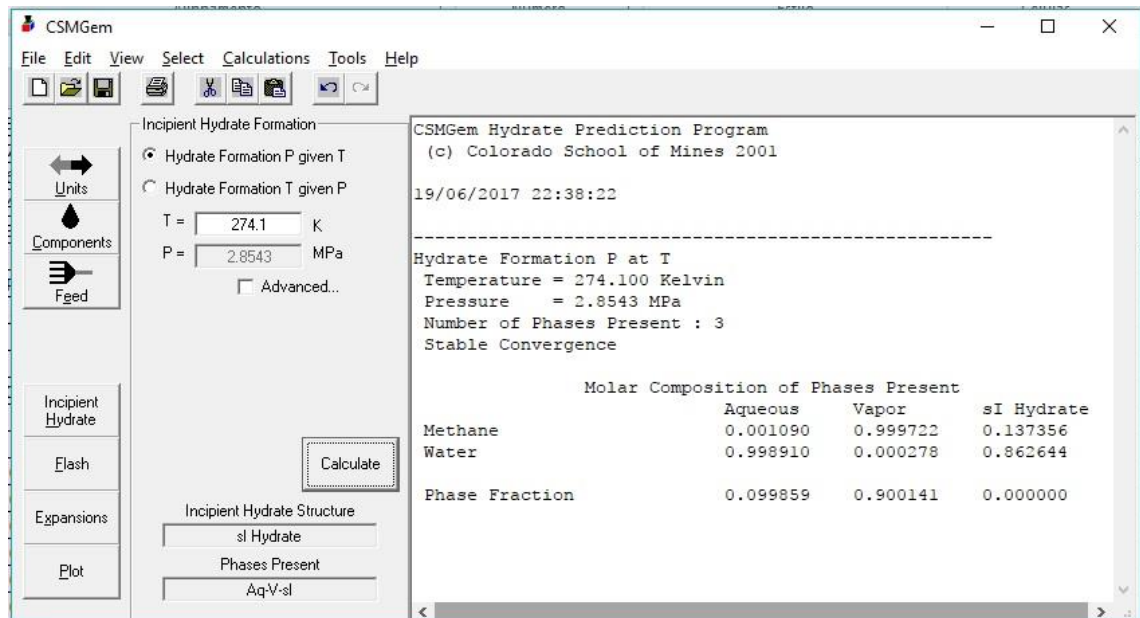


Figura 21: Software CSMGem, utilizado para estipular a fração molar do volume líquido (Fonte: autoria própria).

Para a determinação da fração molar de gás formador de hidrato na interface, x_{int} , foi necessária a utilização da tabela 4 para a definição da constante de Henry, a qual determina a proporcionalidade direta da solubilidade de um gás dissolvido em um líquido, a pressão parcial do gás acima do líquido.

Tabela 4: Valores para a constante de Henry (Fonte: Incropera).

$H = p_{A,i}/x_{A,i}$ (bars)								
T (K)	NH_3	Cl_2	H_2S	SO_2	CO_2	CH_4	O_2	H_2
273	21	265	260	165	710	22,880	25,500	58,000
280	23	365	335	210	960	27,800	30,500	61,500
290	26	480	450	315	1300	35,200	37,600	66,500
300	30	615	570	440	1730	42,800	45,700	71,600
310	—	755	700	600	2175	50,000	52,500	76,000
320	—	860	835	800	2650	56,300	56,800	78,600
323	—	890	870	850	2870	58,000	58,000	79,000

Por meio da Equação 44, utilizando as pressões retiradas dos pontos do gráfico e a constante de Henry da tabela, foram calculados os valores de x_{int} .

$$x_{\text{int}} = \frac{P_i}{H} \quad (44)$$

Na Equação 44, P_i é a pressão em um determinado instante de tempo e H é a constante de Henry.

4.3.2 Dados para o dióxido de carbono

Para o dióxido de carbono, a referência foi o trabalho de Khosharay *et al.* (2015). O procedimento foi bastante semelhante ao do metano, somente diferenciando-se no início da obtenção dos dados.

Inicialmente, foram extraídos os dados de entrada do experimento, como temperatura e volume de dióxido de carbono. Em seguida, foram estabelecidos os pontos no gráfico de consumo de moles do gás formador de hidrato pelo tempo, de acordo com a figura 22. Com a assistência do *software* g3data, os pontos foram devidamente discriminados.

Baseado nos valores discriminados, foram estabelecidas as pressões nos respectivos tempos. A partir daí, o processo de cálculo da fração molar do volume líquido (x_b) e da fração molar de gás formador de hidrato na interface, x_{int} , repetiu-se como foi para o metano.

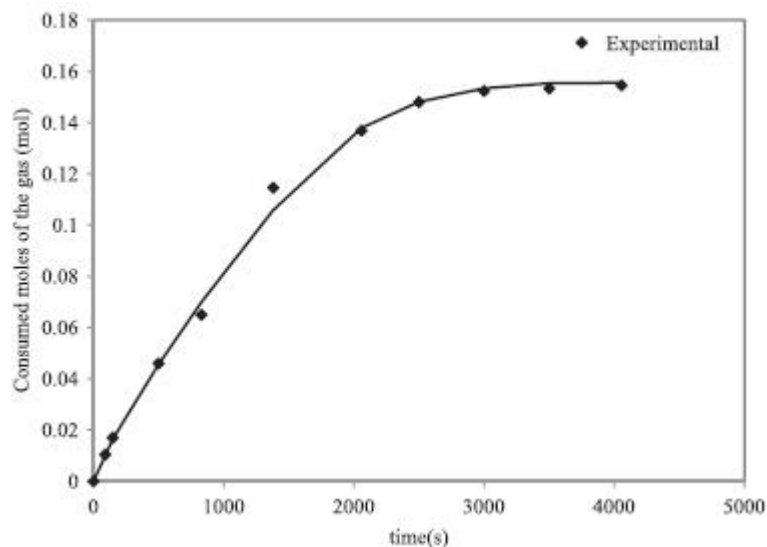


Figura 22: Gráfico do consumo de moles de dióxido de carbono pelo tempo (Fonte: Kosharay et al. 2015)

Desta forma, pode-se comparar os resultados experimentais com as soluções encontradas na modelagem matemática.

4.4 Modelo Computacional

O modelo computacional adotado, consiste em uma regressão linear para obtenção de uma função que permita calcular a constante cinética de formação (K) descrita na Equação 5 da seção 2.3.3.2, em função da pressão. Para compreensão do modelo, primeiramente serão elucidados alguns conceitos importantes, na sequência será explicado o procedimento computacional realizado para obtenção desta função e por fim o procedimento para o cálculo dos erros percentuais e comparação do modelo com os dados da literatura.

Para a obtenção de um modelo matemático que descreva um processo de geração de dados, é necessário que se faça uma estimativa de função, que será definida na seção 4.4.1. Uma maneira de se chegar a uma equação que se ajuste aos dados é a regressão, também chamada de método dos mínimos quadrados, que será mais bem detalhada na seção 4.4.2 (Palm 2013).

4.4.1 Estimação de função

De acordo com Palm (2013), a estimação de uma função consiste em encontrar uma função que seja capaz de descrever um conjunto de dados. Dentre os tipos de função frequentemente utilizados, a função linear resulta em uma função do tipo:

$$y(x)=ax+b \quad (45)$$

4.4.2 Regressão

Ainda segundo Palm (2013), o processo de regressão, é dado pela aplicação do método dos mínimos quadrados, o qual consiste em um critério que visa minimizar a soma dos quadrados das diferenças verticais entre a linha da função estimada $f(x_i)$ e os dados (y_i) . Essas diferenças são chamadas resíduos e seu somatório pode ser calculado de acordo com a Equação 46.

$$J = \sum_{i=1}^m (f(x_i) - y_i)^2 \quad (46)$$

Para avaliar a qualidade do ajuste da curva, pode-se utilizar o coeficiente de determinação, conhecido como valor r quadrado, definido pela Equação 47. O maior valor que r^2 pode assumir é 1, ou seja, quanto mais próximo deste valor estiver o parâmetro, melhor será o ajuste.

$$r^2 = \sum_{i=1}^m 1 - \frac{J}{S} \quad (47)$$

Na Equação 47, J é a soma dos quadrados dos resíduos e S é definido como a soma dos quadrados dos desvios dos valores de y em relação ao seu valor médio \bar{y} ,

conforme mostra a Equação 48. Este valor indica quão espalhados estão os dados em relação à média.

$$S = \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2 \quad (48)$$

4.4.3 Procedimento computacional

A obtenção dos coeficientes da função linear para o cálculo da constante cinética de formação em função da pressão, se deu com o auxílio do *software MATLAB*, aplicando a ferramenta *cftool*, a qual retorna os coeficientes a e b, para uma função linear, com a forma genérica:

$$K = aP + b \quad (49)$$

A partir da função determinada pela regressão é possível calcular a constante cinética de formação (K) em função da pressão para uma temperatura constante pré-determinada. E com base no valor de K, calcular a variação do consumo molar do gás formador de hidratos em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), Equação 5, e o consumo molar de formador de hidrato.

4.4.4 Validação

Para a análise do modelo e validação do método, os valores de K obtidos com a função fornecida pela regressão foram comparados com os valores experimentais disponíveis na literatura.

Inicialmente, a ferramenta *cftool* do *MATLAB*, fornece o valor de r^2 , exposto na seção 4.4.2, permitindo, assim, uma avaliação da proximidade deste parâmetro a 1. Também foi utilizado o método do Erro Médio Percentual Absoluto (EMPA), que representa a média da diferença absoluta entre os valores experimentais e os valores calculados pela regressão linear. Este método foi aplicado para avaliar o erro na

variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), de acordo com a Equação 50

$$EMPA = \frac{\sum_{i=1}^z \left| \frac{\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{calculado}} - \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{experimental}}}{\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{experimental}}} \right| * 100}{z} \quad (50)$$

onde z representa a quantidade de pontos avaliados.

5 RESULTADOS

O presente capítulo tem como objetivo a apresentação dos resultados obtidos a partir da modelagem matemática citada e os dados referentes à cinética de formação de hidratos, utilizando o metano e o dióxido de carbono como formadores de hidrato.

5.1 Metano (CH₄)

Para o experimento na condição isovolumétrica, foram realizados quatro testes diferentes, os quais tiveram os valores de temperatura e pressão inicial diferentes. A tabela 5 apresenta as condições em que os testes foram realizados.

Tabela 5: Condições experimentais avaliadas (Fonte: Autoria própria).

T [K]	Pressão Inicial [MPa]	Pressão Final [MPa]
274,1	3,55	3,34
278,0	5,11	4,76
280,4	7,13	6,97
282,2	8,32	8,10

5.2 Metano a temperatura 274,1 K

A primeira condição avaliada, utilizou como temperatura 274,1 K e pressão inicial de 3,55 MPa. A função para a constante cinética de formação encontrada:

$$K(P)=7,168 \times 10^{-7} \times P-1,967 \times 10^{-6} \quad (51)$$

Esta equação apresenta um coeficiente de determinação (r^2) = 0,9754. E seu comparativo com os dados experimentais, pode ser ilustrado pelo gráfico da figura 23:

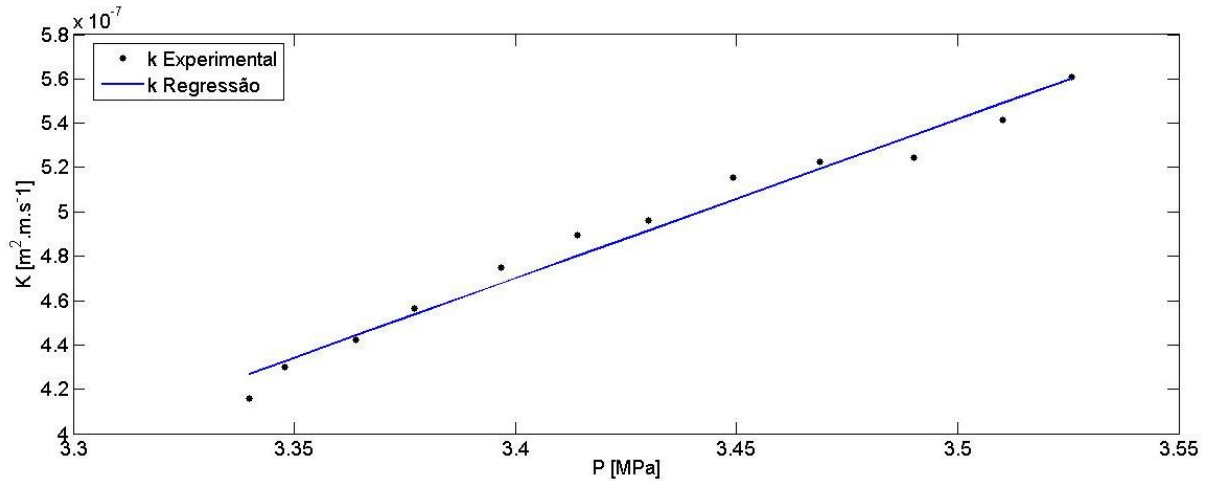


Figura 23: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre os valores da constante cinética de formação (K) e da variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), calculados a partir de dados da literatura e da regressão, bem como o erro médio percentual absoluto (EMPA) para ($\frac{dn}{dt}$), são mostrados na tabela 6. Nota-se que o EMPA calculado foi de 1,2198%.

Tabela 6: Comparação entre literatura e cálculo pela regressão, dos parâmetros K, dn/dt e EMPA (Fonte: Autoria própria).

P [Mpa]	K [m ² .m.s ⁻¹] (literatura)	K [m ² .m.s ⁻¹] (regressão)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (literatura)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (regressão)	EMPA [%]
3,525806452	5,6077E-07	5,6030E-07	1,2471E-05	1,24556E-05	0,122313726
3,510253456	5,4146E-07	5,4910E-07	1,1844E-05	1,20055E-05	1,366448728
3,490092166	5,2463E-07	5,3470E-07	1,1227E-05	1,14357E-05	1,85457186
3,468778802	5,2247E-07	5,1940E-07	1,0920E-05	1,08504E-05	0,63477892
3,449193548	5,1567E-07	5,0540E-07	1,0541E-05	1,0323E-05	2,06563149
3,430184332	4,9603E-07	4,9180E-07	9,9179E-06	9,82602E-06	0,926484291
3,414055300	4,8953E-07	4,8020E-07	9,6026E-06	9,4126E-06	1,978283048
3,396774194	4,7470E-07	4,6780E-07	9,1192E-06	8,98137E-06	1,511203057
3,377188940	4,5644E-07	4,5380E-07	8,5588E-06	8,50495E-06	0,628616506
3,363940092	4,4234E-07	4,4430E-07	8,1568E-06	8,18689E-06	0,368855237
3,347811060	4,3007E-07	4,3270E-07	7,7677E-06	7,80945E-06	0,537686707
3,339746544	4,1560E-07	4,2690E-07	7,4277E-06	7,62402E-06	2,643151759
Erro Médio Percentual Absoluto					1,2198

A figura 24 apresenta o gráfico comparativo referente a variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$).

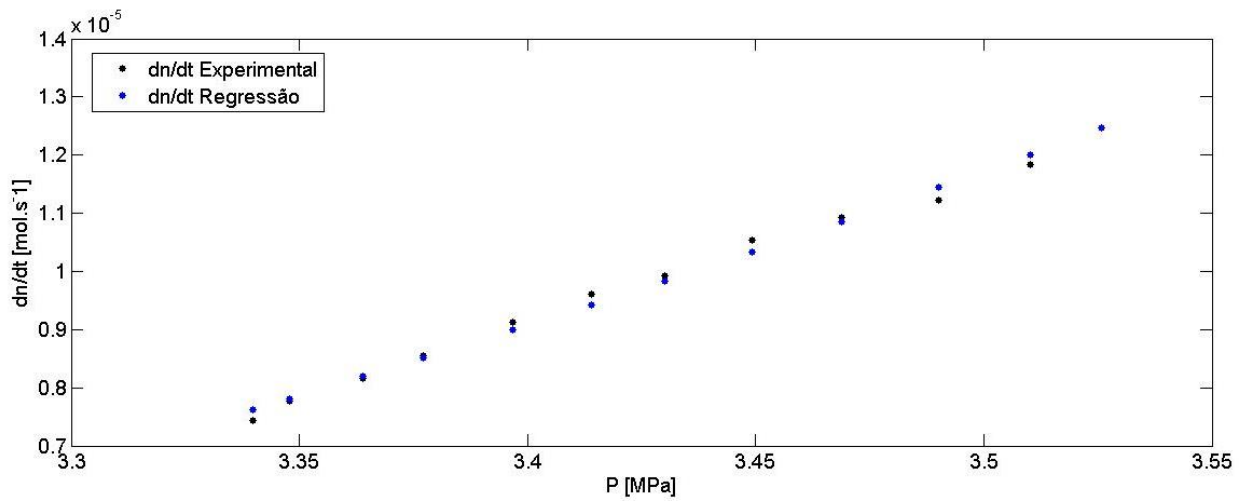


Figura 24: Comparação da variação do consumo molar (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre a quantidade de moles consumidos de formador de hidratos (n), no decorrer do tempo, pode ser observada na tabela 7 e na figura 25.

Tabela 7: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

tempo [s]	n [mol] (literatura)	n [mol] (regressão)
0	0,0000	0,0000
352	0,0044	0,0044
593,2	0,0072	0,0073
916	0,0109	0,0110
1271	0,0147	0,0148
1611	0,0183	0,0183
1956	0,0218	0,0217
2262	0,0247	0,0246
2605	0,0278	0,0277
3015	0,0313	0,0312
3308	0,0337	0,0336
3685	0,0366	0,0365
3882	0,0381	0,0380

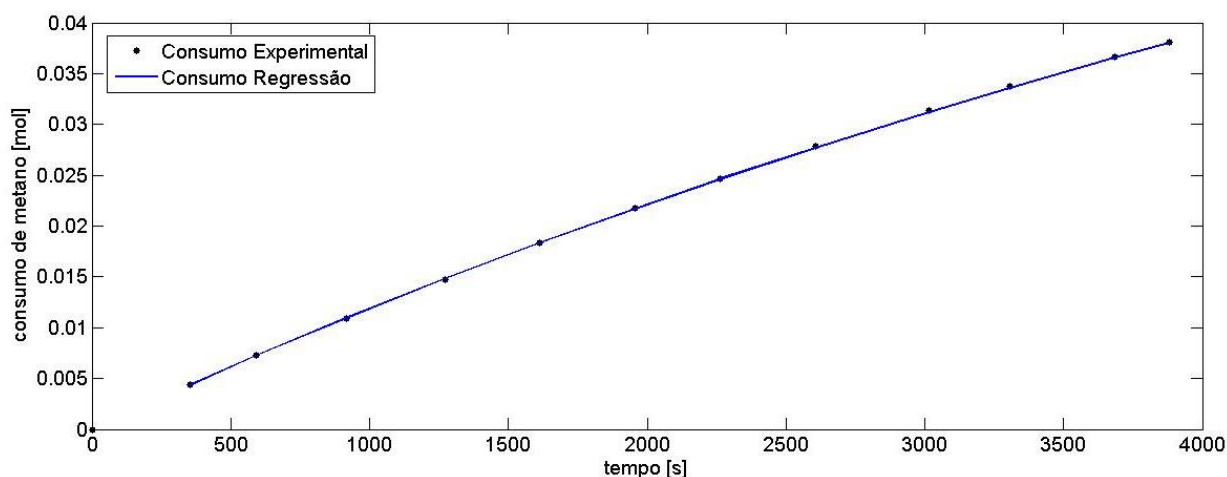


Figura 25: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

5.3 Metano para temperatura 278 K

A segunda condição avaliada, utilizou como temperatura 278 K e pressão inicial de 5,11 MPa. A função para a constante cinética de formação encontrada:

$$K(P)=2,122 \times 10^{-7} \times P - 6,829 \times 10^{-7} \quad (52)$$

Esta equação apresenta um coeficiente de determinação (r^2) = 0,5825. E seu comparativo com os dados experimentais, pode ser ilustrado pelo gráfico da figura 26.

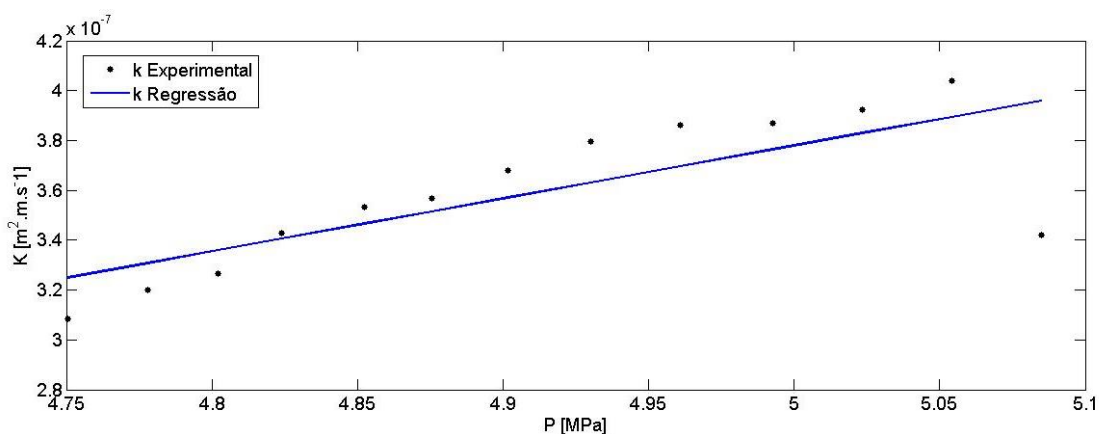


Figura 26: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre os valores da constante cinética de formação (K) e da variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), calculados a partir de dados da literatura e da regressão, bem como o erro médio percentual absoluto (EMPA) para ($\frac{dn}{dt}$), são mostrados na tabela 8, nota – se que o EMPA calculado foi de 3,9526%.

Tabela 8: Comparação entre literatura e cálculo pela regressão, dos parâmetros K, dn/dt e EMPA (Fonte: Autoria própria).

P[Mpa]	K [m ² .m.s ⁻¹] (literatura)	K[m ² .m.s ⁻¹] (regressão)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (literatura)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (regressão)	EMPA [%]
5,0848684211	3,419E-07	3,961E-07	1,04301E-05	1,208E-05	15,8412
5,0541666667	4,040E-07	3,896E-07	1,20632E-05	1,163E-05	3,5739
5,0234649123	3,923E-07	3,831E-07	1,14597E-05	1,119E-05	2,3516
4,9927631579	3,869E-07	3,766E-07	1,10511E-05	1,076E-05	2,6634
4,9609649123	3,861E-07	3,698E-07	1,07701E-05	1,032E-05	4,2097
4,9302631579	3,798E-07	3,633E-07	1,03493E-05	0,990E-05	4,3377
4,9017543860	3,680E-07	3,573E-07	9,80761E-06	0,952E-05	2,9189
4,8754385965	3,566E-07	3,517E-07	9,30636E-06	0,918E-05	1,3807
4,8524122807	3,5320E-07	3,468E-07	9,04687E-06	0,888E-05	1,8179
4,8239035088	3,427E-07	3,407E-07	8,57209E-06	0,852E-05	0,5707
4,8019736842	3,266E-07	3,361E-07	8,01902E-06	0,825E-05	2,9025
4,7778508772	3,199E-07	3,310E-07	7,69257E-06	0,796E-05	3,4528
4,7504385965	3,086E-07	3,251E-07	7,24248E-06	0,763E-05	5,3627
Erro Médio Percentual Absoluto					3,9526

A figura 27 apresenta o gráfico comparativo referente a variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$).

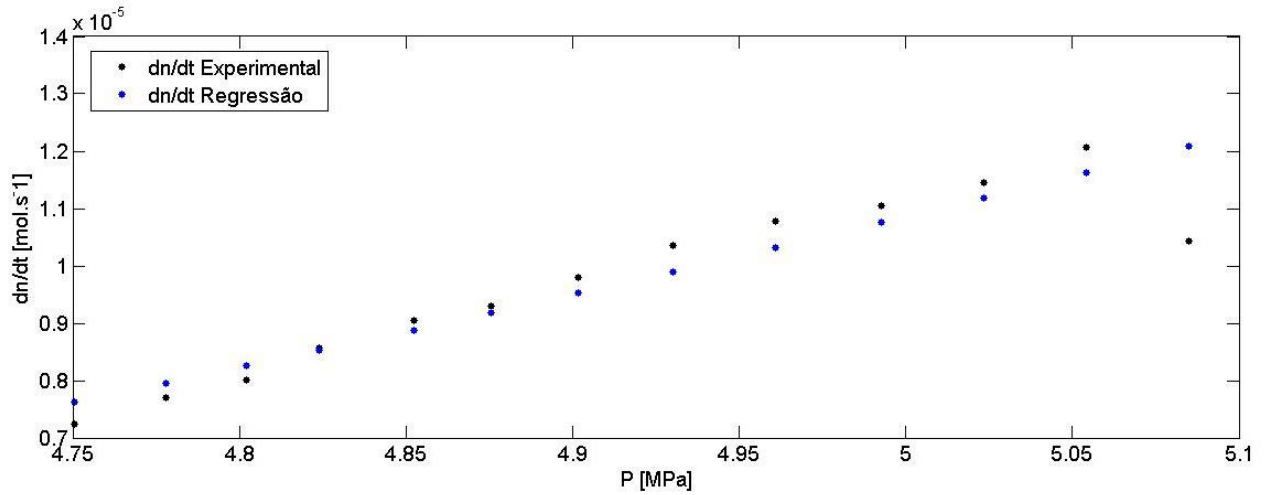


Figura 27: Comparação da variação do consumo molar (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre a quantidade de moles consumidos de formador de hidratos (n), no decorrer do tempo, pode ser observada na tabela 9 e na figura 28.

Tabela 9: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

t [s]	n [mol] (literatura)	n [mol] (regressão)
536,6	0,0056	0,0065
1026	0,0115	0,0122
1532	0,0173	0,0178
2056	0,0231	0,0235
2619	0,0292	0,0293
3186	0,0350	0,0349
3736	0,0404	0,0401
4265	0,0453	0,0450
4747	0,0497	0,0493
5374	0,0551	0,0546
5882	0,0591	0,0588
6471	0,0637	0,0635
7185	0,0688	0,0689

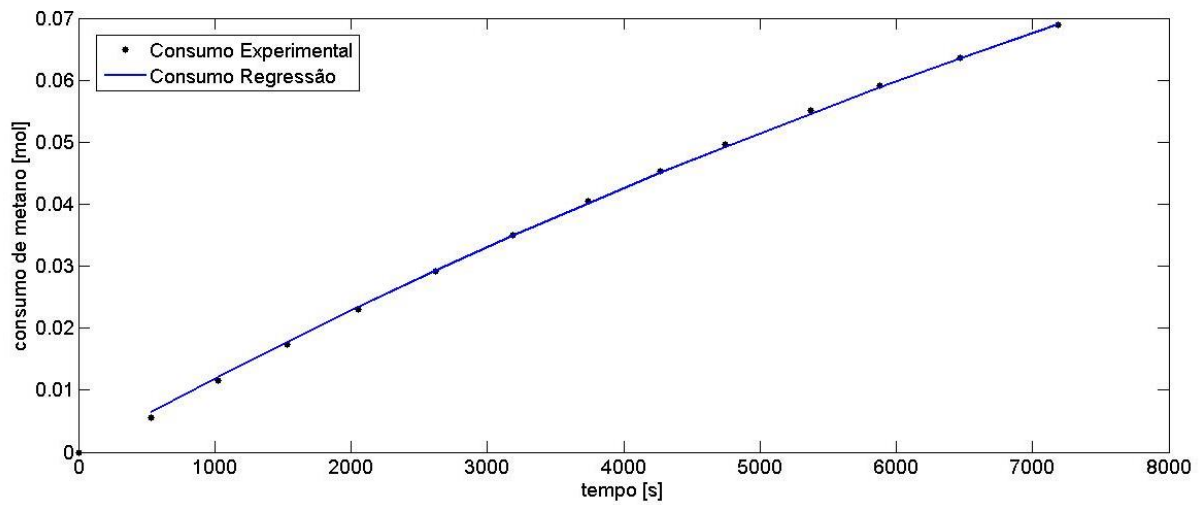


Figura 28: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

5.4 Metano para temperatura 280,4 K

A terceira condição avaliada, utilizou como temperatura 280,4 K e pressão inicial de 7,13 MPa. A função para a constante cinética de formação encontrada:

$$K(P)=1,121 \times 10^{-6} \times P - 7,651 \times 10^{-6} \quad (53)$$

Esta equação apresenta um coeficiente de determinação (r^2) = 0,9179. E seu comparativo com os dados experimentais, pode ser ilustrado pelo gráfico da figura 29.

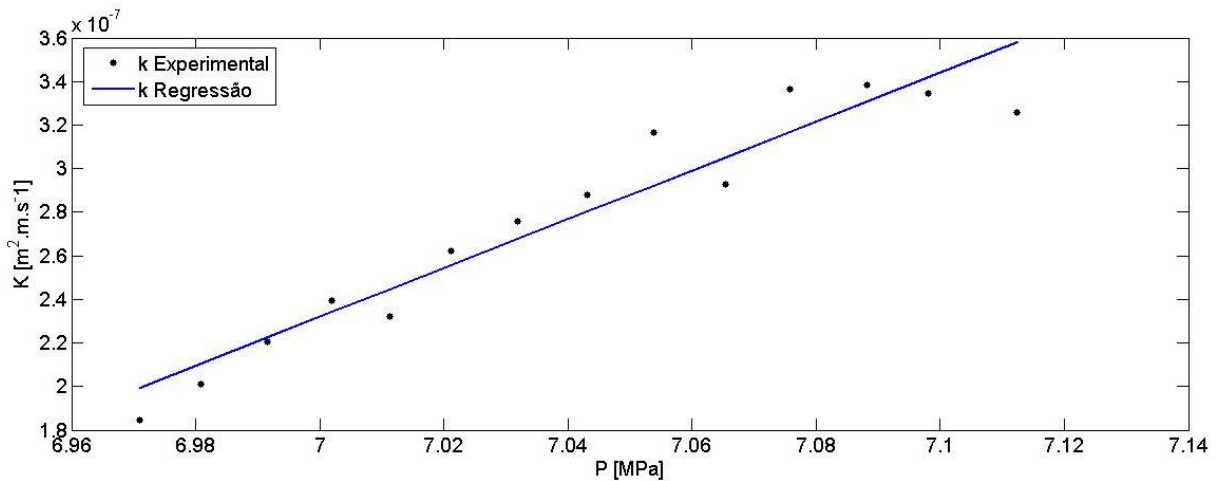


Figura 29: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre os valores da constante cinética de formação (K) e da variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), calculados a partir de dados da literatura e da regressão, bem como o erro médio percentual absoluto (EMPA) para ($\frac{dn}{dt}$), são mostrados na tabela 10, nota – se que o EMPA calculado foi de 4,4278%.

Tabela 10: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

P [Mpa]	K[m ² .m.s ⁻¹] (literatura)	K m ² .m.s ⁻¹ (regressão)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (literatura)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (regressão)	EMPA [%]
7,1124161074	3,257E-07	3,580E-07	1,70478E-05	1,874E-05	9,9073
7,0980984340	3,343E-07	3,420E-07	1,74022E-05	1,780E-05	2,2860
7,0882550336	3,387E-07	3,309E-07	1,75614E-05	1,716E-05	2,2785
7,0757270694	3,366E-07	3,169E-07	1,73736E-05	1,635E-05	5,8657
7,0654362416	2,296E-07	3,054E-07	1,50423E-05	1,570E-05	4,3526
7,0538031320	3,166E-07	2,923E-07	1,62026E-05	1,496E-05	7,6726
7,0430648770	2,880E-07	2,803E-07	1,46801E-05	1,428E-05	2,6989
7,0318791946	2,756E-07	2,677E-07	1,39852E-05	1,359E-05	2,8568
7,0211409396	2,621E-07	2,557E-07	1,32443E-05	1,292E-05	2,4443
7,0112975392	2,322E-07	2,447E-07	1,16903E-05	1,232E-05	5,3470
7,0019015660	2,397E-07	2,341E-07	1,20185E-05	1,174E-05	2,3030
6,9916107383	2,203E-07	2,226E-07	1,10051E-05	1,112E-05	1,0250
6,9808724832	2,009E-07	2,106E-07	9,99268E-06	1,047E-05	4,7965
6,9710290828	1,845E-07	1,995E-07	9,13909E-06	0,0988E-05	8,1547
Erro Médio Percentual Absoluto					4,4278

A figura 30 apresenta o gráfico comparativo referente a variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$).

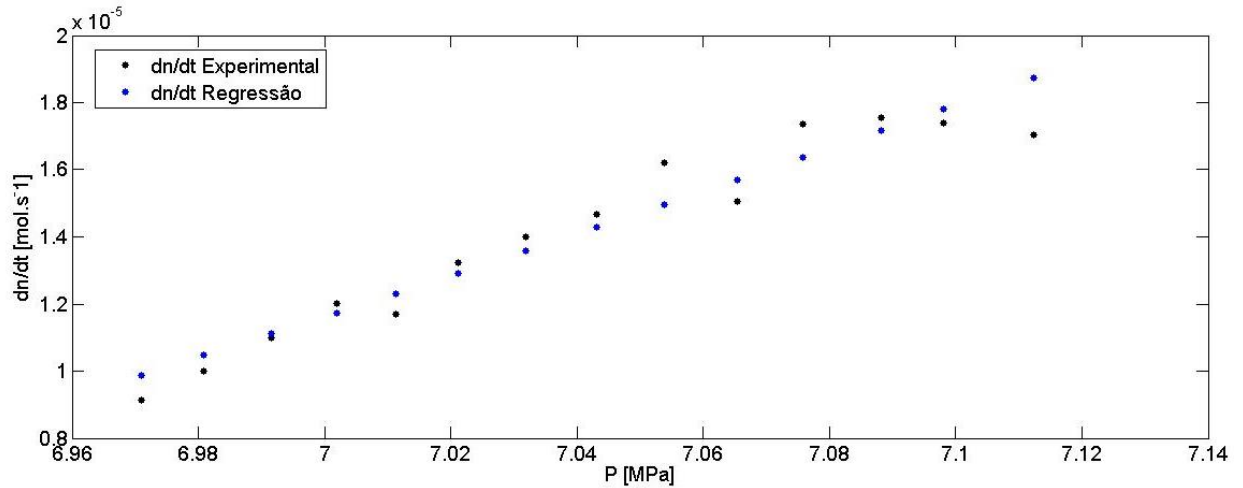


Figura 30: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre a quantidade de moles consumidos de formador de hidratos (n), no decorrer do tempo, pode ser observada na tabela 11 e na figura 31.

Tabela 11: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

t [s]	n [mol] (literatura)	n [mol] (regressão)
191,9	0,0033	0,0036
353,3	0,0061	0,0065
468,4	0,0081	0,0084
620,2	0,0107	0,0109
750	0,0127	0,0130
902,9	0,0152	0,0153
1051	0,0173	0,0174
1212	0,0196	0,0196
1376	0,0218	0,0217
1536	0,0236	0,0236
1697	0,0256	0,0255
1887	0,0277	0,0276
2104	0,0298	0,0299
2324	0,0318	0,0321

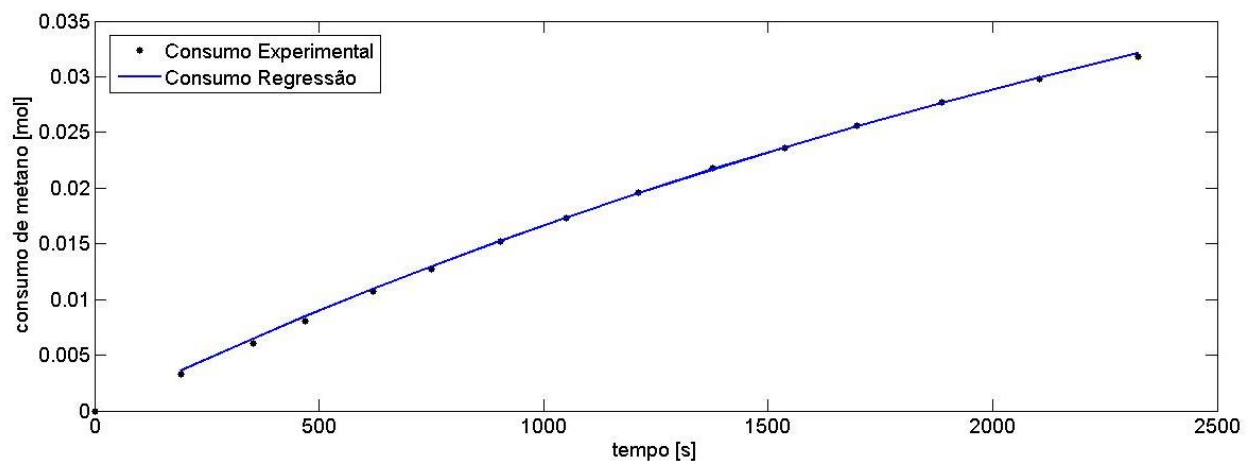


Figura 31: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

5.5 Metano para temperatura 282,8 K

Por fim, o experimento foi configurado a uma temperatura de 282,8 K e pressão inicial de 8,32 MPa. A função para a constante cinética de formação encontrada:

$$K(P)=4,075 \times 10^{-7} \times P - 3,066 \times 10^{-6} \quad (54)$$

Esta equação apresenta um coeficiente de determinação (r^2) = 0,8274. E seu comparativo com os dados experimentais, pode ser ilustrado pelo gráfico da figura 32.

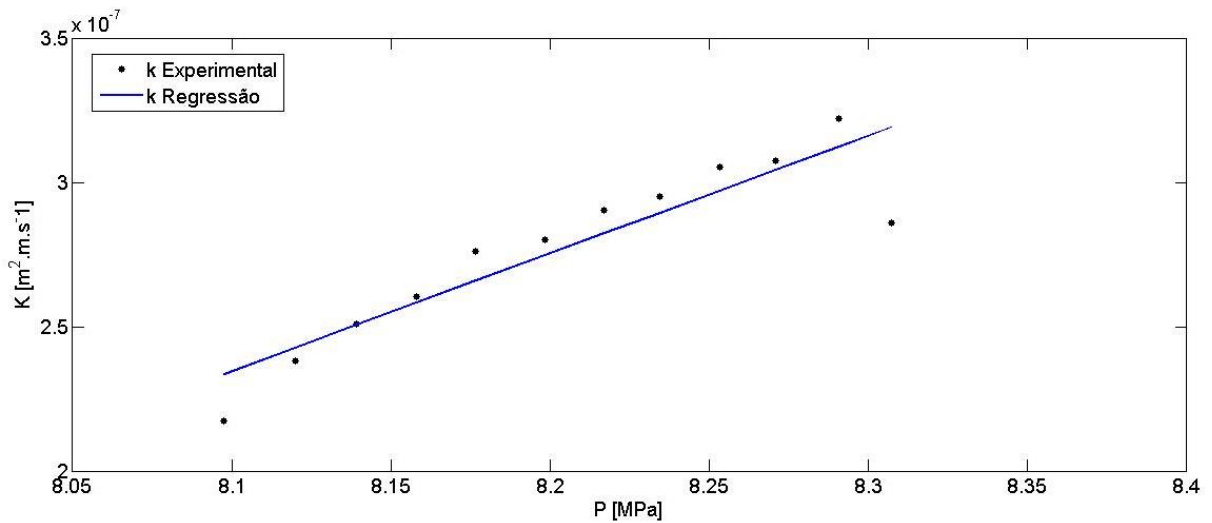


Figura 32: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre os valores da constante cinética de formação (K) e da variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), calculados a partir de dados da literatura e da regressão, bem como o erro médio percentual absoluto (EMPA) para ($\frac{dn}{dt}$), são mostrados na tabela 12, nota – se que o EMPA calculado foi de 3,2270%.

Tabela 12: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

P [Mpa]	K [m ² .m.s ⁻¹] (literatura)	K [m ² .m.s ⁻¹] (regressão)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (literatura)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (regressão)	EMPA [%]
8,3071662764	2,859E-07	3,192E-07	1,51995E-05	1,697E-05	11,6244
8,2907728337	3,222E-07	3,125E-07	1,70287E-05	1,652E-05	3,0124
8,2708665105	3,074E-07	3,044E-07	1,61301E-05	1,597E-05	0,9677
8,2533011077	3,053E-07	2,972E-07	1,59243E-05	1,550E-05	2,6579
8,2345667447	2,951E-07	2,896E-07	1,52885E-05	1,500E-05	1,8760
8,2170023419	2,903E-07	2,824E-07	1,49459E-05	1,454E-05	2,7265
8,1982669789	2,800E-07	2,748E-07	1,43156E-05	1,405E-05	1,8595
8,1766042155	2,761E-07	2,660E-07	1,40063E-05	1,349E-05	3,6818
8,1575688525	2,604E-07	2,583E-07	1,31178E-05	1,301E-05	0,7979
8,1391334895	2,509E-07	2,507E-07	1,25498E-05	1,254E-05	0,0705
8,1198126464	2,383E-07	2,428E-07	1,18327E-05	1,206E-05	1,9176
8,0975644028	2,174E-07	2,338E-07	1,07060E-05	1,151E-05	7,5320
Erro Médio Percentual Absoluto					3,2270

A figura 33 apresenta o gráfico comparativo referente a variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$).

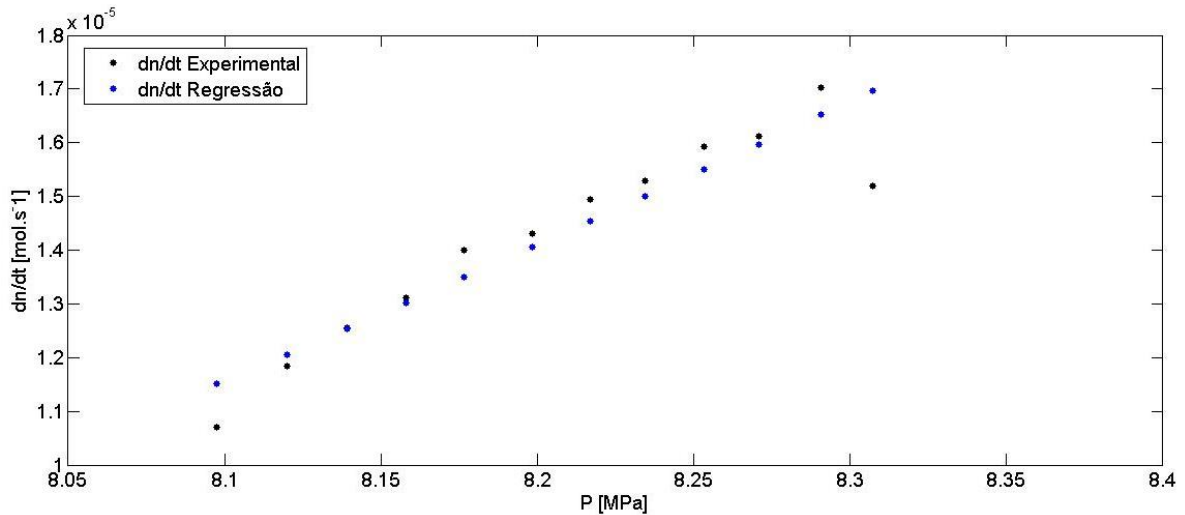


Figura 33: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre a quantidade de moles consumidos de formador de hidratos (n), no decorrer do tempo, pode ser observada na tabela 13 e na figura 34.

Tabela 13: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

t [s]	n [mol] (literatura)	n [mol] (regressão)
187,2	0,0028	0,0032
388,9	0,0063	0,0065
640,3	0,0103	0,0105
868,7	0,0140	0,0141
1120	0,0178	0,0178
1363	0,0214	0,0214
1631	0,0253	0,0251
1954	0,0298	0,0295
2246	0,0336	0,0333
2551	0,0375	0,0371
2883	0,0414	0,0411
3298	0,0458	0,0459

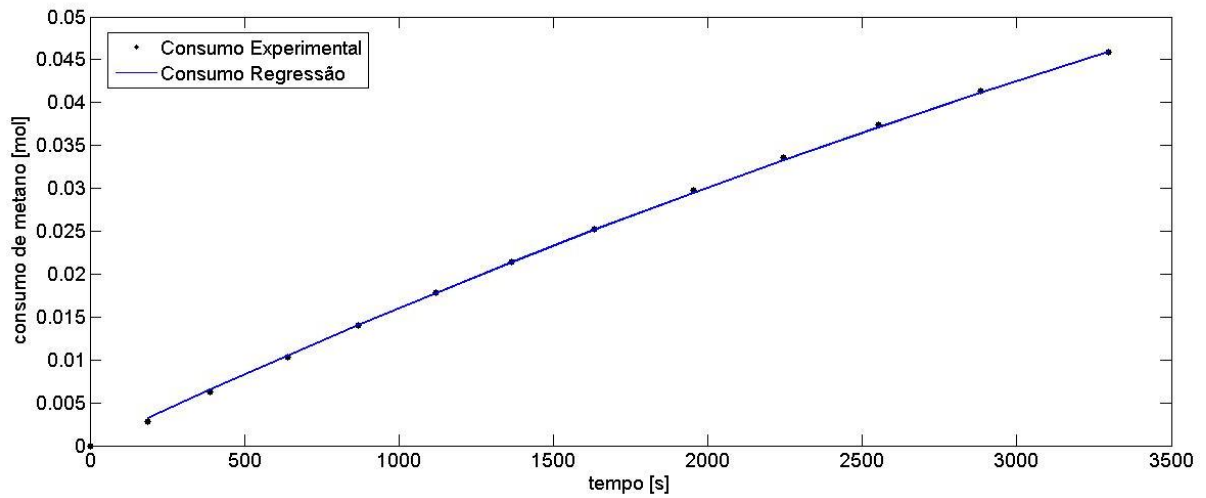


Figura 34: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

5.6 Dióxido de Carbono a 277,15K

O dióxido de carbono, foi avaliado em uma faixa de pressões variando de 2,58 MPa a 1,60 MPa. A função para a constante cinética de formação encontrada foi:

$$K(P)=1,204 \times 10^{-7} \times P - 1,042 \times 10^{-7} \quad (55)$$

Esta equação apresenta um coeficiente de determinação (r^2) = 0,7565. E seu comparativo com os dados experimentais, pode ser ilustrado pelo gráfico da figura 35.

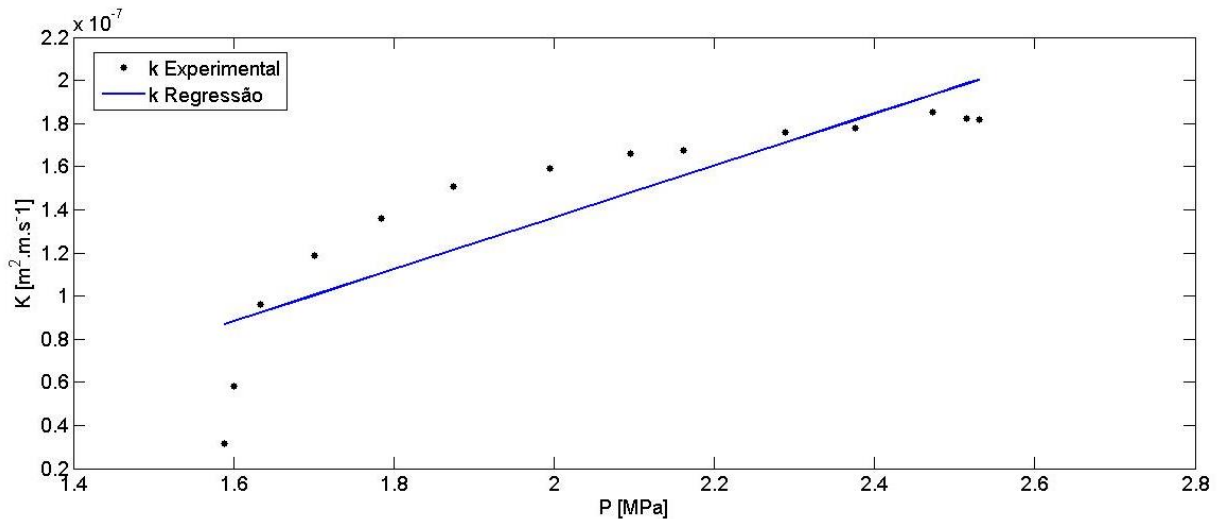


Figura 35: Comparação entre os coeficientes de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre os valores da constante cinética de formação (K) e da variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$), calculados a partir de dados da literatura e da regressão, bem como o erro médio percentual absoluto (EMPA) para ($\frac{dn}{dt}$), são mostrados na tabela 14, nota – se que o EMPA calculado foi de 24,6663%.

Tabela 14: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

P[MPa]	K [m ² .m.s ⁻¹] (literatura)	K [m ² .m.s ⁻¹] (regressão)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (literatura)	dn/dt [mol. s ⁻¹] (regressão)	EMPA [%]
2,515	1,8180E-07	2,0050E-07	1,08357-04	-	10,3174
2,531	1,8178E-07	1,9860E-07	1,2891E-04	1,1950E-04	8,9683
2,472	1,8513E-07	1,9340E-07	1,1110E-04	1,4050E-04	4,4852
2,376	1,7792E-07	1,8190E-07	8,1590E-05	1,1610E-04	2,2216
2,289	1,7603E-07	1,7140E-07	8,3201E-05	8,3400E-05	2,6352
2,162	1,6764E-07	1,5640E-07	7,4437E-05	8,1000E-05	6,8827
2,096	1,6609E-07	1,4820E-07	6,7417E-05	6,9300E-05	10,7978
1,995	1,5903E-07	1,3600E-07	6,6938E-05	6,0100E-05	14,4839
1,875	1,5090E-07	1,2150E-07	5,8887E-05	5,7200E-05	19,4486
1,785	1,3609E-07	1,1070E-07	4,7271E-05	4,7400E-05	18,6468
1,701	1,1872E-07	1,0060E-07	4,7376E-05	3,8500E-05	15,2640
1,634	9,6316E-08	9,2500E-08	2,3217E-05	4,0100E-05	3,9270
1,601	5,8098E-08	8,8600E-08	1,0362E-05	2,2300E-05	52,4321
1,588	3,1656E-08	8,7000E-08	4,2858E-06	1,5800E-05	174,8176
Erro Médio Percentual Absoluto					24,6663

A figura 36 apresenta o gráfico comparativo referente a variação do consumo molar de formador em relação ao tempo ($\frac{dn}{dt}$).

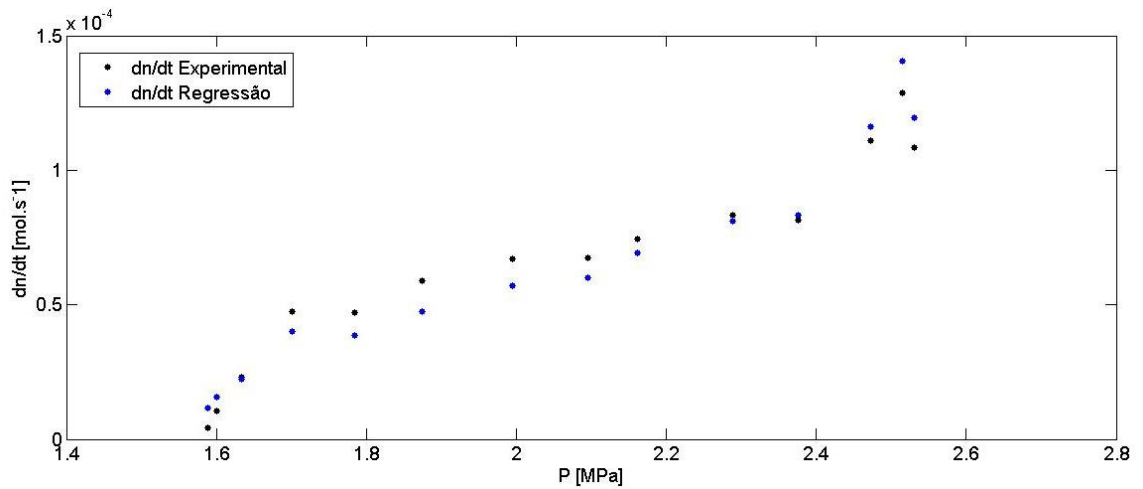


Figura 36: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

A comparação entre a quantidade de moles consumidos de formador de hidratos (n), no decorrer do tempo, pode ser observada na tabela 15 e na figura 37.

Tabela 15: Comparação da quantidade de moles de formador consumidos com o tempo (Fonte: Autoria própria).

t [s]	n [mol] (literatura)	n [mol] (regressão)
71,72131	0,0078	0,0086
92,21311	0,0104	0,0115
153,6885	0,0172	0,0186
338,1148	0,0323	0,0340
502,0492	0,0459	0,0472
768,4426	0,0658	0,0657
922,1311	0,0761	0,0750
1157,787	0,0919	0,0884
1475,41	0,1106	0,1035
1772,541	0,1246	0,1149
2049,18	0,1378	0,1260
2500	0,1482	0,1361
3002,049	0,1534	0,1440
3493,852	0,1555	0,1498

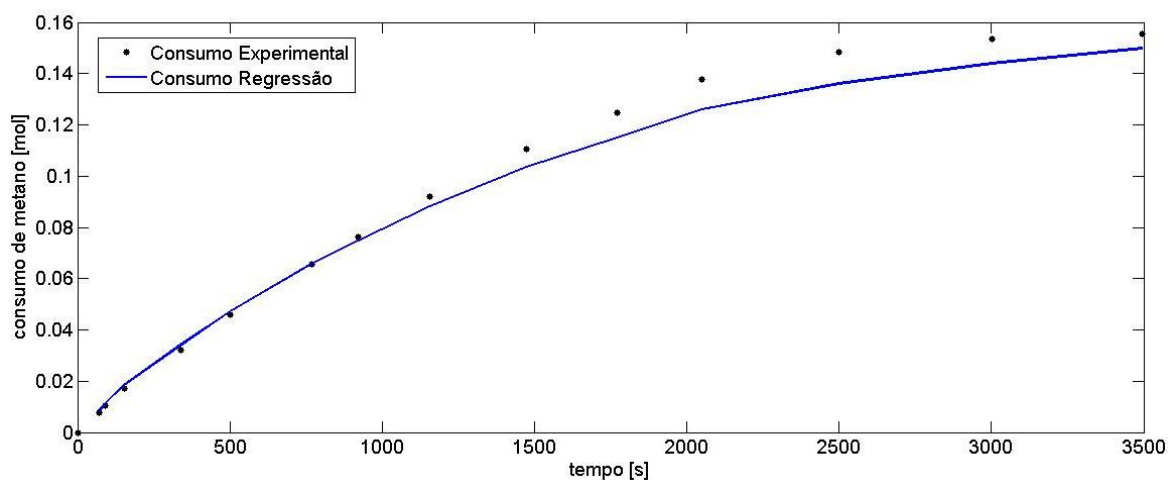


Figura 37: Comparação entre os coeficiente de transferência de massa (Fonte: Autoria própria).

5.7 Comparação da constante cinética (K) entre metano a 278 K e dióxido de carbono a 277,15 K

Com a aplicação das funções estimadas através da regressão, torna-se possível prever, entre os hidratos de metano e dióxido de carbono, a partir da constante cinética, qual apresenta maior velocidade de formação.

Dentre as equações disponíveis para o metano, a comparação foi efetuada utilizando a equação 52, determinada para este formador a temperatura de 278 K por ser o valor de temperatura mais próximo à temperatura de 277,15 para o dióxido de carbono, equação 55. Os valores encontrados para esta comparação podem ser visualizados na tabela 16.

Tabela 16: Comparação da constante cinética (K), calculada pela regressão linear, para hidratos de metano e dióxido de carbono (Fonte: Autoria própria).

P [Mpa]	K [m ² .m.s ⁻¹] (metano)	K [m ² .m.s ⁻¹] (dióxido de carbono)
5,084868421	3,9610E-07	4,7022E-07
5,054166667	3,8960E-07	4,6652E-07
5,023464912	3,8310E-07	4,6283E-07
4,992763158	3,7660E-07	4,5913E-07
4,960964912	3,6980E-07	4,5530E-07
4,930263158	3,6330E-07	4,5160E-07
4,901754386	3,5730E-07	4,4817E-07
4,875438596	3,5170E-07	4,4500E-07
4,852412281	3,4680E-07	4,4223E-07
4,823903509	3,4070E-07	4,3880E-07
4,801973684	3,3610E-07	4,3616E-07
4,777850877	3,3100E-07	4,3325E-07
4,750438596	3,2510E-07	4,2995E-07

A partir da análise da tabela 16, é possível observar que o dióxido de carbono, apresenta maiores valores para a constante cinética (K), portanto pode-se presumir que estes hidratos se formam de maneira mais rápida em relação aos hidratos de metano.

6 CONCLUSÕES

É de grande notoriedade a importância do estudo da cinética de formação de hidratos. Apesar de o tema ser uma constante discussão, sobretudo por estar relacionado à garantia de escoamento em processos de produção de petróleo, observou-se uma certa lacuna de estudos.

Inicialmente, a partir das informações observadas nos artigos relacionados à investigação, pode-se comentar os conceitos teóricos que envolvem a estrutura dos hidratos.

Após a consolidação dos conceitos, a partir de uma regressão linear, foi possível estabelecer um modelo matemático e validá-lo de maneira comparativa utilizando dados experimentais disponíveis na literatura.

O modelo apresenta resultados satisfatórios para o hidrocarboneto avaliado (Metano), tendo em vista que os erros médios percentuais absolutos não passam de 5%, para valores de coeficiente de determinação próximos a 1, exceto para a temperatura de 278K, que apresenta uma queda, mas EMPA se mantém próximo a 4%.

Para o dióxido de Carbono, o erro médio percentual absoluto encontrado é de 24,663%, este erro maior que para o Metano, pode ser recorrente da diferença no procedimento de coleta de dados experimentais, observa-se que, conforme citado por Skovborg e Rasmussen (1993), um desvio na estimativa para as concentrações na fase líquida, implicam em uma variação considerável nos resultados finais fornecidos pela regressão. Assim, podemos considerar que os resultados obtidos foram satisfatórios para o modelo adotado.

Além disso, quando comparados, verifica-se que hidratos de dióxido de carbono apresentam maior valor para constante cinética, em relação aos hidratos de metano, portanto se formam mais rapidamente.

Os maiores desafios deste estudo foram inicialmente a quantidade restrita de referências relacionadas a cinética e em um segundo momento a implementação computacional de forma a atender o objetivo proposto.

Finalizando, pode-se ressaltar a curva de aprendizado dos autores do presente trabalho relativo ao tema investigado. Os autores passaram por diversos conceitos da área de hidratos e garantia de escoamento para deixar um mínimo de contribuição na

otimização de constantes cinéticas para dois gases formadores de hidratos em modelos regidos por transferência de massa.

Para futuros estudos, recomenda-se a avaliação do modelo para outros hidrocarbonetos, bem como para aplicações com misturas de gases. Além disso, o aprimoramento do processo de coleta de dados, visando uma melhoria nas estimativas iniciais e por consequência uma redução no erro médio percentual absoluto. Por fim, existem outros modelos relacionados a cinética de formação de hidratos que podem ser investigados.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Lara M. T. R. **Prevenção de Hidrato com Adição de Inibidores**. Universidade Federal Fluminense. Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, 2015.

BAPTISTA, JOÃO M. M. **Análise da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração de Campos Petrolíferos**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Departamento Acadêmico de Mecânica, 2007.

ENGLEZOS, P. et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v.42, p. 2647-2658, 1987.

ENGLEZOS, P. et al. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. **Chemical Engineering Science**, v.42, p. 2659-2666, 1987.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e Massa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

JAMALUDDIN, A. K. M.; KABIR, C. S. Flow assurance: Managing flow dynamics and production chemistry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.100, p. 106-116, 2012.

KHOSHARAY, Shahin; ROOSTA, Hadi; VARAMINIAN, Farshad. Investigation on the kinetics of methane and carbon dioxide hydrates by using a modified kinetic model. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.26, p. 587-594, 2015.

LONG, J., **Gas Hydrate Formation Mechanism and Its Kinetic Inhibition**, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, 1994.

PEYTAVY, Jean-Louis et. al. Kinetic Hydrate Inhibitors – Sensitivity towards Pressure and Corrosion Inhibitors. **International Petroleum Technology Conference**, 2007.

MOHEBBI, V. et al. Investigation of kinetics of methane hydrate formation during isobaric and isochoric processes in an agitated reactor. **Chemical Engineering Science**, v.76, p. 58-65, 2012.

PALM, William J. **Introdução ao MATLAB para Engenheiros**, 3ª ed, AMGH, 2013.

PINTO, R. L. A, **Estudo Teórico e Experimental das Forças de Resistência do Deslocamento de um Plugue de Gelo em uma Tubulação**, UFRJ/COPPE, 2015.

PROHMANN, Penelope P. Roman. **Estudo Experimental da Formação de Hidratos de Metano**, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase Ambiental e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

RIBEIRO JR, C. P.; LAGE, P. L. C. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. **Chemical Engineering Science**, v.63, p. 2007-2034, 2008.

ROSSI, L. F. S., **Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural**. Universidade Estadual de Campinas. Departamento de Engenharia de Petróleo, 1990.

SKOVBORG, Per; RASMUSSEN, Peter. A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v.48, p. 1131-1143, 1993.

SLOAN, Dendy. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, 2nd ed., Marcel Dekker, 1998.

SLOAN, Dendy et al. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. Elsevier Inc, 2011.

TJAHJONO, Martin; GARLAND, Marc. **A new modified parachor model for predicting surface compositions of binary liquid mixtures. On the importance of surface volume representation**. Journal of Colloid and Interface Science, v.345, p. 528-537, 2010.

UENO, Hiroki et al. **Crystal growth of clathrate hydrates formed with methane + carbon dioxide mixes gas at the gas/liquid interface and in liquid water**. New Journal of Chemistry, v.39, p. 8254-8262, 2015.