

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

LUIZ FERNANDO SANTOS DE VASCONCELOS

EQUILÍBRIO DE FASES EXPERIMENTAL DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE
CARBONO E METANO NA PRESENÇA DE ISOPROPANOL E CLORETO DE
SÓDIO

CURITIBA

2021

LUIZ FERNANDO SANTOS DE VASCONCELOS

**EQUILÍBRIO DE FASES EXPERIMENTAL DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE
CARBONO E METANO NA PRESENÇA DE ISOPROPANOL E CLORETO DE
SÓDIO**

**Experimental phase equilibria of carbon dioxide and methane hydrates
in the presence of isopropanol and sodium chloride**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia Térmica.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Alves Marcelino Neto

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

CURITIBA

2021



Esta licença permite que outros façam download dos trabalhos e os compartilhem desde que atribuam crédito aos autores, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



LUIZ FERNANDO SANTOS DE VASCONCELOS

**EQUILÍBRIO DE FASES EXPERIMENTAL DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO E METANO NA
PRESENÇA DE ISOPROPANOL E CLORETO DE SÓDIO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Engenharia Térmica.

Data de aprovação: 28 de Maio de 2021

Prof Moises Alves Marcelino Neto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Paulo Henrique Dias Dos Santos, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Pedro De Alcantara Pessoa Filho, Doutorado - Universidade de São Paulo (Usp)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/05/2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por abençoar todo o caminho que foi e que, ainda, será trilhado.

Aos meus pais, Luiz Gonzaga e Maria Rejane, a quem devo todas as minhas conquistas, devido ao amor eterno, carinho, força, garra, incentivo, educação e dedicação. À minha irmã, Janielly e ao meu cunhado Bruno que me acompanharam, e me aconselharam em todas várias etapas da minha trajetória e me apoiaram nos momentos difíceis e de superação. A meus avós que me olham lá do alto, meus anjos da guarda.

Ao meu orientador, Moisés, pelo compartilhamento de suas experiências, pelo constante incentivo e por confiar na minha capacidade e me permitir a realização deste trabalho, além de todo apoio moral e fraterno ao longo dessa jornada. Ao meu Coorientador Rigoberto, pelo apoio, incentivo, garra e presença constante ao longo deste trabalho.

Ao professor Paulo Henrique, pelo conhecimento transmitido, pelo suporte durante todo tempo, pelos ensinamentos técnicos e pelo engrandecimento pessoal e de fé.

Aos técnicos e engenheiros, Gabriel Torelli, Felipe Zynk, Reinaldo, Alex, Celina Kakitani, dentre os demais, pelo suporte. Aos alunos de Iniciação Científica, em especial ao Kalwey e Giovanni, por todo suporte e companheirismo.

Aos amigos, colegas e professores do NUEM - Núcleo de Escoamentos Multifásicos, pelo companheirismo e auxílio nos problemas encontrados, em especial ao Afonso Jr. (Ganso, meu mano), Celina, Erich, Higor, Edgar, Hedilberto, Pedro, Thiago M, Tiago D., Thiago S., Thales, Stel, José, Carina, Daniel, Ernesto, Gino, Jhoan, Fernando, Aluísio, Luiz L., Luiz B., dentre os demais que guardo em meu coração. Aos meus amigos, de outras instituições e da vida, por toda a amizade, companheirismos, compreensão e pelos momentos de lazer que vivemos juntos, tais como o Paulo, Felipe, Ronaldo, Milana, Camila, Roque, Angel, Yamid, Luiz, Olívio, João, Thomas, Joel, Geymerson, Thiago, Raiff e André.

A UTFPR, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) e ao Núcleo de Escoamentos Multifásicos (NUEM), pela disponibilização do espaço e profissionais de qualidade que permitiram realizar este projeto.

À PETROBRAS pelo incentivo à pesquisa e apoio financeiro destinado ao projeto. À Agência Nacional do Petróleo – ANP – à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos para o Setor Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP/MCT – (PRH21/UTFPR) por terem incentivado e apoiado a realização desta pesquisa.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

SANTOS DE VASCONCELOS, Luiz Fernando. **EQUILÍBRIO DE FASES EXPERIMENTAL DE HIDRATOS DE DIÓXIDO DE CARBONO E METANO NA PRESENÇA DE ISOPROPANOL E CLORETO DE SÓDIO**. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Em certas condições termodinâmicas, as moléculas de água podem se combinar com moléculas de baixo peso molecular para formar estruturas cristalinas conhecidas como hidratos. O bloqueio de tubulações devido à formação de hidratos é uma grande preocupação na garantia de escoamento, que pode causar danos e impedir a operação de produção nas indústrias de petróleo e gás. Inibidores termodinâmicos (como MEG, NaCl e isopropanol) atuam alterando a atividade da água, modificando o equilíbrio de fases, na intenção de atingir uma condição operacional segura. Na literatura, o isopropanol é dito como um inibidor termodinâmico para hidratos de dióxido de carbono, apesar disso, alguns relatos o apontam como promotor de hidratos quando submetido a sistemas com gases de ajuda, como o metano ou propano. A água das linhas de produção é naturalmente inibida pela presença de sais, como o NaCl. A precisão dos modelos e *softwares* de previsão de formação de hidratos (como MultiflashTM, PVTsimTM, CSMGemTM e o NUEMhyd) dependem de dados experimentais para otimização de parâmetros. No presente trabalho, dados experimentais para equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono e metano inibidos foram obtidos para pressões entre 20 e 260 bar, sob concentrações variando de 1 a 25%, em massa, de isopropanol e concentrações de 5 e 10%, em massa, de NaCl, em uma célula de pressão, utilizando o método isocórico de caracterização experimental. Sistemas inibidos com misturas de isopropanol e NaCl também foram avaliados experimentalmente. Um modelo termodinâmico, desenvolvido anteriormente, foi aplicado e validado com as condições de equilíbrio de hidrato obtidas. Esse modelo utiliza a equação de estado *Cubic Plus Association* (CPA) para as fases fluidas e uma abordagem estatística, baseada na teoria de van der Waals-Platteeuw, para a fase hidratada. Os dados experimentais obtidos foram utilizados para realizar otimizações de parâmetros de interações binárias, assim como parâmetros de kihara, dada a escassez de dados na literatura. Concluiu-se que o isopropanol foi caracterizado como inibidor de hidratos de CO₂ e promotor de hidratos de CH₄, colaborando na transição estrutural do tipo sI para o tipo sII.

Palavras-chave: hidratos, dióxido de carbono, metano, NaCl, isopropanol, ponto quádruplo superior.

ABSTRACT

SANTOS DE VASCONCELOS, Luiz Fernando. **EXPERIMENTAL PHASE EQUILIBRIA OF CARBON DIOXIDE AND METHANE HYDRATES IN THE PRESENCE OF ISOPROPANOL AND SODIUM CHLORIDE**. 115 sheets. Dissertation (Master's Degree in Mechanical Engineering and Materials) – Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2021.

Under certain thermodynamic conditions, water molecules can combine with low molecular weight molecules to form crystalline structures known as hydrates. Blocking pipes due to the formation of hydrates is a major concern in ensuring flow, which can cause damage and prevent normal operation in the oil and gas industries. Thermodynamic inhibitors (such as MEG, NaCl and isopropanol) act by altering water activity, modifying the phase balance in order to achieve a safe operating condition. In oil exploration and production, isopropanol is a by-product often used during stimulation and to improve workover operating conditions. In the open literature isopropanol is said to be a thermodynamic inhibitor for some hydrated systems, however some reports point it as a hydrate promoter when it is on systems where a help gas such as methane or propane exist. The water from production lines is naturally inhibited by the presence of salts, such as NaCl. The accuracy of prediction *software* products and models (such as MultiflashTM, PVTsimTM and CSMGemTM) rely on experimental data for parameter optimization. In the present work, new experimental data for the equilibrium phase of inhibited carbon dioxide and methane hydrates were obtained for pressures between 20 and 260 bar, under concentrations ranging from 1 to 25%, in mass, of isopropanol and concentrations of 5 and 10%, in mass, of NaCl, in a high-pressure cell, using the isochoric method of experimental characterization. Systems with pure water and aqueous isopropanol and NaCl solutions also were evaluated experimentally. A thermodynamic model, previously developed, was applied and validated with the hydrate equilibrium conditions. This model uses the Cubic Plus Association (CPA) equation of state for the fluid phases and a statistical approach, based on the van der Waals-Platteeuw Theory, for the hydrated phase. The experimental data were obtained to optimize parameters of binary interactions, as well as kihara parameters, given the scarcity of data in the literature. Isopropanol was characterized as an inhibitor of CO₂ hydrates and a promoter of CH₄ hydrates, collaborating in the structural transition from the sI type to the sII type.

Keywords: hydrates, carbon dioxide, methane, NaCl, isopropanol, upper quadruple point.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação da formação das estruturas de hidrato a nível molecular.....	16
Figura 1.2 – Ilustração de um <i>plug</i> de hidrato em uma tubulação.....	17
Figura 1.3 – Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio	18
Figura 1.4 – Representação das linhas (umbilicais) de transporte de químicos (<i>off-Shore</i>)	19
Figura 2.1 - Diagrama de fase para alguns hidrocarbonetos simples que podem formar hidratos. Q1: ponto quádruplo inferior; Q2: ponto quádruplo superior	23
Figura 2.2 – Comportamento experimental do equilíbrio de fases de hidratos de gás via metodologia isocórica.....	27
Figura 2.3 – Região de formação adicional de hidratos durante o aquecimento.....	28
Figura 2.4 – Estruturas cristalinas dos hidratos dos respectivos gases.....	29
Figura 2.5 – Comparação da eficácia dos inibidores termodinâmicos para um sistema de hidratos de gás natural	31
Figura 2.6 – Atuação do Inibidor termodinâmico em um sistema hidratado.	32
Figura 2.7 – Dados Experimentais de equilíbrio de hidratos de CO ₂ em sistemas não inibidos	35
Figura 2.8 – Dados Experimentais de equilíbrio de hidratos de CH ₄ em sistemas não inibidos	36
Figura 2.9 – Dados experimentais de equilíbrio fases de hidratos de CO ₂ em sistemas inibidos por isopropanol, concentrações de 1 a 15% em massa.....	38
Figura 2.10 – Dados Experimentais de equilíbrio fases de hidratos de CO ₂	39
Figura 2.11 – Dados experimentais do equilíbrio fases de hidratos de CO ₂ em sistemas inibidos por isopropanol.....	40
Figura 2.12 – Dados para concentrações fixas de 10% em massa do isopropanol como promotor de hidratos em sistemas água + metano	44
Figura 3.1 – Representação esquemática da bancada experimental: Cilindro de gás (1), bomba seringa (2), conjunto de válvulas (3) , bomba de vácuo (4), banho de recirculação termostático (5), trocador de calor da célula (6), célula de equilíbrio (7) e computador (8).	50
Figura 3.2 – Célula de equilíbrio – Configuração de visualização (1) Conexões de pressão e carga, (2) medição de temperatura, (3) janela de safira, (4) plugue frontal, (5) janela de iluminação e (6) plugue traseiro	51
Figura 3.3 - Célula de equilíbrio em configuração de alta pressão. (1) conexões de pressão e carregamento; (2) medição de temperatura; (3) tampões	51
Figura 3.4 –Bancada Experimental	52
Figura 3.5- Diagrama pressão versus temperatura de formação de hidrato de metano.....	54
Figura 3.6- Fluxograma do Procedimento Experimental	55
Figura 3.7- Diagrama de fases de hidratos de dióxido de carbono.....	56
Figura 3.8- Disposição das fases. (a) CO ₂ , (b) CH ₄	58
Figura 3.9- Diagrama de fases de um experimento de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono. Condições iniciais: 150 bar e 25°C. Ponto de Equilíbrio: 145 bar e 16,4°C	59
Figura 3.10- Esquemas de associação para água e álcool	67
Figura 3.11- Algoritmo de cálculo	77
Figura 4.1- Diagrama de fases de hidratos de dióxido de carbono.....	82
Figura 4.2- Diagrama de fases de hidratos de metano.....	83

Figura 4.3- Diagrama de fases de hidratos de CO ₂ em comparação com os dados dos <i>softwares</i> comerciais e dados experimentais não inibidos do presente trabalho	84
Figura 4.4- Diagrama de fases de hidratos de CH ₄ comparados com os dados dos <i>softwares</i> comerciais e dados experimentais não inibidos do presente trabalho	85
Figura 4.5- Diagrama de fases de hidratos de CH ₄ (a) e CO ₂ (b) não inibidos do presente trabalho comparados com os dados NUEMhyd, <i>software</i> desenvolvido por Sirino <i>et al.</i> , 2018.....	85
Figura 4.6- Resultados dos dados de equilíbrio de fases de hidratos de CO ₂ – Isopropanol - H ₂ O.	87
Figura 4.7- Resultados dos dados de equilíbrio de fases de hidratos de CH ₄ – Isopropanol - H ₂ O	89
Figura 4.8 - Equilíbrio de hidratos de CO ₂ – 2-PrOH- NaCl - H ₂ O: ■ = Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019) ; ● = Presente Trabalho sistema não inibido ; ▼ = mistura de inibidores	91
Figura 4.9 - Equilíbrio de hidratos de CH ₄ – 2-PrOH- NaCl - H ₂ O: ■ = Kakitani (2014) ; ● = Presente Trabalho sistema não inibido ; ▼ = mistura de inibidores	93
Figura 4.10 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho.....	95
Figura 4.11 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho.....	96
Figura 4.12 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas hidratos CO ₂ na presença de NaCl e para a mistura isopropanol-NaCl : : ● = Presente trabalho – Sistema não inibido; ●(azul e verde) = Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019) ; ▼ = mistura de inibidores	97
Figura 4.13 – Comparação entre modelos e os dados experimentais, deste trabalho,.....	99
Figura 4.14 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho.....	100
Figura 4.15 – Destaque da região de inversão de comportamento	101
Figura 4.16 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas hidratos CH ₄ na presença de NaCl e para a mistura Isopropanol-NaCl: : ● = Presente trabalho – Sistema não inibido; ●(azul e verde) = Kakitani (2014) ; ▼ = mistura de inibidores	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estudos relevantes desenvolvidos sobre hidratos de CO ₂ e CH ₄ : métodos e variações de (P, T).....	34
Tabela 2.2 – Resumo dos estudos onde o isopropanol se comporta um promotor de hidratos de metano	44
Tabela 2.3 – Resumo dos trabalhos onde o isopropanol foi caracterizado em sistemas de hidratos de CH ₄ e CO ₂	46
Tabela 3.1 – Materiais utilizados nos experimentos	53
Tabela 3.2 – Grade de testes para hidratos de CO ₂	60
Tabela 3.3 – Grade de testes para hidratos de CH ₄	60
Tabela 3.4 – Tabela de parâmetros da equação SRK	63
Tabela 3.5 – Constantes referentes ao NaCl para o cálculo do coeficiente de interação com a água.....	71
Tabela 3.6 – Constantes referentes ao NaCl para o cálculo do coeficiente de interação com os gases	71
Tabela 3.7 – Parâmetros no estado de referência entre o hidrato vazio e a água líquida	75
Tabela 3.8 – Parâmetros de interação binária otimizados pela CPA.....	78
Tabela 3.9 – Parâmetros de Kihara otimizados	79
Tabela 4.1 – Dados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas de água pura	81
Tabela 4.2 – Dados de equilíbrio de hidratos de metano em sistemas de água pura.....	82
Tabela 4.3 – Dados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença do isopropanol	87
Tabela 4.4 – Dados de equilíbrio de hidratos de metano na presença do isopropanol.....	90
Tabela 4.5 – Dados de equilíbrio de hidratos de CO ₂ na mistura NaCl – Isopropanol	92
Tabela 4.6 – Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ na mistura NaCl - Isopropanol.....	94
Tabela 4.7 – Resumo desvios médios absolutos do NUEMhyd e do Multiflash em unidades de pressão	103
Tabela 4.8 – Resumo desvios médios absolutos do NUEMhyd e do Multiflash em unidades de pressão calculada para os dados de hidratos de CO ₂ , abaixo do ponto quádruplo superior...	104
Tabela 4.9 – Resumo desvios médios absolutos do NUEMhyd e do Multiflash em unidades de pressão calculada para os dados de hidratos de CH ₄	104
Tabela A.1 – Resumo da incerteza de medição do transdutor de pressão	114

LISTA DE SIGLAS

CPA	Cubic-Plus Association
CSM	Colorado School Of Mines
CSMGem	<i>Software Comercial</i>
DMA	Desvio médio absoluto
DEG	Dietilenoglicol
EdE	Equação de estado
MEG	Monoetilenoglicol
Multiflash	<i>Software Comercial</i>
NRTL	Non-Random Two-Liquid model
NUEM	Núcleo de Escoamentos Multifásicos
PR EDE	Peng Robinson equação de estado
PVTsim	<i>Software Comercial</i>
PXDR	<i>Powder diffraction</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RSD	Desvio Relativo Padrão
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TEG	Trietilenoglicol
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Romanas

	Descrição	Unidade
L_w	Água Líquida	[-]
a	Atividade	[-]
C_p	Calor específico molar	J/mol K
h_{is}	Coefficiente de interação entre o sal dissolvido e o composto não eletrolítico	[-]
k	Constante de Boltzmann [$\approx 1,38065E - 23$]	J/K
k	Constante de equilíbrio entre as fases	[-]
K_{vsi}	Constante de equilíbrio sólido - vapor	[-]
C_{ik}	Constante de Langmuir	[Pa ⁻¹]
n	Constante dielétrica	[F/m]
R	Constante universal dos gases	[J/mol K]
b	Covolume da SRK	m ³ /mol ⁻¹
d	Densidade	[kg/m ³]
G	Energia livre de Gibbs	[J]
$w_{ik}(r)$	Energia potencial de interação entre a molécula de gás i e a camada formada pelas moléculas de água na cavidade k	[J]
h	Entalpia molar	[J/mol s]
s	Entropia molar	[J/mol K]
sI	Estrutura do hidrato Tipo 1	[-]
sII	Estrutura do hidrato Tipo 2	[-]
sH	Estrutura do Tipo H	[-]
V	Fase Vapor	[-]
Z	Fator de Compressibilidade	[-]
x	Fração molar na fase líquida	[-]
x_s	Fração molar na fase sólida	[-]
y	Fração molar na fase vapor	[-]
f	Fugacidade	[Pa]
g	Função de distribuição radial	[-]
I	Gelo	[-]
N	Grau de uma função homogênea	[-]
H	Hidratos	[-]
M	Massa molar	[kg/kmol]
v_k	Número de gaiolas do tipo k por molécula de água	[-]
z	Número de moléculas de água por célula unitária	[-]
n	Número de moles	mols
m_1	Parâmetro da SRK	[-]
$a(t)$	Parâmetro de energia atrativa da SRK	[Pa m ⁶ /mol ²]
A	Parâmetro para a forma cúbica em Z da SRK	[-]

B	Parâmetro para a forma cúbica em Z da SRK	[-]
Q_1	Ponto quádruplo inferior	[-]
Q_2	Ponto quádruplo superior	[-]
r	Posição radial	$[1 \times 10^{-10}$ m]
I	Potencial Iônico	[kJ/kmol]
P	Pressão	[MPa]
Y	Probabilidade de oclusão	[-]
R	Raio da cavidade da equação (2.10)	$[1 \times 10^{-10}$ m]
a	Raio da molécula de gás	$[1 \times 10^{-10}$ m]
r	Raio do núcleo do hidrato	[m]
R_k	Raio médio da cavidade k	[m]
T	Temperatura	[K]
T_C	Temperatura Crítica	[K]
t	Tempo	[s]
C	Variável intensiva termodinâmica genérica	[-]
v	Volume molar	[m ³ /kmol]

Letras Gregas

β	Constante que depende da estrutura do hidrato	[-]
γ	Coefficiente de atividade	[-]
\varnothing	Coefficiente de fugacidade	[-]
δ	Coefficiente para o potencial da célula	[-]
ρ	Densidade molar	kmol/m ³
σ	Diâmetro de colisão molecular	$[1 \times 10^{-10}$ m]
$\varepsilon^{A_i B_j}$	Energia de associação	[Pa m ³ /mol]
ω	Fator acêntrico	[-]
z	Fator de compressibilidade	[-]
Γ	Função dependente da temperatura na equação 3.8	[J/mol]
\varnothing	Função potencial	[J]
μ	Potencial Químico	[J/mol]
ε	Profundidade do poço na função potencial intermolecular	[-]
$\beta^{A_i B_j}$	Volume de associação	[-]

Subscritos e sobrescritos

W	Água
k	Cavidade do tipo k
i, j, l	Componente
1,2	Componente

<i>i</i>	Componente <i>i</i>
<i>d</i>	Dissociação
<i>o</i>	Estado de referência
H	Fase hidrato
<i>L</i>	Fase líquida
β	Fase metaestável
<i>V</i>	Fase vapor
α	Fase α
<i>HC</i>	Hidrocarboneto
<i>I</i>	Inibido
<i>0</i>	Inicial
m	Mistura
A	Sítio associativo A
B	Sítio associativo B

Formulas Químicas

THI 178D	Agente cinético
H_2O	Água
NaCl	Cloreto de Sódio
CO_2	Dióxido de Carbono
C_2H_6	Etano
<i>2-PrOH</i>	Isopropanol
CH_4	Metano
C_3H_8	Propano
H_2S	Sulfeto de Hidrogênio

Sumário

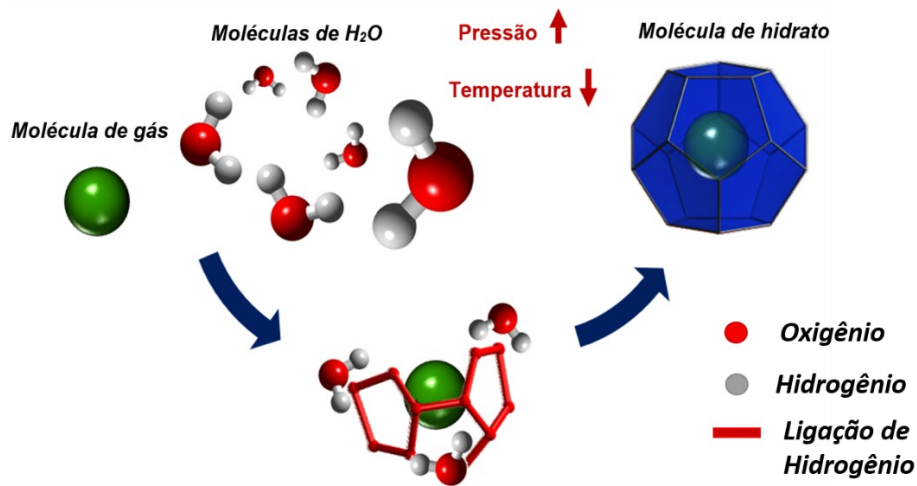
1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1.	Objetivos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1.	Fundamentação teórica: Primeiros estudos.....	21
2.2.	Primeiros métodos para detecção de hidratos.....	22
2.2.1.	Métodos de detecção experimental.....	24
2.2.2.	Estruturas dos hidratos.....	28
2.2.3.	Inibidores Termodinâmicos.....	29
2.3.	Hidratos de CO ₂ e CH ₄ : uma visão geral.....	32
2.4.	Hidratos de gás em sistemas com isopropanol: promotor ou inibidor termodinâmico 36	
2.4.1.	Hidratos de dióxido de carbono e o isopropanol como inibidor termodinâmico	37
2.4.2.	Hidratos de metano e o isopropanol como promotor termodinâmico.....	40
2.5.	Comentários Finais.....	48
3	METODOLOGIA.....	49
3.1.	Metodologia Experimental.....	49
3.1.1.	Célula de equilíbrio: detalhes e configurações de uso.....	50
3.1.2.	Equipamentos auxiliares e suas funções.....	52
3.1.3.	Materiais / Insumos.....	53
3.2.	Procedimento experimental isocórico.....	53
3.2.1.	Procedimento experimental.....	55
3.2.2.	Comportamento típico de um procedimento experimental isocórico: procedimento, formação e dissociação de hidratos.....	57
3.2.3.	Grade de testes.....	59
3.3.	Modelagem Termodinâmica.....	61
3.3.1.	Modelo de equilíbrio de fases.....	61
3.3.2.	Equações de Estado.....	62
	• SOAVE-REDLICH-KWONG.....	62
	• CUBIC-PLUS-ASSOCIATION.....	65
	• Modelagem de Soluções Eletrolíticas.....	70
	• Teoria de van der Waals e Platteuw.....	72
	• Potencial químico da água.....	74
3.3.3.	Algoritmo do modelo termodinâmico e parâmetros otimizados.....	75

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
4.1.	Validação da metodologia experimental e dados dos sistemas não inibidos.....	80
4.1.1.	Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono não inibidos	80
4.1.2.	Equilíbrio de fases de hidratos de metano (L _w -H-V)	82
4.1.3.	Validação e comparação com <i>softwares</i> comerciais	84
4.2.	Equilíbrio de fases de hidratos de CO ₂ e CH ₄ na presença de inibidores termodinâmicos.....	86
4.2.1.	Hidratos de dióxido de carbono na presença do isopropanol	86
4.2.2.	Hidratos de metano na presença do isopropanol	88
4.3.	Equilíbrio de fases de hidratos de CO ₂ e CH ₄ : mistura de inibidores	90
4.3.1.	Hidratos de dióxido de carbono em mistura de inibidores: NaCl e isopropanol	90
4.3.2.	Hidratos de metano em mistura de inibidores: NaCl e isopropanol	92
4.4.	Dados experimentais e comparação com modelos e <i>softwares</i> comerciais.....	94
4.4.1.	Simulações de equilíbrio de hidratos de CO ₂	94
4.4.2.	Simulações de equilíbrio de hidratos de CH ₄	98
5	CONCLUSÕES	105
5.2.	Sugestões para futuros trabalhos.....	106
	REFERÊNCIAS	107
	APENDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são sólidos cristalinos compostos por água e um gás de baixo peso molecular, formados sob condições de baixa temperatura e/ou alta pressão. Essas substâncias consistem em moléculas de água interconectadas, através de ligações de hidrogênio, formando uma estrutura cristalina com cavidades livres, que possibilitam a alocação de moléculas de hidrocarbonetos leves, provenientes do gás natural ou hidrocarbonetos líquidos (moléculas hóspedes) (SLOAN *et al.*, 2011), como ilustrado na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Representação da formação das estruturas de hidrato a nível molecular



Fonte: Adaptado de Dextre (2017)

A interação entre a rede hospedeira (rede cristalina formada pela água) e a molécula hóspede ocorre através de forças de van der Waals, não havendo nenhuma ligação química entre elas (SERVIO e ENGLEZOS, 2001). Para uma designação mais usual, eles também são conhecidos como hidratos de gás ou simplesmente hidratos (HAMMERSCHMIDT, 1934). Esta nova estrutura é tecnicamente chamada de hidrato de clatrato. Comumente, os estudos mais desenvolvidos analisam a oclusão de moléculas de gás como as de metano, etano, propano e dióxido de carbono e, em alguns cenários, as suas respectivas misturas (SLOAN e KOH, 2008). A formação de plugues de hidratos pode ocorrer em atividades industriais, causando inconvenientes, como o bloqueio de linhas de transporte de gás e óleo. Pesquisas envolvendo hidratos têm sido cada vez mais motivadas devido, principalmente, à problemas na exploração, em regiões pouco exploradas, como no Mar do Norte, na Sibéria, e na produção de petróleo ou gás natural em águas profundas, na camada do pré-sal.

O pré-sal no Brasil é uma grande reserva de petróleo e gás natural encontrada em águas profundas, a mais de sete mil metros abaixo do nível do mar, sob uma extensa camada de sal que atinge até dois mil metros de espessura, o que dificulta sua exploração, pois os altos gradientes de pressão e as baixas temperaturas exigem alto custo e tecnologias avançadas de extração (SOUSA, 2021).

Tais condições (pressão, temperatura e composição favoráveis) puseram à prova um potencial e vasto campo de estudos neste setor da indústria, pois algumas estimativas conservadoras destacavam que essas reservas poderiam ser duas vezes maiores, quando comparado às reservas convencionais de combustíveis fósseis. Embora exista a tecnologia para explorar estes reservatórios, ainda são necessários estudos sobre o impacto ambiental dessa atividade (KOH *et al.*, 2011). A Figura 1.2 ilustra a remoção de um *plug* de hidrato, formado no interior de uma tubulação em uma linha de produção.

Figura 1.2 – Ilustração de um *plug* de hidrato em uma tubulação



Fonte: TecPetro (2015)

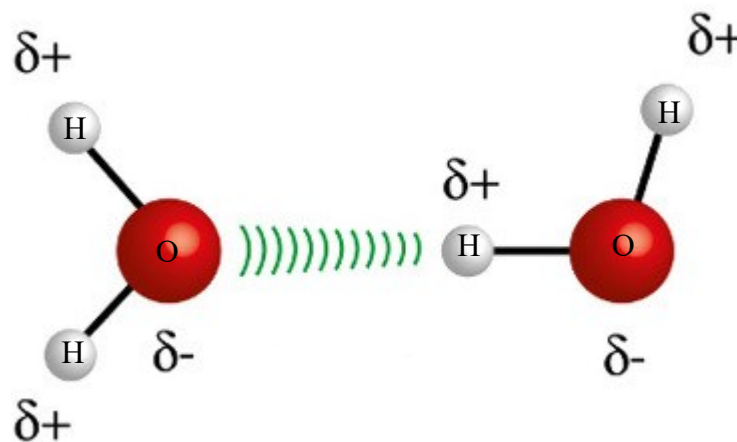
À medida que os hidratos se formam, uma nova fase sólida é criada. A caracterização dos equilíbrios envolvendo hidratos é, então, de importância significativa para tentar prever e mensurar quando essas estruturas sólidas se formam (SLOAN *et al.*, 2011). Neste cenário faz-se necessária a caracterização do equilíbrio de fases de hidratos na indústria de óleo e gás, no tocante da garantia de escoamento, em que sua ocorrência pode acarretar um elevado custo econômico e buscar controlar/extinguir sua formação, dentro dos sistemas e linhas de produção, com a utilização de uma metodologia de inibição característica.

Um método comumente utilizado para prevenir a formação de hidratos é a adição de inibidores termodinâmicos. Esses compostos atuam alterando as condições de equilíbrio em que os hidratos se formam. Ao adicionar uma quantidade suficiente de inibidor a um dado

sistema, a região de formação de hidratos pode ser deslocada para uma condição de operação segura, onde a formação pode não ocorrer ou acontecer de maneira controlada.

Compostos como o isopropanol, MEG, etanol e metanol atuam alterando a atividade da água (via ligação de hidrogênio com as moléculas de H₂O, Figura 1.3), alterando, assim, o equilíbrio da fase hidratada para uma condição operacional segura. A quantidade de inibidor necessária pode ser otimizada com o suporte de *softwares* de previsão e, principalmente, a partir de dados de equilíbrio experimentais confiáveis (SLOAN e KOH, 2008).

Figura 1.3 – Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água



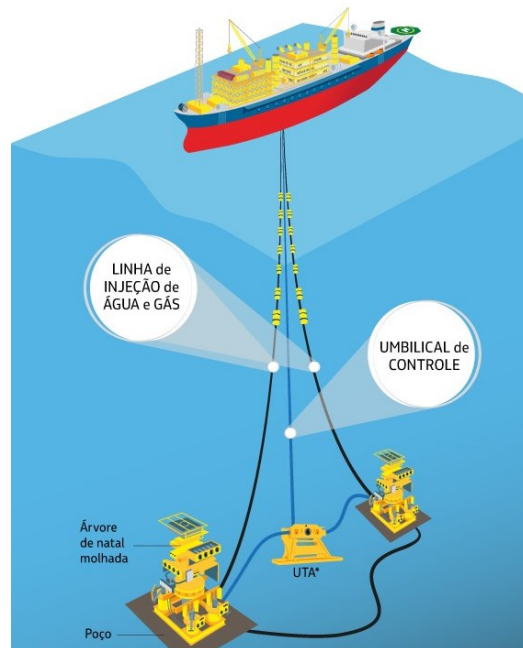
Fonte: Adaptado de (DIAS, 2019)

Na exploração e produção de petróleo, o isopropanol também é um subproduto frequentemente usado durante a estimulação e *workover*, para auxiliar na rápida recuperação de fluidos injetados e, nos últimos anos, encontrou-se uso na prevenção e correção de problemas relacionados a hidratos em operações *offshore* (KEENEY e FROST, 1975). Atualmente, o isopropanol é visto como um inibidor de hidrato, ao lado de outros álcoois e glicóis. No entanto, essa visão é baseada puramente em suposições, devido à falta de dados na literatura. Lee *et al.* (2014) relataram que, em baixas concentrações (entre 1 a 10% em massa), o isopropanol não tem efeito algum ou efeito pouco significativo como inibidor ou promotor termodinâmico, mas em concentrações elevadas (acima de 10% em massa), provavelmente, atua como inibidor termodinâmico de hidratos de CO₂.

Um dos problemas enfrentados pela indústria do petróleo e gás, nos últimos anos, é a formação de hidratos em umbilicais. Nos cenários onde as produções petrolíferas ocorrem em maiores profundidades (como no pré-sal), em que as tubulações são mais longas que os padrões *off-shore*, nas quais estas são obrigadas a se ajustar ao relevo da região, os umbilicais surgiram

como uma maneira prática de transportar produtos químicos ao fundo do poço ou ao longo da linha de produção, em locais estratégicos e momentos oportunos, como pode ser observado, na Figura 1.4.

Figura 1.4 – Representação das linhas (umbilicais) de transporte de químicos (*off-Shore*)



Fonte: (Petrobrás, 2019)

Dependendo do tipo de produto, o veículo (meio no qual os químicos podem ser inseridos) que transporta os inibidores, pode possuir uma quantidade de água considerável em sua composição. Caso ocorra formação de hidratos no umbilical, praticamente nada pode ser feito para dissociá-lo e esta linha auxiliar pode ser comprometida, ou até mesmo completamente inutilizada.

O estudo destes cenários se mostra relevante, logo, a na medição de dados de equilíbrio de hidratos de gás, utilizando um inibidor pouco usual (o isopropanol), mapeando uma condição pouco explorada na literatura, como o uso deste em regiões de altas pressões e em sistemas de misturas de inibidores, de tal forma que posteriormente, os dados de equilíbrio destes sistemas inibidos sejam implementados em simuladores industriais já existentes, se mostra necessária. Portanto, torna-se basilar o entendimento do comportamento da formação, dissociação e consequentemente do equilíbrio dos cenários de formação de hidratos em condições inibidas. Um estudo experimental, levará a uma melhor compreensão dos fenômenos e parâmetros relacionados ao isopropanol e, por conseguinte, otimizará a seleção de equipamentos e os

projetos desenvolvidos na produção de óleo e gás, bem como fornecerá dados e informações que contribuam com a obtenção da modelagem matemática do fenômeno.

Avaliando estes cenários mencionados anteriormente e visando colaborar para o enriquecimento do estado da arte sobre o isopropanol e seus usos na indústria do óleo de gás, tornam-se importantes os estudos e a caracterização experimental do equilíbrio de fases de hidratos de gás, tendo como foco a sua formação/inibição, buscando as melhores condições termodinâmicas de exploração e utilização de inibidores termodinâmicos.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um estudo experimental de caracterização do equilíbrio de fases de hidratos de CH₄ e CO₂ em sistemas puros e inibidos.

Para cumprir o objetivo geral, foi projetado e montado um aparato experimental a partir de uma célula de alta pressão de volume variável para a aplicação do método sintético de caracterização experimental de equilíbrio de fases. A bancada está instalada no laboratório de Garantia de Escoamento (GARESC) do NUEM-UTFPR. Este mesmo aparato de equilíbrio de fases foi utilizado anteriormente por Kakitani (2014), Ferrari *et al.* (2016), Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019). Foram feitas adaptações no módulo experimental para permitir a detecção de hidratos formados a partir de gases condensados (CO₂).

Os experimentos foram realizados com variações de concentração dos inibidores termodinâmicos (isopropanol e NaCl), bem como a combinação destes, sob condições de pressões compreendidas entre 20 e 260 bar, na presença de dois tipos de gás (CO₂ e CH₄), de forma que sejam encontrados os respectivos pontos de equilíbrio. Um modelo termodinâmico, desenvolvido anteriormente pelo grupo, o NUEMhyd, foi aplicado e implementado com as condições de equilíbrio de hidrato obtidas experimentalmente. Esse modelo utiliza a equação de estado *Cubic Plus Association* (CPA) para as fases fluidas e uma abordagem estatística, baseada na Teoria de van der Waals-Platteeuw para a fase hidratada. Os dados experimentais obtidos foram utilizados para realizar otimizações de parâmetros de interações binárias, assim como parâmetros de kihara, dada a escassez de dados na literatura.

Os resultados experimentais foram comparados com previsões fornecidas por softwares comerciais que também utilizam modelos termodinâmicos baseados em equações de estado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica tratando dos principais conceitos e estudos encontrados na literatura, necessários para o desenvolvimento do trabalho. Primeiramente, foi abordado o estudo dos hidratos de maneira geral, exibindo uma fundamentação teórica e discutindo questões relacionadas à formação e estruturas. Em seguida, são exibidos estudos prévios com os gases CH₄ e CO₂ e as implicações do uso de inibidores termodinâmicos, descrevendo-se os fenômenos que ocorrem nos sistemas inibidos. Por fim, apresenta-se uma revisão dos estudos sobre hidratos inibidos por isopropanol.

2.1. Fundamentação teórica: Primeiros estudos

A descoberta do que seriam os compostos cristalinos, atualmente atribuídos ao título de hidratos, se deu em meados do século XVIII por Joseph Priestley (1778), Humphrey Davy (1810), Faraday (1823), conforme Makogon (1997) e Sloan e Koh (2008).

As pesquisas relacionadas aos hidratos são seccionadas basicamente em três grandes regiões temporais. A primeira região inicia-se com a descoberta dos hidratos, onde os estudos objetivavam apenas compreendê-lo enquanto fenômeno. A segunda, ocorrendo a partir de 1934, onde o primeiro trabalho a respeito da formação de hidratos de gás na indústria de petróleo e gás foi realizado por Hammerschmidt (1934) que, em seus estudos, observou que uma estrutura semelhante à neve aglomerada se formava em gasodutos na presença de moléculas de água e gás natural, como metano, etano, propano e isobutano e, conseqüentemente, bloqueando o fluxo de materiais. Em observações futuras, percebeu-se ainda que diferentemente da “neve”, em condições de altas pressões (de 7,5 bar a 55 bar), as estruturas se formavam a níveis significativamente mais altos que as temperaturas do gelo (de 273,2 K a 277,6 K). Desde então, a formação de hidratos tem sido um dos principais problemas nas indústrias de petróleo e gás, motivando pesquisas sobre sua prevenção ou trabalho sob condições de quantidades controladas.

A maior contribuição deste período é atribuída a Deaton e Frost (1946), que estabeleceram as curvas de equilíbrio de hidratos, relacionando as fases com a temperatura, pressão e composição química. Técnicas para medir a composição com maior precisão, como a cromatografia, tornaram-se mais comuns apenas após os anos 60, onde os equipamentos de caracterização se tornaram mais desenvolvidos (SLOAN E KOH, 2008). A terceira região temporal inicia-se a partir de 1960. Surgiram ramificações de estudos dos hidratos com a

descoberta de sua existência na natureza, nas profundezas dos oceanos e em regiões de permafrost (águas extremamente profundas em que a temperatura de congelamento já foi excedida).

Os hidratos ganharam uma linha de pesquisa com aplicação industrial e são vistos como indesejáveis, no entanto, existem possíveis aplicações industriais incluindo a dessalinização da água (KNOX *et al.*, 1961) e a separação do gás e armazenamento (MILLER E STRONG, 1946) em que os hidratos de gás são tidos como parte do processo produtivo. Por mais de um século após sua descoberta, a pesquisa de hidratos teve caráter somente exploratório, de forma a identificar um número considerável de moléculas formadoras de hidratos, incluindo sistemas de dióxido de carbono, investigado por Wróblewski em 1882 (SLOAN E KOH, 2008).

Em meados de 1980, houve a descoberta de uma terceira estrutura de hidrato, a estrutura H (sH) (RIPMEESTER *et al.*, 1987). Esta estrutura tem como principal característica a acomodação de dois tipos distintos de moléculas: uma substância de tamanho molecular a partir de 8Å e outra de tamanho molecular de até 4Å (LIRIO, 2012).

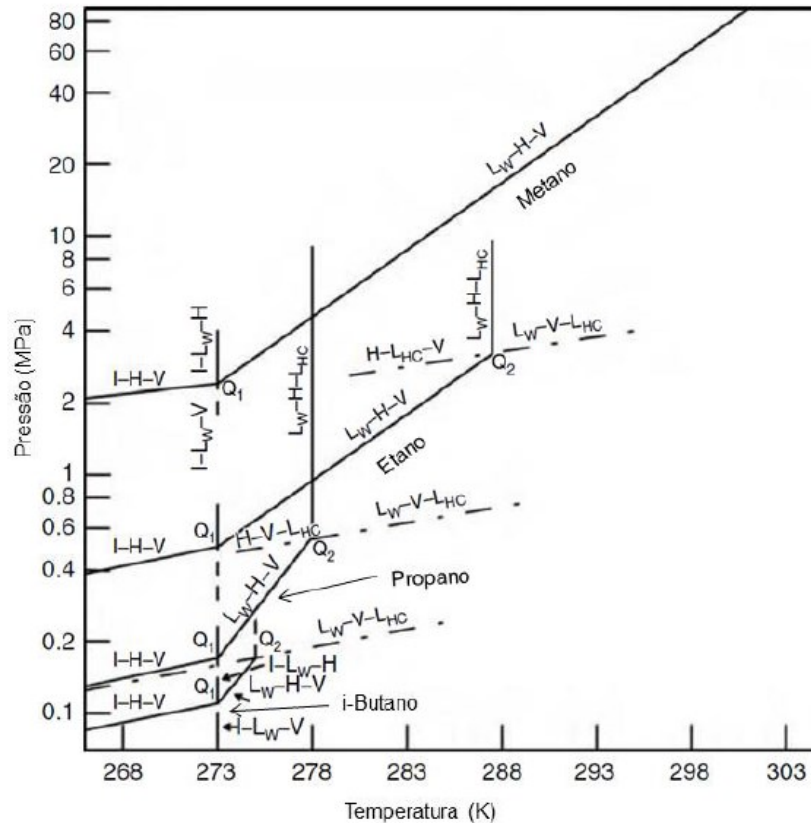
Estudos recentes estimam que existe uma grande quantidade de metano e dióxido de carbono aprisionados em estruturas de hidratos (SLOAN E KOH, 2008) e que a possível dissociação dos hidratos de gás, presentes nos oceanos profundos e nas regiões de *permafrost*, ocasionariam uma consequente liberação de gases, podendo potencializar o aquecimento global (HATZIKIRIAKOS, S.G.; ENGLEZOS P., 1993, 1994, *apud* KLAUDA E SANDLER, 2000). Os principais estudos relacionados a hidratos foram desenvolvidos por Makogon (1997), Sloan e Koh (2008) e Giavarini e Hester (2011), cujas áreas de concentração de pesquisas envolvendo hidratos possuem três principais focos: a) prevenção de formação na indústria de óleo e gás (SLOAN E KOH, 2008); b) recurso energético alternativo (MAKOGON, 1997) e c) novas tecnologias como transporte e armazenamento de gases (GIAVARINI E HESTER, 2011).

2.2. Primeiros métodos para detecção de hidratos

Diagramas de fases (ou diagramas de equilíbrio) relacionam as fases com a temperatura, pressão e composição química. Roozeboom (1884) e (1885) (*apud* SLOAN E KOH, 2008) obteve o primeiro gráfico pressão-temperatura para hidrato de SO₂. A Figura 2.1 apresenta um diagrama de fases para vários componentes do gás natural, onde H representa os hidratos, I representa a fase gelo, V a fase vapor, e L_w e L_{HC} as fases aquosas e de hidrocarboneto líquido, respectivamente. A região onde há presença de hidrato se encontra à

esquerda das três linhas (I-H-V), (L_w -H-V), (L_w -H- L_{HC}), já à direita, as fases existentes são água líquida ou gelo e o componente hóspede como líquido ou vapor.

Figura 2.1 - Diagrama de fase para alguns hidrocarbonetos simples que podem formar hidratos. Q1: ponto quádruplo inferior; Q2: ponto quádruplo superior



Fonte: Adaptado de Sloan e Koh (2008)

Segundo Sloan e Koh (2008) a intersecção de quatro linhas trifásicas na Figura 2.1 gera dois pontos onde há quatro fases coexistindo (os pontos quádruplos), ponto Q₁ (I- L_w -H-V) e o Q₂ (L_w -H-V- L_{HC}), que são únicos para cada formador de hidrato. O ponto quádruplo inferior (Q₁) marca a transição de L_w para I, com o decréscimo da temperatura e é definido como o cruzamento da curva I-H-V com a temperatura de fusão da água, já o ponto Q₂ é definido pelo cruzamento da linha L_w -H-V com a pressão de vapor do hidrocarboneto. No sistema água e gás metano não se observa a existência do ponto Q₂ devido à elevada pressão de vapor do gás.

A curva de equilíbrio de interesse na predição de formação de hidratos se encontra geralmente entre os pontos Q₁ e Q₂, uma vez que nas atividades de produção de poços petrolíferos o estado da água é líquido e das moléculas que estabilizam os hidratos (hidrocarbonetos) está na fase gasosa (gás natural). No entanto, cenários onde a presença do

CO₂ se torna mais evidente, dadas altas concentrações deste, a caracterização de hidratos percorre a região acima do ponto quádruplo superior. Considerando a variedade de composições possíveis de gás natural, a predição da formação de equilíbrio de fases por meios experimentais despenderia muito tempo, tornando pouco viável, por isso, o desenvolvimento de modelos teóricos baseados em propriedades termodinâmicas, tornaram-se fundamentais para avaliar o diagrama de fases de hidrato em virtude das diversas possibilidades de composição de gás natural.

A utilização de métodos teóricos para o cálculo de propriedades termodinâmicas de equilíbrio de fases foi amplamente utilizada após a descoberta, em 1950, das estruturas cristalinas dos hidratos. Desta forma, tornou-se possível o cálculo de propriedades macroscópicas com base em propriedades microscópicas (SLOAN E KOH, 2008).

O modelo inicial proposto para descrever o equilíbrio de fases de hidratos é atribuído a Barrer e Stuart (1957) e van der Waals e Platteeuw (1959). Este modelo usou como fundamentação a Teoria de Adsorção de Langmuir, e fez uso dos potenciais de Lennard-Jones para descrever o campo de forças entre as moléculas ocluídas e a estrutura dos hidratos (ROSSI, 1990). McKoy e Sinanoglu (1963) apresentaram o potencial de Kihara para moléculas não esféricas como forma de corrigir as inadequações baseadas na geometria molecular do modelo de van der Waals e Platteeuw (1959). Parrish e Prausnitz (1972), com base nos modelos de van der Waals e Platteeuw (1959) e McKoy e Sinanoglu (1963), desenvolveram um modelo computacional para o cálculo de pressões de dissociação de hidratos.

2.2.1. Métodos de detecção experimental

Medições do comportamento de fases a altas pressões são complexas, de difícil predição e com desvios comumente mais elevados do que em pressões ambientes ou moderadas. Existem vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de equilíbrio de fases em altas pressões, como as células de balanço, dispositivos de calorimetria e células de pressão, cada um com suas vantagens e desvantagens, como a quantidade de matérias prima utilizada, condições de agitação, presença de visualização, nos quais o que prevalecerá será o objetivo para o qual se destinam os dados. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura (CHRISTOV E DOHRN, 2002; DOHRN E BRUNNER, 1995; RAAL E MUHLBAUER, 1998). Segundo a proposta de classificação dos métodos de Christov e Dohrn (2002), em geral, esses métodos podem ser encontrados em duas classes principais, dependendo da forma como a composição é determinada: métodos estáticos

(sistemas fechados) ou métodos dinâmicos (pelo menos uma das fases do sistema sujeita a um deslocamento em relação à outra).

Dentre os métodos estáticos, as técnicas são seccionadas em dois grupos: métodos analíticos (ou métodos com amostragem) e métodos sintéticos (métodos indiretos). Já entre os métodos dinâmicos, os grupos são os métodos extrativos (ou método cromatográfico) e os métodos contínuos (fluxo dos componentes dentro da célula de equilíbrio). Qualquer uma das metodologias (estática ou dinâmica) será classificada em função do tipo de curva de equilíbrio que se deseja obter, como métodos isotérmicos, isocóricos, isobáricos-isotérmicos e isobáricos.

Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato de o sistema ser fechado, podendo ocorrer a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico) ou a composição das fases coexistentes ser determinada indiretamente (sintético). Os métodos analíticos irão se diferenciar pela abordagem, na retirada de amostras do sistema. Por utilizar o método estático sintético, este trabalho focará no detalhamento somente desta metodologia. A principal vantagem deste método é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise. Esse fato, além de preservar o estado de equilíbrio, faz com que o aparato experimental seja simplificado. Entretanto, em sistema de três ou mais componentes, não é possível se calcular a composição das duas fases em equilíbrio apenas com os valores de T e P (MOHAMMADI *et al.*, 2005 *apud* DIANDRETH *et al.*, 1987).

No método estático-sintético, uma mistura conhecida (solvente + soluto) é preparada e colocada em uma célula de equilíbrio de fases onde serão mensuradas as propriedades de equilíbrio, como pressão, volume e temperatura. Neste método não há coleta de amostras para análise e as células, geralmente, possuem janelas de material transparente que permitem a visualização do seu interior, como safira e policarbonato. Esta metodologia é subdividida em métodos com e sem transição de fase. Dependendo do método de detecção da transição de fase, os métodos sintéticos com transição de fase podem ser classificados como visuais ou não visuais. Nos métodos sintéticos sem transição de fase, as propriedades de equilíbrio como pressão, temperatura, volume de fases e densidade são medidas e as composições das fases são calculadas por balança de precisão.

Para o estudo da termodinâmica de hidratos, é possível avaliar condições de equilíbrio de formação e de dissociação de hidratos. A condição de formação é dependente de fatores como o grau de subresfriamento, o efeito-memória da água e a presença de agentes nucleantes (como partículas de contaminantes) (TOHIDI, 1995). Portanto, a seleção do método de caracterização mais adequado para a avaliação dos dados de pressão e temperatura de

dissociação de hidratos se vê necessária. Para tal, destacam-se três procedimentos, assim listados:

- Procedimento isocórico: Neste método, o volume permanece constante à medida que a temperatura é gradualmente reduzida, até o aparecimento das primeiras partículas de hidrato. Após a formação de hidratos, a temperatura é gradativamente aumentada, aguardando-se sempre que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, até a completa dissociação do hidrato. O ponto de equilíbrio é obtido através da intersecção entre as curvas de resfriamento e dissociação. Esta é a técnica mais utilizada para sistemas sob alta pressão (SLOAN E KOH, 2008) e é, também, a técnica implementada neste trabalho.
- Procedimento isobárico: Neste método, a pressão é mantida constante à medida que a temperatura é reduzida até que o hidrato seja formado. A dissociação é realizada por elevação gradual da temperatura. Este procedimento é repetido até que a diferença entre a temperatura de formação e de dissociação esteja dentro de um limite fixado. Este método é raramente utilizado (ALQAHTANI, 2014).
- Procedimento isotérmico: Neste método, a temperatura é mantida constante à medida que a pressão é variada, normalmente por meio da variação do volume. Durante o experimento, a pressão é aumentada para além do ponto de equilíbrio estimado, à temperatura constante. Por conseguinte, nestas condições será formado o hidrato. Subsequentemente, a pressão é reduzida gradualmente até que o hidrato se dissocie completamente (DHOLABHAI *et al.*, 1993).

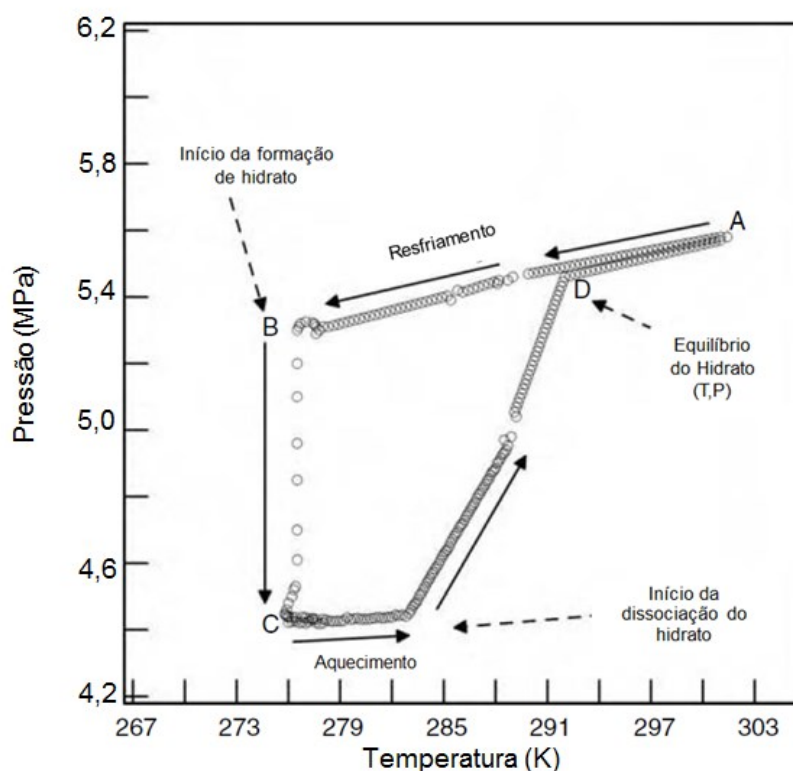
O procedimento isocórico é um dos mais utilizados nos estudos experimentais para formação e inibição de hidratos. Nesse tipo de procedimento, o volume é mantido constante. Gás, água e inibidores são adicionados ao sistema a uma pressão predeterminada. A formação de hidratos é promovida pela diminuição da temperatura (SLOAN e KOH, 2008).

A Figura 2.2 ilustra como um procedimento isocórico pode ser realizado. Em primeiro lugar, o sistema é resfriado de A à B, a fim de promover a formação de hidratos. Após a formação dos hidratos, o sistema é aquecido (de C a D) para promover a processo de dissociação. O ponto (D) é o ponto da região equilíbrio onde a dissociação finaliza e é determinada como a condição de constante equilíbrio, pois ela é sempre a mesma quando

realizadas sob as mesmas condições iniciais, em contraste com o ponto de formação B, que pode facilmente mudar, pois este depende da taxa de resfriamento.

Além disso, mesmo após o sistema passar do ponto C, a formação de hidrato pode ocorrer em qualquer região da etapa, pois o sistema está em uma região de um estado metaestável (SLOAN e KOH, 2008). Seguindo as etapas de resfriamento e aquecimento, o ponto de equilíbrio (ponto D da Figura 2.2) pode ser determinado graficamente pelo cruzamento da linha de resfriamento (A-B) e da linha de dissociação (MOOIJER-VAN DEN HEUVEL *et al.*, 2001).

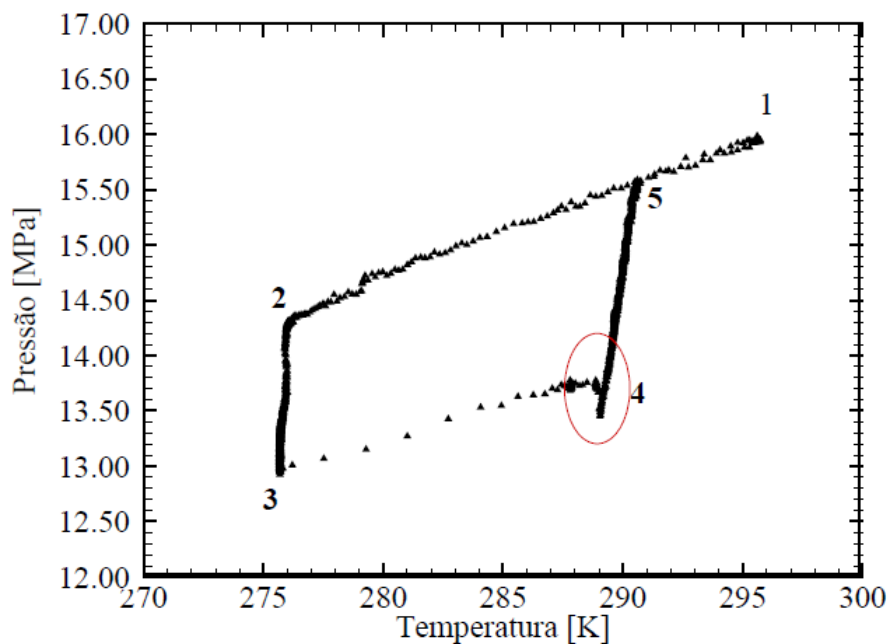
Figura 2.2 – Comportamento experimental do equilíbrio de fases de hidratos de gás via metodologia isocórica



Fonte: Adaptado de Sloan e Koh (2008)

O procedimento isocórico também foi utilizado por Kakitani (2014) no Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM). O procedimento foi realizado em uma célula de equilíbrio para determinar o ponto de equilíbrio dos hidratos de metano e misturas de metano e dióxido de carbono. A Figura 2.3 mostra o gráfico normalmente obtido por este tipo de procedimento experimental.

Figura 2.3 – Região de formação adicional de hidratos durante o aquecimento



Fonte: Kakitani (2014)

A área em vermelho no gráfico indica uma diminuição na pressão, o que acontece durante o passo de aquecimento lento devido a uma formação adicional de hidratos. Todos os hidratos que são formados nessa área são posteriormente dissociados, pois a curva P-T volta à mesma inclinação do passo de resfriamento.

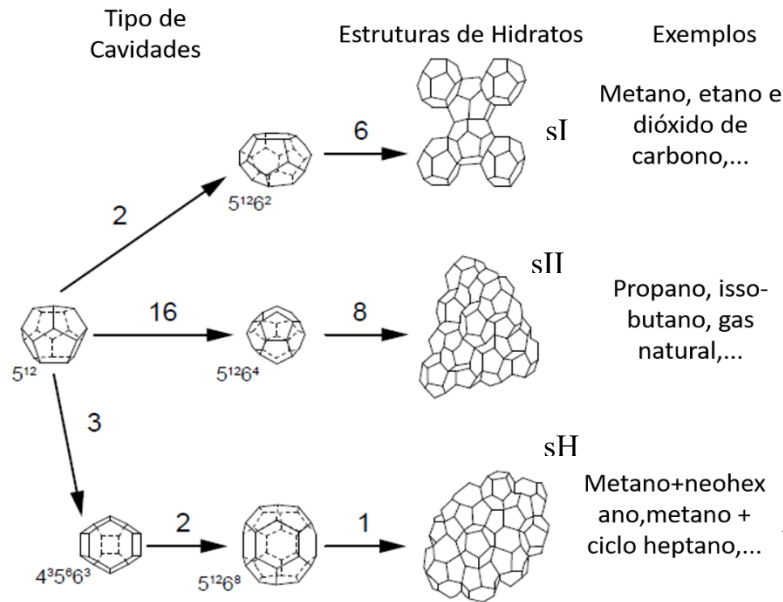
2.2.2. Estruturas dos hidratos

Quando os hidratos se formam, eles se aglomeram como estruturas cristalinas. Os tipos de estruturas cristalinas dependerão do tipo de molécula de gás aprisionada dentro das gaiolas de hidrato. A Figura 2.4 mostra a classificação das estruturas de hidratos. Estes são formados pela combinação das seguintes geometrias: doze pentágonos (5^{12}); doze pentágonos e dois hexágonos ($5^{12}6^2$); doze pentágonos e quatro hexágonos ($5^{12}6^4$); três quadrados, seis pentágonos e três hexágonos ($4^35^66^3$); doze pentágonos e oito hexágonos ($5^{12}6^8$). As combinações de 29 dessas cavidades formam os tipos de estrutura sI, sII e sH, como mostra a Figura 2.4 (SLOAN e KOH, 2008).

O tipo de estrutura de hidrato que será formada depende muito do tamanho das moléculas ocluídas. As cavidades 5^{12} e $4^35^66^3$ são menores, de modo que apenas pequenas moléculas podem ocupá-las. As outras cavidades são maiores, alocando tanto moléculas pequenas como grandes. No caso de hidratos de dióxido de carbono, apenas as cavidades

grandes são ocupadas pelo mesmo tipo de molécula, formando a estrutura do tipo sI (SLOAN e KOH, 2008).

Figura 2.4 – Estruturas cristalinas dos hidratos dos respectivos gases



Fonte: Adaptado de Sloan e Koh (2008).

Para hidratos de metano e dióxido de carbono, a estrutura formada é do tipo sI. No entanto, quando misturados com moléculas maiores, mesmo em pequenas concentrações, a estrutura tipo sII é formada. Isso pode acontecer com gás natural, composto principalmente de metano, onde as moléculas maiores são capazes de ocupar as grandes cavidades da estrutura sII (SLOAN, 1991). Em diferentes concentrações de metano e propano, à medida que a concentração de propano é aumentada, Sloan (1991) mostrou que mesmo com pequenas concentrações de propano adicionadas (começando com 1%) há uma significativa mudança na pressão de equilíbrio, indicando uma mudança na estrutura cristalina dos hidratos da mistura, sendo a estrutura sII resultante.

2.2.3. Inibidores Termodinâmicos

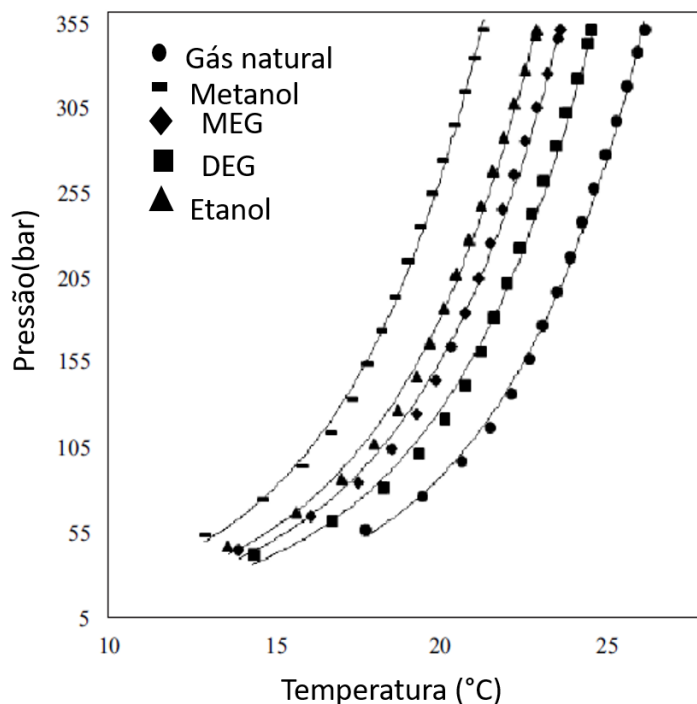
Inibidores de formação de hidratos são substâncias solúveis em água, geralmente sais ou álcoois. Atuam por diversos mecanismos, tendo como objetivo principal evitar a formação de hidratos em sistemas de gás, o bloqueio de linhas de produção e as intervenções de manutenção dispendiosas. Os inibidores são injetados na cabeça do poço, normalmente por

bombas de pistão de injeção, produzindo uma vazão pulsante e pressão altamente dinâmica (FLEXIM, 2014). Porém, se faz necessário uma grande quantidade para injeção; enorme capacidade de armazenamento e bombeamento, aumentando os custos; possibilidade de incompatibilidade dos inibidores com outros químicos injetados, como os de parafinas e corrosão; e tendência à precipitação de sais de água produzida. Para que a utilização de inibidores seja feita de forma eficiente, é viável que esses sejam injetados de forma a promover a maior dispersão possível, utilizando-se de bicos injetores. Há dois tipos de inibidores: os termodinâmicos e os de baixa dosagem.

Os inibidores termodinâmicos são sais inorgânicos, álcoois e glicóis que consistem na redução de temperatura de formação de hidratos pela mudança do potencial químico da água. Metanol, etanol, monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG) são os mais usados deste grupo, salientando que os mesmos são regenerados e retornados ao processo (CARROLL, 2003). Estes aditivos são utilizados em grandes quantidades, em média de 10 a 60% em massa, juntamente inclusive, com os fluidos de perfuração para surtir o efeito desejado; podendo ainda funcionar como adensante, inibidor de argilas, tornando-o desvantajoso.

Inibidores termodinâmicos do tipo álcoois podem inibir os hidratos de forma permanente e garantir uma boa faixa de subresfriamento, porém em grandes quantidades causam precipitação de sais inorgânicos, além da incompatibilidade com alguns aditivos poliméricos e/ou surfactantes presentes também nas formulações de fluidos de perfuração, por exemplo (Ohmura *et al.* (2004)). Na Figura 2.5, pode-se notar que o metanol é o inibidor termodinâmico mais eficiente dentre os inibidores (álcoois e glicóis) usuais.

Figura 2.5 – Comparação da eficácia dos inibidores termodinâmicos (dados para uma concentração fixa de 10% em massa de inibidor) para um sistema de hidratos de gás natural



Fonte: Adaptado de Bediako *et al.* (2017)

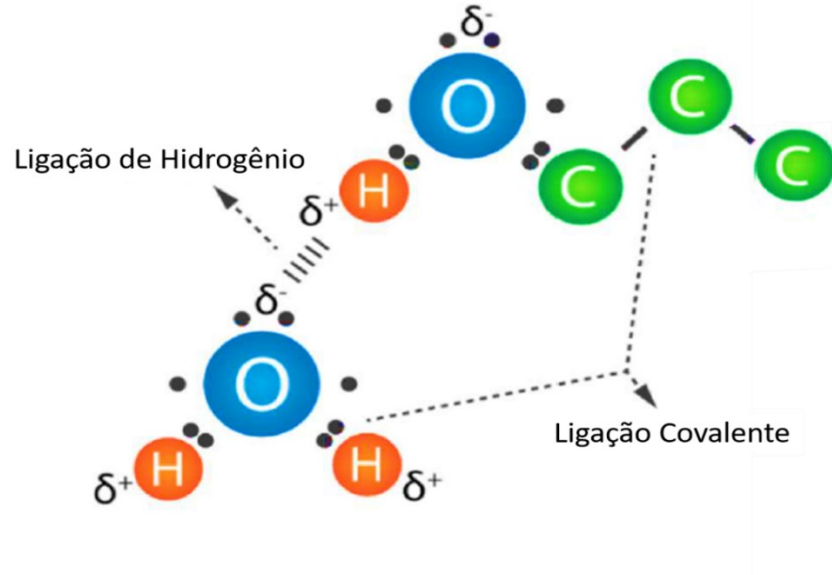
Na exploração e produção de petróleo, o isopropanol é frequentemente usado durante estimulação, transporte de fluidos e *workover*. Nos últimos anos, o isopropanol também foi utilizado na prevenção e remediação de problemas relacionados a hidratos, em áreas de operações *offshore*, por ser um álcool e por fazer partes conjuntos de produtos químicos que buscam prevenir incrustações, vazamentos de gás (como o H_2S), entre outras complicações.

Peavy e Cayias (1995) relataram o uso combinado de isopropanol e ácido clorídrico para inibição de hidrato, durante o acondicionamento de cascalho no Golfo do México, e Leporcher *et al.* (1998) documentam que o isopropanol atua como um aditivo solvente em THI 178D, um agente cinético de baixa dosagem inibidor de hidrato usado nas operações do Mar do Norte. Na indústria do petróleo, atualmente o isopropanol é atualmente visto como um inibidor de hidrato, juntamente com outros álcoois e glicóis, como metanol, etanol e monoetilenoglicol. No entanto, essa visão é baseada puramente em suposições, dada a escassez de dados dentro do campo aberto da literatura sobre os efeitos do isopropanol nos hidratos e sua estabilidade.

Álcoois são geralmente considerados inibidores de hidratos. Estudos disponíveis sugerem o metanol como o álcool mais comum usado para inibição de hidratos, e que não formando clatratos, apesar de relação favorável do tamanho molecular para raios simples da cavidade de hidrato, e de apresentar altos níveis de toxicidade. No entanto, alguns estudos,

como os de Zhurko *et al.* (2010), citam que tanto o isopropanol quanto o terc-butanol e o etanol podem formar hidratos em certas faixas de concentração (entre 0,5% e 10% em massa), pressão e temperatura.

Figura 2.6 – Atuação do Inibidor termodinâmico em um sistema hidratado.



Fonte: Adaptado de Cordeiro (2019).

O inibidor termodinâmico atua interagindo com as moléculas de água através da ligação de hidrogênio, tornando as moléculas de água menos disponíveis para formar a estrutura cristalina “de gaiola” de hidrato. A Figura 2.6 ilustra como o grupo hidroxila da molécula do isopropanol interage com uma molécula de água devido à existência de um dipolo elétrico local, assim acontece a ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e as moléculas do isopropanol, os elétrons livres do átomo de oxigênio da água criam uma carga negativa local que interage com o local da carga positiva do grupo hidroxila (O-H) do isopropanol.

A utilização de inibidores termodinâmicos se faz necessária em quase todos os cenários de exploração de óleo e gás, uma vez que as temperaturas são baixas e as pressões são elevadas. O seu uso pode ir de encontro ao tipo de gás e às possibilidades que cada sistema de hidrato pode acarretar, como maiores retrações de curva de equilíbrio ou formação de hidratos de condensado de gás, por exemplo. O estudo detalhado dos hidratos de gases específicos é uma etapa importante para o desenvolvimento dos trabalhos.

2.3. Hidratos de CO₂ e CH₄: uma visão geral

Estudos experimentais envolvendo hidratos de metano e dióxido de carbono foram realizados por pesquisadores como Ng e Robinson (1985) e Dholabhai *et al.* (1997) e com a mistura dos componentes por Dholabhai *et al.* (1997). Do ponto de vista da modelagem matemática, van der Waals e Platteeuw (vdWP) (1959) sugeriram um modelo de predição de equilíbrio de fases de hidratos baseado na termodinâmica estatística e propriedades termodinâmicas. McKoy e Sinanoglu (1963) melhoraram a teoria de vdWP, modificando o potencial intermolecular (potencial de Kihara). Parrish e Prausnitz (1972) aplicaram a teoria de vdWP para misturas. Ballard (2002) estudou uma extensão do método de van der Waals e Platteeuw (1959) utilizando cálculo *flash*.

Sedimentos contendo hidratos de dióxido de carbono e de metano são encontrados naturalmente em regiões de *permafrost*. De posse desta informação, Kvenvolden (1980) estimou que a quantidade destes hidratos de gás seria da ordem de 10.000 Gtons. Como os hidratos de metano ocorrem na parte menos profunda da geosfera, são de interesse como um recurso energético potencial de gás natural e como possível causa do aquecimento global devido ao metano liberado para a atmosfera.

O dióxido de carbono exibe uma alta solubilidade na água devido às forças polares atrativas e que fazem com que a mistura seja mais suscetível à formação de hidrato. Case *et al.* (1985) relataram um comportamento incomum de sistemas ricos em dióxido de carbono. Em temperaturas mais baixas, o dióxido de carbono estaria no estado líquido e seus hidratos formados sob altas pressões, depois de submetidos a um aquecimento iriam dissolver e ceder dados de equilíbrio de líquido-vapor.

O procedimento experimental realizado para a aquisição dos pontos de equilíbrio de fases de hidratos foi se modificando ao longo dos anos com o intuito de facilitar o entendimento do comportamento dos gases em sistemas de equilíbrio de hidratos. Ng e Robinson (1985) utilizaram o método visual, que consiste na observação da formação e dissociação dos hidratos no ponto de equilíbrio.

Três trabalhos que iniciaram estas pesquisas foram desenvolvidos por Unruh e Katz (1949) e Berecz e Balla-Achs (1974) para sistemas binários dióxido de carbono-metano, e por Robinson e Metha (1971) para sistemas binários dióxido de carbono-propano. Robinson e Metha (1971) relataram que as misturas de dióxido de carbono e propano não pareciam seguir o conceito de fator K introduzido por Carson e Katz (1942).

A maioria dos estudos experimentais e teóricos sobre hidratos têm como foco as temperaturas e pressões de formação de hidratos em sistemas de água pura. As informações sobre a inibição de hidratos por álcoois têm sido muito escassas. Hammerschmidt (1939) propôs

uma equação empírica para inibir o hidrato e sua formação em gasodutos, embora seu trabalho não contenha dados experimentais sobre o efeito de inibidores adicionados à água.

O trabalho de Kobayashi *et al.* (1951) apresentou alguns resultados experimentais para inibição de hidratos em sistemas contendo metano, propano e gás natural na presença de soluções de NaCl e etanol. Menten *et al.* (1981) apresentaram dados experimentais limitados sobre o efeito do metanol e sal no hidrato formação em misturas de ciclopropano e água. Eles também apresentaram um método de previsão para sistemas contendo inibidores.

Bishnoi e Dholabhai (1993) utilizaram dois procedimentos experimentais distintos visuais. Um dos procedimentos é realizado isotermicamente onde, uma vez formado o hidrato, o sistema é levado para as condições próxima do equilíbrio de fases e a temperatura e a pressão são monitoradas por aproximadamente três a quatro horas.

O ponto de equilíbrio é encontrado quando a temperatura e a pressão permanecerem constantes e uma fina camada de hidrato permanecer inalterada ao longo desse período. O segundo procedimento utilizado é realizado com a variação da temperatura, observando a completa dissociação com o aquecimento do sistema.

A Tabela 2.1 exibe informações resumidas de outros trabalhos relevantes em relação à caracterização experimental de hidratos de CO₂ e CH₄, onde estão discriminados o método experimental utilizado, a faixa de pressão e de temperatura investigada e a ordem cronológica destes experimentos.

Tabela 2.1 – Estudos relevantes desenvolvidos sobre hidratos de CO₂ e CH₄: métodos e variações de (P, T).

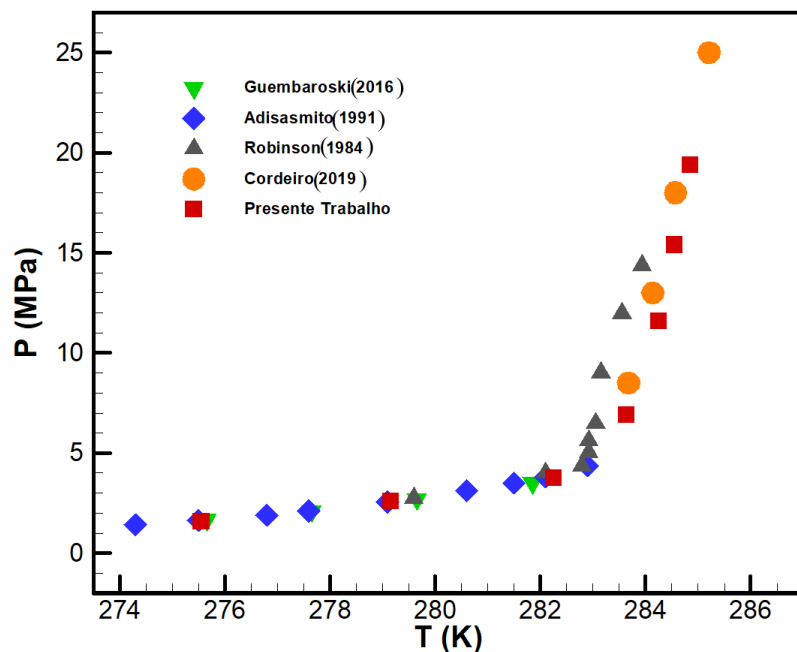
	ANO	AUTOR(ES)	MÉTODO	P(MPA)	T(K)
CO ₂	1949	Carl e Donald	isocórico	20-45	277-287
	1985	Ng e Robinson	isocórico	21,4-180,8	266-286
	1991	Adisasmito <i>et al.</i>	isocórico	14-43	274-282
	2005	Mohammadi, <i>et al.</i>	isocórico	20-40	277-282
	2016	Guembaroski	isotérmico	16-35	275-281
	2018	Seif <i>et al.</i>	isocórico	19-40	274-284
	2019	Cordeiro	isobárico	85-250	283-285

CH ₄	ANO	AUTOR(ES)	MÉTODO	P(MPA)	T(K)
	1951	Kobayashi <i>et al.</i>	isocórico	55-80	273-285
	1974	Makogon	isotérmico	50-73	-
	1985	Ng e Robinson	isocórico	27,4-160	266-286
	1991	Adisasmitho <i>et al.</i>	isocórico	26.8-105	273-286
	1994	QH e Dickens	isocórico	3-9	276-258
	2004	Song <i>et al.</i>	isobárico	34-69	271-203
	2007	Afzal <i>et al.</i>	isotérmico	43- 140	264- 275
	2014	Kakitani	isocórico	59-155	282-290

Fonte: o autor

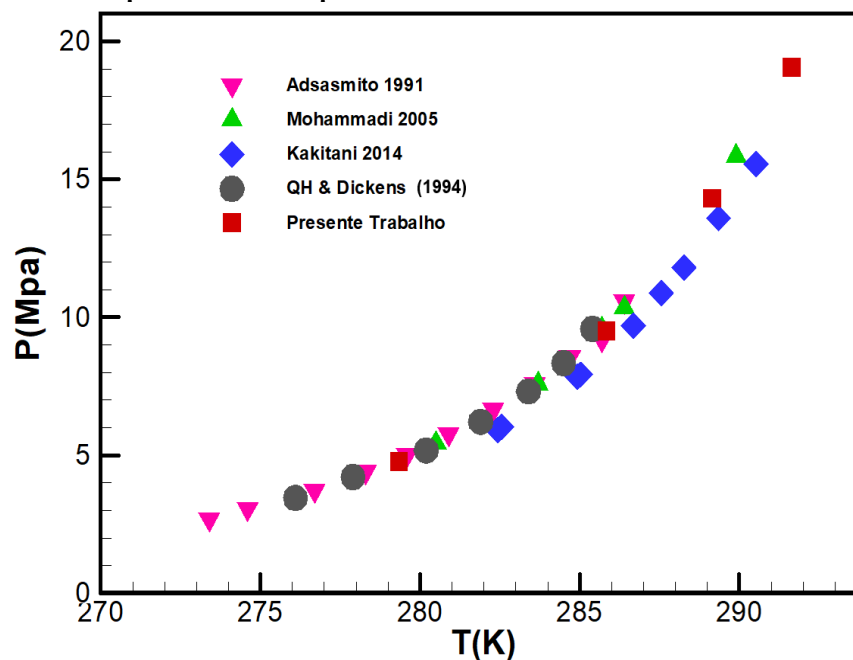
De modo a facilitar a visualização, alguns dados do equilíbrio de fases da Tabela 2.1 de hidratos de dióxido de carbono e metano não inibidos, respectivamente, são apresentados na Figura 2.7 e na Figura 2.8, nos quais também estão dispostos os dados de equilíbrio do presente trabalho para efeito de informação comparativa com os dados da literatura.

Figura 2.7 – Dados Experimentais de equilíbrio de hidratos de CO₂ em sistemas não inibidos



Fonte: o autor

Figura 2.8 – Dados Experimentais de equilíbrio de hidratos de CH₄ em sistemas não inibidos



Fonte: O autor

2.4. Hidratos de gás em sistemas com isopropanol: promotor ou inibidor termodinâmico

A maioria dos estudos que envolvem hidratos de gás e inibidores termodinâmicos, como os expostos na seção 2.2, não abordam o isopropanol como inibidor, já que os químicos mais usuais são o metanol, o etanol e alguns glicóis. No entanto, por ser um subproduto utilizado nas indústrias, alguns estudos foram realizados e as pesquisas envolvendo a sua caracterização se tornaram mais frequentes nos últimos anos.

Estudos de modelagem sobre a formação de hidrato em sistemas de metano-isopropanol-água e gás natural-isopropanol-água sugeriram que o isopropanol adentrou e estabilizou a maior cavidade ($5^{12}6^4$) da estrutura do tipo II (sII) de hidratos (TOHIDI, 1995). Na sequência, os estudos espectroscópicos de Ohmura *et al.* (2004) confirmaram essas hipóteses.

Diante dessa constatação, o presente trabalho decidiu investigar também o potencial de formação/inibição de hidratos de gás na presença de grupos n-propanol em sistemas de dióxido de carbono e água.

Com relação ao tamanho molecular, foi realizada uma análise sobre o comportamento do n-propanol. O n-propanol é certamente muito pequeno para supostamente estabilizar a maior cavidade da estrutura H (sH) de hidratos (o menor hóspede conhecido por estabilizar a maior

cavidade de sH é o adamantano, com um raio de 3,7 Å). No entanto, os grupos como o n-propanol podem estar acomodados nas maiores cavidades do tipo sII e potencialmente estabilizá-las (por estabilizar a maior cavidade do tipo sII, com um raio de 3,33 Å) (TAKEYA *et al.*, 2003).

Dados do ponto de congelamento para soluções de n-propanol (até 80% em massa) foram apresentados por Chapoy *et al.* (2008). Esses dados sugeriam a existência de um ponto peritético a 263,05 K e a formação de clatratos no sistema n-propanol-água. Para confirmar se o n-propanol, no caso como isopropanol, formaria hidratos, Chapoy *et al.* (2008) realizaram misturas a pressões elevadas e as condições de dissociação foram medidas para solução aquosa de 10, 16,4 e 25% em massa de n-propanol na presença de metano sob pressões de até 400 bar. Os dados foram medidos via método isocórico de aquecimento por etapas. No entanto, a confirmação de formação de hidrato de sII com n-propanol, por medição direta da fase hidrato, necessitou de uma validação final.

Visando agora analisar o comportamento individual do isopropanol, tanto em hidratos de dióxido de carbono quanto de metano, uma revisão mais aprofundada dos dados existentes disponíveis literatura é apresentada a seguir.

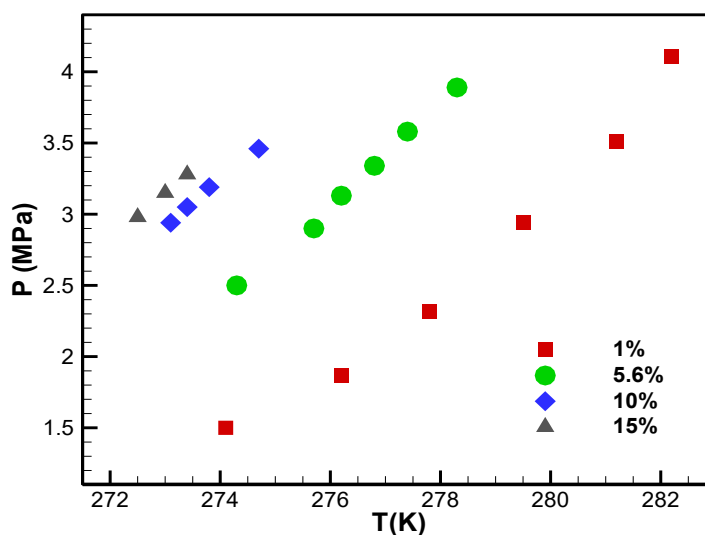
2.4.1. Hidratos de dióxido de carbono e o isopropanol como inibidor termodinâmico

Existe uma relativa escassez de dados na literatura, quando se trata de hidratos de dióxido de carbono inibidos termodinamicamente por isopropanol, no entanto, os dados existentes são recentes e seguem uma tendência dentro do universo do estudo da dissociação de hidratos de gás e equilíbrio. Os equilíbrios trifásicos H-L_W-V para os sistemas de água + CO₂ + 2-PrOH exibiram uma tendência significativamente diferente dos sistemas de água + CH₄ + 2-PrOH (Lee *et al.*, 2013): o isopropanol se mostrou inibidor para hidratos de CO₂ e promotor ou expectador para hidratos de CH₄. Os sistemas de CO₂ + 2-PrOH hidratados foram aparentemente mais inibidos sob condições de 273-286 K e pressões variando de 20-100 bar, quando a concentração de 2-PrOH aumentou de 1,0 para 15,0%.

Algumas investigações recentes também relataram que as linhas de equilíbrio H-L_W-V, devido à adição de isopropanol, podem ser deslocadas para a região de inibição, desconsiderando a possibilidade de inclusão da molécula de gás, na estrutura cristalina. Conforme indicado por Lee *et al.* (2013), ao comparar com o sistema não inibido, os sistemas de hidrato de CH₄ + isopropanol demonstraram condições de equilíbrio H-L_W-V estabilizadas, enquanto os sistemas de hidrato de CO₂ + isopropanol retornaram um efeito de inibição, apesar

da enclatração das moléculas de isopropanol nas grandes gaiolas de $5^{12}6^4$ dos hidratos de estrutura tipo sII. Esse comportamento de inibição pode ser resumido e observado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Dados experimentais de equilíbrio fases de hidratos de CO₂ em sistemas inibidos por isopropanol, concentrações de 1 a 15% em massa



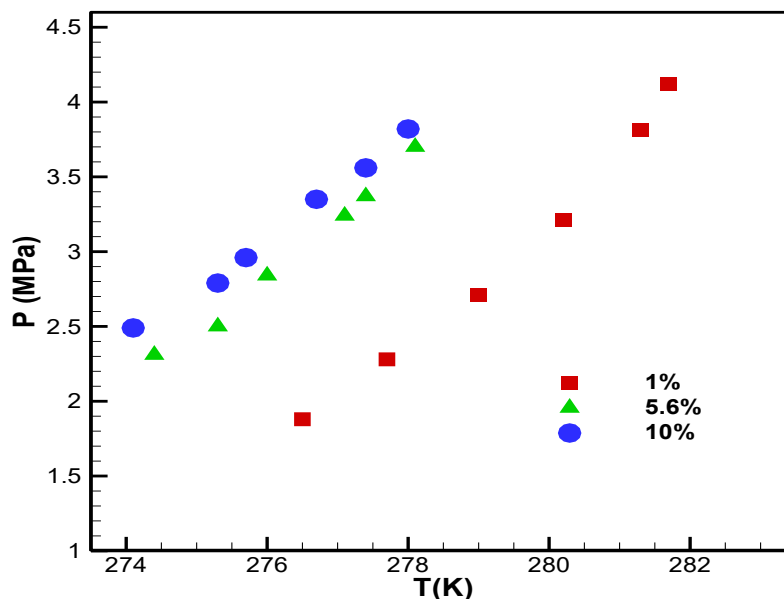
Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2013)

Em sequência, como relatado por Makiya *et al.* (2010), alguns álcoois solúveis em água, como etanol, propanóis e terc-butanol, receberam o título de formadores de hidratos de estrutura do tipo sII, que agem como “convidados” das estruturas de hidrato, na presença de gases hidrofóbicos, como CH₄ (ou propano, ou até mesmo o CO₂). Além disso, mesmo o metanol, o inibidor termodinâmico de hidrato mais amplamente utilizado, foi recentemente descoberto como capaz de se incorporar nas cavidades de hidrato como molécula hóspede (SHIN *et al.*, 2013).

Na Figura 2.10, o 1-PrOH demonstrou significativo efeito de inibição termodinâmica na presença de CO₂ como gás auxiliar, apresentado por Lee *et al.* (2013) e reiterado por Lee *et al.* (2014) num estudo de comparação com outro *n*-propanol (1-propanol), sob condições de temperatura variando de 0,85-7,85°C, pressões de 18-41,20 bar e concentrações de 1 a 10 % em massa.

Em suma, o isopropanol, assim como o 1- propanol, é um bom candidato a um inibidor termodinâmico de hidratos de dióxido de carbono, podendo impedir a formação de hidrato de CO₂ em tubulações para o transporte de CO₂ para locais de sequestro, devido à menor ocupação de moléculas de 1-PrOH nas cavidades de hidrato e à maior ligação de hidrogênio entre as moléculas hospedeira.

Figura 2.10 – Dados Experimentais de equilíbrio fases de hidratos de CO₂ em sistemas inibidos por 1-propanol, concentrações de 1 a 10% em massa.

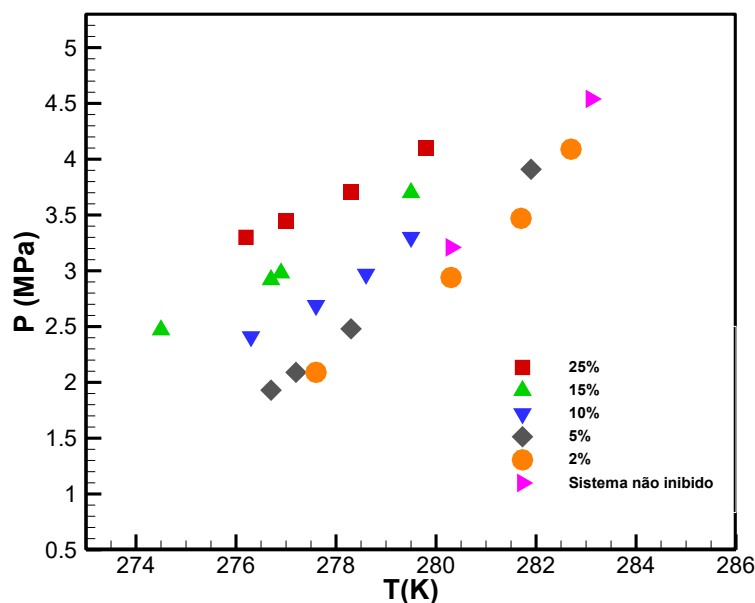


Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2013)

Os dados de dissociação de hidratos de CO₂ e água pura e também na presença de 2 a 25% em massa das soluções aquosas de isopropanol foram relatados por Seif *et al.* (2018). Estes dados validaram as hipóteses de Lee *et al.* (2014), as quais citavam que o isopropanol age como inibidor termodinâmico para esta espécie de hidrato de gás, e suportaram uma nova classificação da eficiência deste inibidor neste sistema. No referido estudo, um dos principais objetivos era medir o hidrato em condições de dissociação para o sistema água + CO₂ + isopropanol.

Neste sistema, o isopropanol em concentrações de 2 a 5% em massa não age significativamente como inibidor termodinâmico, sendo um mero expectador ou um inibidor de baixa eficiência, mas em concentrações mais elevadas, de 10 a 25% em massa, atua como inibidor termodinâmico usual. Para os outros sistemas de hidratos, com o 1-propanol como candidato a agente inibidor, Seif *et al.* (2018) concluíram que o propanol é, de fato, um inibidor termodinâmico de hidrato de CO₂, mas provavelmente não atua como inibidor termodinâmico significativo ou promotor para hidrato de CH₄. Os resultados agrupados que estão dispostos na Figura 2.11 explicitam essa classificação da potência de inibição do isopropanol em baixas e relativamente altas concentrações de inibidor.

Figura 2.11 – Dados experimentais do equilíbrio fases de hidratos de CO₂ em sistemas inibidos por isopropanol



Fonte: Adaptado de Seif *et al.* (2018)

2.4.2. Hidratos de metano e o isopropanol como promotor termodinâmico

De acordo com os comportamentos expostos na seção anterior, uma revisão contendo dados do isopropanol que exibem a possibilidade da sua influência na promoção de hidratos de metano foi realizada.

Dados experimentais de equilíbrio de fases de hidratos de metano com soluções aquosas de isopropanol a 10,0, 16,4 e 25,0% em massa, sob pressões de 40 a 450 bar, foram obtidos inicialmente por Østergaard *et al.* (2002). Os resultados mostram que o isopropanol não tem o efeito aparente de inibição o qual seria esperado de um álcool e pode, de fato, participar na formação de clatratos. Conseqüentemente, o isopropanol foi modelado como composto formador de hidrato usando um modelo termodinâmico. Comparações entre hidrato experimental, dados de dissociação e previsões do modelo termodinâmico indicaram que o isopropanol pode participar da estrutura do tipo sII na formação de hidratos, ocupando a maior cavidade da estrutura de hidratos.

Segundo Østergaard *et al.* (2002), o isopropanol age estabilizando as moléculas de hidratos, e é importante estabelecer as particularidades das cavidades e estruturas nas quais este pode ocupar. Com relação ao diâmetro molecular, o isopropanol é muito grande (3,33 Å) para entrar em qualquer uma das cavidades da estrutura de hidrato sI (2,55-2,90 Å), mas poderia ser acomodado pela maior cavidade da estrutura sII (3,33 Å). Em termos de estrutura sH, o

isopropanol provavelmente é muito pequeno para estabilizar a cavidade grande (4.31 Å). É importante notar que o tamanho por si só não determina se um componente é um formador de hidrato, uma vez que parâmetros como a forma e a natureza química da molécula hóspede também são potencialmente importantes.

Em estudos subsequentes, Ohmura *et al.* (2004) relataram a confirmação da formação de hidratos da estrutura do tipo sII em sistemas com água-metano-isopropanol previamente sugerido por Østergaard *et al.* (2002), baseando-se na comparação dos dados de equilíbrio de fase com os correspondentes e previsões estatístico-termodinâmicas. A partir de uma amostra de cristal de hidrato obtida após um procedimento experimental de formação de hidratos em um sistema de metano-isopropanol-água a 25,0 bar e 0,85 °C, preparada com base em massa de 16,4% de uma solução aquosa de isopropanol, uma análise de difração de raios-X foi realizada. A medição foi realizada a 113 K. O padrão de difração de raios X indicou que a estrutura cristalográfica do hidrato era a estrutura II. O conjunto de dados pressão-temperatura para equilíbrio trifásico H-L_w-V foi de -0,15 a 9,85°C e 20 a 50 bar.

Estes dados de dissociação de hidrato de gás obtidos por Ohmura *et al.* (2004) para o sistema metano-isopropanol-água foram relatados por Mohammadi e Richon (2007), que através de um método isocórico e com concentração de 10% em massa de isopropanol apresentaram uma boa concordância com os trabalhos anteriores.

A possível capacidade que o isopropanol (assim como o terc-butanol ou etanol) tem de formar hidratos incentivou Chapoy *et al.* (2008) a iniciarem uma investigação mais aprofundada sobre essa problemática. Assim sendo, foi avaliado o potencial de formação de hidrato para n-propanol em condições de dissociação. Foram medidas soluções aquosas de 10, 16,4 e 25% em massa de n-propanol na presença de metano sob pressões de até 400 bar. Esses dados revelaram a existência de um ponto peritético a -10,10°C e a formação de clatratos no sistema n-propanol-água.

Os resultados mostram que o n-propanol não apresenta efeito inibidor de hidrato, o que seria esperado de um álcool e pode, de fato, participar da formação de clatratos. Comparações entre dados experimentais de dissociação de hidratos e previsões de modelos sugeriram que o n-propanol pode participar da estrutura sII de formação de hidratos, ocupando a maior cavidade 5¹²6⁴ da estrutura.

Hidratos formados a partir de metano e diferentes concentrações de 1-propanol ou isopropanol foram determinados experimentalmente por Maekawa (2008) entre temperaturas de 0,84 e 13,95°C e pressões de até 110MPa. Segundo o mesmo autor, cada propanol tem um efeito inibidor e/ou promotor diferente na formação de hidrato, dependendo da sua

concentração. Uma transição estrutural de uma estrutura sI para uma estrutura de hidrato diferente ocorreu em concentrações entre 3 e 5% em massa para 1-propanol, e entre 2 e 3% em massa de isopropanol.

Um estudo numérico foi realizado por Zhurko *et al.* (2010) sobre hidratos de metano, utilizando composições de concentrações até 42% molar de isopropanol e n-propanol, sob uma faixa de pressão de 10 a 160 bar. Tanto o isopropanol quanto o n-propanol formam hidratos duplos com metano, de estrutura do tipo sII.

Os álcoois de cadeia pequena como o etanol, 1-propanol e isopropanol são miscíveis em água e formam fortes ligações de hidrogênio com moléculas de água e são, geralmente, conhecidos como inibidores da formação de hidratos de clatrato. No entanto, de acordo com Alavi *et al.* (2010), na presença de metano ou outros gases de ajuda, essas substâncias podem acabar se unindo em uma estrutura com características semelhantes a hidratos de gás. Diante disso, foram realizadas simulações de dinâmica molecular usadas para caracterizar a região de associação *help gas-host* (gás de ajuda, convidado) entre a ligação de hidrogênio das moléculas e dinâmica dos convidados do clatrato na estrutura binária, do tipo sII de metano com etanol, 1-propanol e isopropanol, na temperatura faixa de 100 a 250 K, para obter informações sobre a estabilidade desses materiais. Foi observado que esses álcoois formam estruturas com ligações dinâmicas de hidrogênio de longa duração, mantendo a estrutura geral da gaiola da forma do hidrato do tipo sII. A presença do metano e as porções hidrofóbicas dos álcoois estabilizam a fase hidrato, apesar da forte ligação de hidrogênio álcool-água. Foi estudado em suma o efeito das moléculas de álcool sobre a estrutura, as propriedades do hidrato e o efeito da ligação de hidrogênio convidado-hospedeiro na dinâmica do hóspede.

O aprisionamento de isopropanol (2-PrOH) como um co-hóspede da estrutura II (sII) hidratada na presença de CH₄ e CO₂ foi verificada experimentalmente por Lee *et al.* (2013), com foco no comportamento da fase macroscópica e análise microscópica dos métodos como difração de raios X (PXRD) e espectroscopia de RMN. O isopropanol funcionou como um promotor de hidrato nos sistemas CH₄ + 2-PrOH, enquanto funcionava como um inibidor aparente de hidratos nos sistemas CO₂ + 2-PrOH, apesar da oclusão de 2-PrOH nas redes de hidratos. Os hidratos de CO₂ + 2-PrOH foram identificados como cúbicos (Fd3m) do tipo sII. A partir dos espectros de ¹³C RMN, verificou-se que em uma menor concentração de 2-PrOH as menores gaiolas 5¹² do sII eram ocupadas apenas por moléculas de CH₄, enquanto que as grandes gaiolas 5¹²6⁴ eram compartilhadas pelas moléculas de CH₄ e 2-PrOH. Os sistemas foram avaliados em concentrações variando de 1 a 15% em massa de inibidor, e sob pressões de 10 a 41,0 MPa e temperaturas variando de 1,15 a 8,85°C.

O 1-propanol (1-PrOH), um álcool secundário semelhante ao isopropanol, forma hidratos simples de estrutura cúbica à temperaturas muito inferiores ao ponto de congelamento da água, mas também forma hidratos duplos de 1-PrOH, sob a pressão de um gás de ajuda como o CH₄ (LEE *et al.*, 2014). Neste estudo, as condições de estabilidade da estrutura cristalina e da distribuição de convidados dos hidratos, de 1-PrOH com CH₄ e CO₂, foram determinadas por meio de medidas macroscópicas de equilíbrio da fase hidratada e métodos analíticos microscópicos como espectroscopia ¹³C RMN e PXRD.

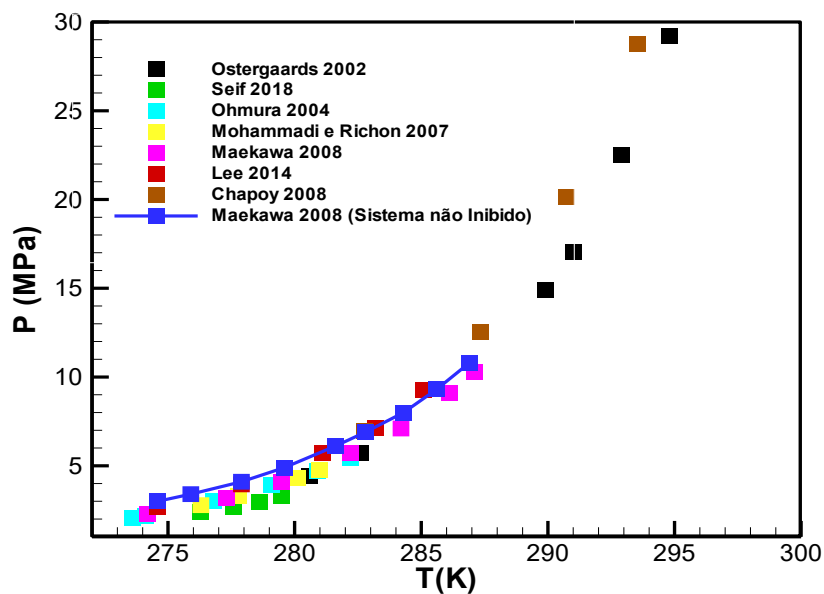
A composição e a estrutura do isopropanol e do hidrato de metano, sintetizados a partir de soluções de isopropanóis, com concentrações de 6,2 a 17,9% em massa, foram os objetos de estudo de Sizikov e Manakov (2014), onde foi verificado que o hidrato possuía uma estrutura cúbica sII para toda a faixa de concentração (-29,95 a 0,85 °C e de 52 a 100 bar). O estudo mostrou que o isopropanol é um componente promissor para a formação de hidratos, cujas soluções aquosas podem ser, vantajosamente, usadas em processos de separação, usando a tecnologia de formação de hidrato de gás mediante temperaturas abaixo de 0,05°C e para armazenamento de gás na forma de hidrato de *doublegas* (hidrato duplo).

As condições de equilíbrio e dissociação de hidrato de metano, assim como de dióxido de carbono, na presença de soluções aquosas de 1-propanol / isopropanol, foram estudados por Seif *et al.* (2018). Para o sistema de água + CH₄ + isopropanol foram medidos uma faixa de concentração de 0 a 0,25 % em massa, em temperaturas de 1,35-9,95°C e 19,3-45,4 bar de faixas de pressão, via método isocórico e via simulação por um modelo termodinâmico que foi desenvolvido e baseado em combinações do modelo de van der Waals e Platteeuw, equação de estado de Peng-Robinson (PR EdE) e modelos de coeficientes de atividade NRTL e Wilson.

Nestes sistemas, onde o metano e o isopropanol foram analisados, o isopropanol provavelmente não atuou como inibidor termodinâmico significativo ou promotor eficiente para hidratos de CH₄ em concentrações de baixas a moderadas. No entanto, o isopropanol, em altas concentrações, agiu como promotor termodinâmico dos hidratos de CH₄.

A Figura 2.12 mostra dados para concentração em massa fixa de 10% de isopropanol para sistemas nos quais os hidratos de metano são formados. Uma curva para o sistema de água pura foi destacada de Maekawa (2008) devido a vasta quantidade de dados experimentais, a fim de comparar visualmente o efeito da promoção de hidratos causada pelo isopropanol. Pode-se observar o acréscimo das curvas de equilíbrio (para a direita), uma vez que os hidratos são formados e não inibidos, onde uma retração da temperatura de equilíbrio seria esperada (para a esquerda).

Figura 2.12 – Dados para concentrações fixas de 10% em massa do isopropanol como promotor de hidratos em sistemas água + metano



Fonte: o autor

A Tabela 2.2 resume tudo que foi referenciado nesta unidade que disserta sobre hidratos de metano e o isopropanol como promotor termodinâmico, citando o ano do estudo, a metodologia aplicada, concentrações de inibidor/promotor termodinâmico e a faixa de pressão/temperatura nos quais os experimentos se processaram.

Tabela 2.2 – Resumo dos estudos onde o isopropanol se comporta um promotor de hidratos de metano

ANO	AUTOR(ES)	MÉTODO	P(MPA)	T(K)	X%(g)
2002	Østergaard <i>et al.</i>	Isocórico	4-49	280-290	10-25
2004	Ohmur, <i>et al.</i>	Isocórico	2-5	272-282	10
2007	Mohammadi e Richon	Isocórico	2-4	276-281	10
2008	Chapo, et al	Isocórico	3-37	254-271	8-10
2008	Maekawa	Isocórico	3-10,3	274-287	2-10
2010	Alavi, <i>et al.</i>	Isobárico	-	100–250	-
2010	Zhurk, <i>et al.</i>	Isocórico	1-20	-20-15	2-42
2013	Le, <i>et al.</i>	Isocórico	2,5-10	273-284	1-15
2014	Sizikov e Manakov	Isobárico	1-10	253-280	6,2-17,9
2018	Sei, <i>et al.</i>	Isocórico	1,9- 4,5	274- 283,1	2-25

Fonte: o autor

Os métodos anteriormente descritos usaram uma metodologia isocórica devido à facilidade da visualização do comportamento da pressão e temperatura, praticidade nos aparatos e manuseios experimentais e segurança. Observou-se um cenário onde os dados experimentais do equilíbrio de fases de hidratos de metano (e também para os dados de CO₂) são escassos, ou de uma certa forma inconclusivos no tocante aos potenciais de inibição e promoção.

A Tabela 2.3 apresenta um resumo de dos trabalhos onde o isopropanol esteve presente nas caracterizações experimentais ou numéricas de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono e metano inibidos.

Tabela 2.3 – Resumo dos trabalhos onde o isopropanol foi caracterizado em sistemas de hidratos de CH₄ e CO₂.

Referência	Metodologia	Gás	Concentração de isopropanol (%)	T (K)	P (MPa)	Modelagem	Equação de estado utilizada	Parâmetros otimizados	Probabilidade de oclusão	Promotor / Inibidor
Alavi (2010)	Simulação molecular	CH ₄	-	100–250	0-10	Não	-	-	-	Promotor
Ohmura <i>et al.</i> , (2004)	Raio X	CH ₄	16.4	273-282	2.0 - 5.0	-	-	-	-	Promotor
Zhurko (2010)	Regressão linear	CH ₄	16.7	268.85 - 283.15	1.0 - 10.0	Não	-	-	-	Promotor
Østergaard (2002)	Modelagem	CH ₄	10.0 / 16.4 / 25.0	280 - 300	4.0 - 50.0	Sim	Valderrama modification of the Patel and Teja	Kihara	-	Promotor
Lee (2013)	Raio X e RMN	CH ₄ E CO ₂	1.0 / 5.6 / 10.0 / 15.0	272.5 - 286.4	1.5 - 10	Não	-	-	Sim	Promotor /inibidor
Seif (2018)	Modelagem	CH ₄ E CO ₂	2.0 / 5.0 / 10.0 / 15.0 / 25.0	274.5 - 283.1	1.93 - 4.54	Sim	Peng-Robinson / NRTL and Wilson	Langmuir	-	Promotor /inibidor
Maekawa (2008)	Regressão linear	CH ₄	2.0 / 3.0 / 4.0 / 6.0 / 8.0 / 10.0 / 12.0 / 16.4	274.0 - 287.1	Up 11.0	Não	-	-	-	Promotor

Referência	Metodologia	Gás	Concentração de isopropanol (%)	T (K)	P (MPa)	Modelagem	Equação de estado utilizada	Parâmetros otimizados	Probabilidade de oclusão	Promotor
Mohammedi and Dominique (2007)	Regressão linear e comparação com literatura	CH ₄	16.4	276.3 - 281.0	2.78 - 4.76	Não	-	-	-	Promotor
Sizikov (2014)	Raio X	CH ₄	6.2 / 7.7 / 8.7 / 10.0 / 11.6 / 14.3 / 17.9	260 - 279		Não	-	-	-	Promotor

Fonte: o autor

2.5. Comentários Finais

Uma revisão bibliográfica foi apresentada, apontando a evolução dos estudos a respeito da formação de hidratos, o avanço dos estudos de sistemas inibidos termodinamicamente e um estudo mais aprofundado de hidratos de dióxido de carbono e metano sob altas pressões e diferentes faixas de temperatura.

Com a exploração de poços de óleo e gás em águas cada vez mais profundas, encontra-se um cenário que favorece a formação destes hidratos. Uma vez que o uso de inibidores termodinâmicos menos usuais se faz necessário por facilidades de acesso, a busca do aprimoramento de modelos termodinâmicos capazes de prever o equilíbrio de fases dos hidratos é relevante para o bom funcionamento da operação de exploração e produção de óleo e gás.

Os trabalhos existentes na literatura em sistemas de hidratos de CO₂ e CH₄ na presença de isopropanol não são totalmente conclusivos. Esta prerrogativa implica na necessidade de um maior banco de dados experimentais com isopropanol, que investiguem o potencial de inibição ou promoção de hidratos desse componente de maneira isolada e em misturas (como, por exemplo, em misturas com cloreto de sódio, buscando simular as condições da água auto inibida dos sistemas de exploração *offshore*) e sua influência em condições de pressões elevadas.

Com base nos trabalhos anteriores realizados, este estudo pode contribuir para o aprimoramento de modelos de predição de hidratos, alimentando os *softwares* com novos dados de inibidores termodinâmicos pouco usuais e em sistemas de altas pressões, buscando validar os potenciais de formação e inibição de hidratos do isopropanol em si.

Nesses termos, o presente trabalho contribuirá para a compreensão do equilíbrio de fases e formação de hidratos de dióxido de carbono e metano na presença de isopropanol e cloreto de sódio, a partir de uma metodologia experimental isocórica.

3 METODOLOGIA

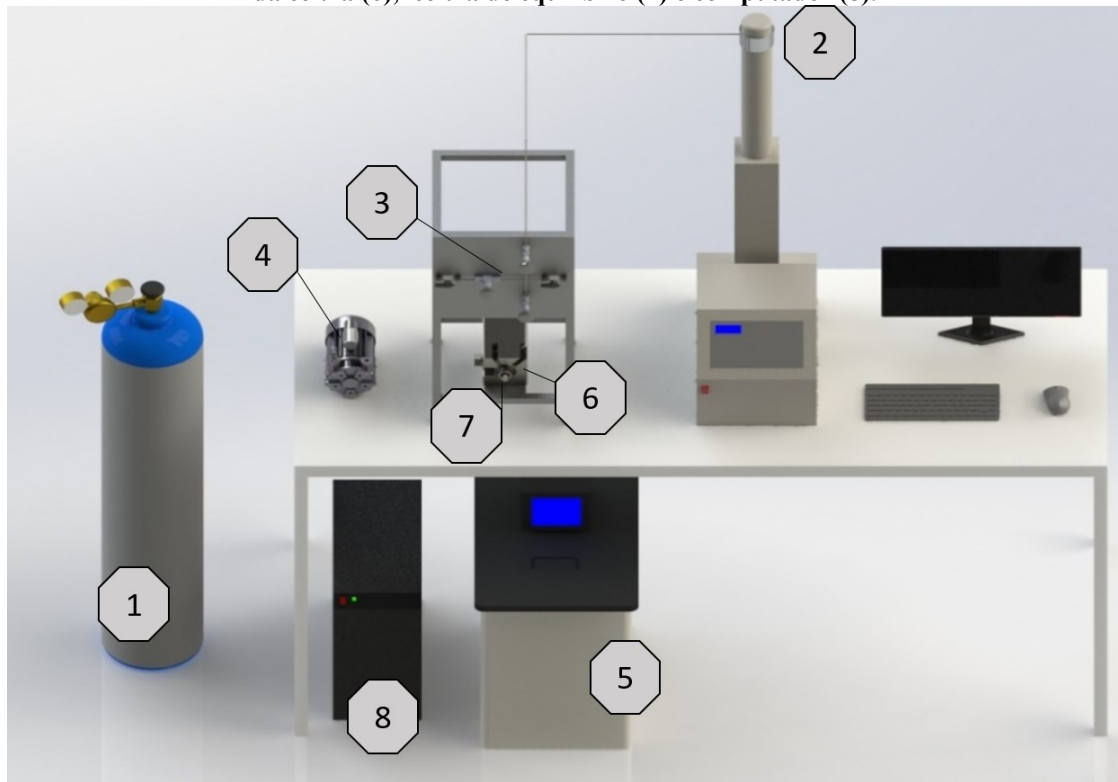
Nesse capítulo, é descrita a metodologia experimental e teórica desenvolvida para a execução do trabalho. Primeiramente, o aparato experimental será apresentado. Em continuidade, apontam-se os procedimentos experimentais, bem como as técnicas utilizadas no processamento de dados e, em seguida, apresenta-se uma grade de testes. O capítulo é finalizado com uma descrição da modelagem termodinâmica utilizada.

3.1. Metodologia Experimental

O aparato experimental utilizado está localizado no Laboratório de Garantia de Escoamento, que faz parte do Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Esse mesmo módulo de equilíbrio de fases também foi utilizado anteriormente por Kakitani (2014), Ferrari *et al.* (2016), Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019). Algumas modificações foram realizadas para o prosseguimento da metodologia vigente. A Figura 3.1 mostra um esquema simplificado da bancada experimental do NUEM-UTFPR. A estrutura conta com duas linhas de alimentação, sendo uma acoplada a uma bomba seringa e uma outra disposta em um engate rápido, uma linha de comunicação com a célula de equilíbrio e uma linha de purga para a saída do gás.

O aparato é composto por um cilindro de gás (1) que atua na alimentação da bomba seringa (2), bomba a qual possui um cilindro interno de 266 mL e pressão de trabalho de até aproximadamente 300bar, interligada por um conjunto de válvulas (3) e, quando necessário, acoplado a uma bomba de vácuo (4). O aparato também contém um banho de recirculação termostático (5), utilizado para controlar a temperatura da célula de equilíbrio, circulando o fluido de arrefecimento através do trocador de calor (6) da célula. Toda a linha de distribuição é controlada pelo conjunto de válvulas, descrito anteriormente, que mantém a metodologia isocórica dinâmica. Por fim, a célula de equilíbrio (7) consiste em um vaso de pressão em aço inox 316, com capacidade máxima de 25 mL, diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. Uma bomba de vácuo é usada para remover o ar da tubulação e o ar dissolvido na fase aquosa. Os dados são monitorados por transdutores de pressão e temperatura e são coletados e armazenados em um computador (8).

Figura 3.1 – Representação esquemática da bancada experimental: Cilindro de gás (1), bomba seringa (2), conjunto de válvulas (3), bomba de vácuo (4), banho de recirculação termostático (5), trocador de calor da célula (6), célula de equilíbrio (7) e computador (8).



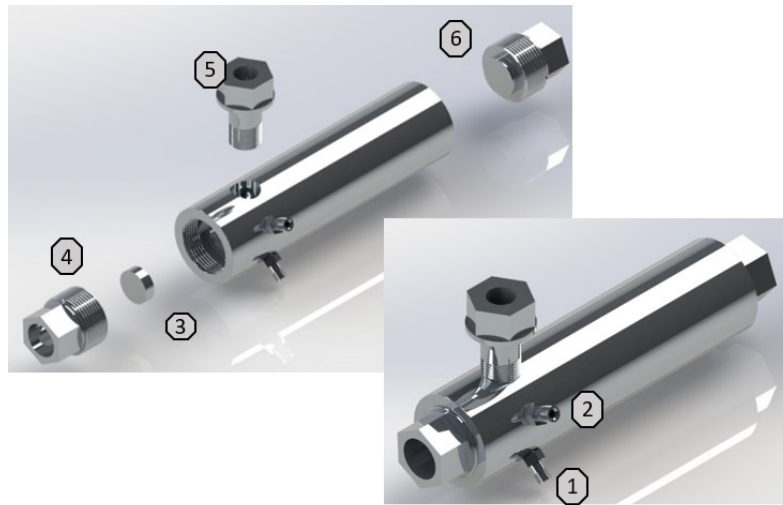
Fonte: o autor

3.1.1. Célula de equilíbrio: detalhes e configurações de uso

A célula de equilíbrio, Figura 3.2, possui duas entradas superiores: uma para a válvula de alimentação e transmissor de pressão (1) e outra conexão para o sensor de temperatura (2); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral (5) (diâmetro 15,87 mm e espessura 4,76 mm) e uma entrada frontal também com janela de safira (3) (diâmetro 25,4 mm e espessura 9,52 mm). A existência de uma janela lateral (5) na célula permite a iluminação para visualização do interior através da janela frontal. A parte traseira da célula (6) é vedada através de um tampão de aço inoxidável. A vedação das janelas de safira foi feita com anéis de nylon. A célula de equilíbrio pode ser usada em duas configurações: visualização e alta pressão.

Na configuração de visualização, a janela de safira lateral permite a iluminação, enquanto a janela frontal permite a visualização direta do interior da célula. Isso permite a confirmação visual da formação de hidratos ou de uma possível fase condensada.

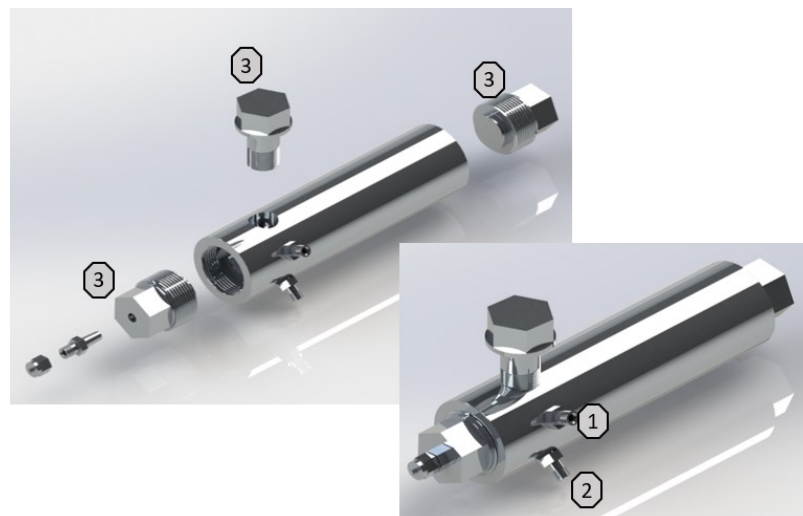
Figura 3.2 – Célula de equilíbrio – Configuração de visualização
(1) Conexões de pressão e carga, (2) medição de temperatura, (3) janela de safira, (4) plugue frontal, (5) janela de iluminação e (6) plugue traseiro



Fonte: o autor

Para evitar problemas com vazamentos a altas pressões, as janelas de safira podem ser substituídas por tampões de aço inoxidável. A configuração de alta pressão, Figura 3.3, permite o aperto máximo dos plugues das células, evitando vazamentos sem o risco de rompimento da janela de safira. A desvantagem é a impossibilidade de confirmação visual das fases, o que pode ser contornado pela análise dos dados de pressão, volume e temperatura para a identificação de hidratos.

Figura 3.3 - Célula de equilíbrio em configuração de alta pressão. (1) conexões de pressão e carregamento; (2) medição de temperatura; (3) tampões



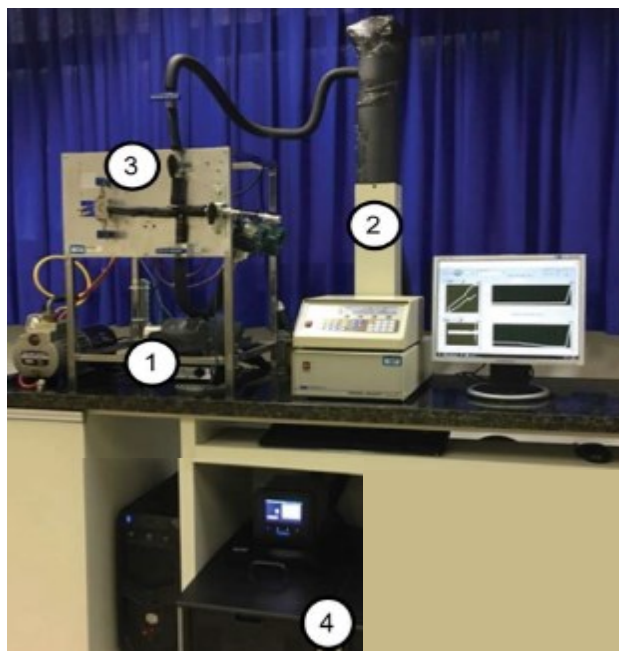
Fonte: o autor

3.1.2. Equipamentos auxiliares e suas funções

A bancada experimental conta com um agitador magnético sem aquecimento, a fim de proporcionar uma melhor mistura dos compostos. Uma bomba de seringa Teledyne® Isco® é diretamente conectada ao conjunto de válvulas até chegar a célula de equilíbrio. Essa bomba possui uma capacidade de 266,00 ml, com uma incerteza de $\pm 0,0001$ ml. A bomba possui uma função de pressão constante, que altera seu volume, para manter a pressão do ponto de ajuste, sendo possível acessar diversos estágios de pressão.

Uma sonda (PT-100) mede a temperatura no interior da célula de equilíbrio com uma incerteza de 0,21 K (intervalo de confiança de 95%). Um transdutor (EJX510A - Yokogawa) mede a pressão na célula de equilíbrio com uma incerteza de 0,30% (intervalo de confiança de 95%). Os sinais são recebidos por um computador, que registra os dados ao longo do tempo. A Figura 3.4 mostra o aparato experimental, atualmente, em que (2) é a bomba de seringa, conectada à célula de equilíbrio (1) através do ajuste das válvulas (3). O banho de circulação (4) é usado para controlar a temperatura da célula de equilíbrio através do trocador de calor da célula.

Figura 3.4 –Bancada Experimental



Fonte: o autor

Uma balança analítica com precisão de 1 mg (95% de nível de confiança) foi utilizada para medir as concentrações das soluções contendo diferentes teores de inibidores, que foram calculadas através da quantidade de massa de água e inibidor.

3.1.3. Materiais / Insumos

O dióxido de carbono e o metano foram fornecidos pela White Martins (Gases Industriais). O isopropanol foi fornecido pela Neon Comercial (Produtos Químicos) e o cloreto de sódio fornecido pela Dinâmica (Produtos Químicos). A Tabela 3.1 mostra as purezas destes compostos. A água destilada foi preparada em nosso próprio laboratório.

Tabela 3.1 – Materiais utilizados nos experimentos

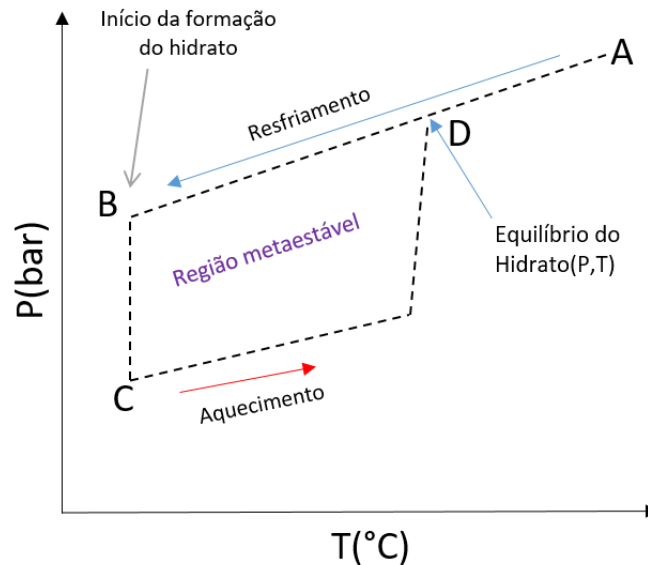
N.	Composto Químico	Símbolo	Pureza
1	Dióxido de Carbono	CO ₂	99.99%
2	Metano	CH ₄	99.99%
3	Isopropanol	C ₃ H ₈ O	99.74%
4	Cloreto de Sódio	NaCl	99%
5	Água destilada	H ₂ O	-

Fonte: o autor

3.2. Procedimento experimental isocórico

Algumas metodologias foram desenvolvidas para o estudo de equilíbrio de fases da formação dos hidratos. Uma revisão mais detalhada sobre estas técnicas pode ser encontrada em Sloan e Koh (2008), sendo mais comumente encontrados na literatura os procedimentos a temperatura constante (método isotérmico) ou volume constante (método isocórico). Ambos os métodos, geralmente, utilizam células de equilíbrio com a possibilidade de trabalho sob alta pressão. O método isocórico utilizado neste trabalho tem sua metodologia descrita graficamente a partir da Figura 3.5 (Adaptado de SLOAN E KOH, 2008). Nesta figura, é mostrado um diagrama pressão *versus* temperatura simbolizando o as etapas para obtenção do equilíbrio de fases de hidrato de gás em uma célula de equilíbrio a volume constante, monitorando-se o comportamento da pressão com a temperatura.

Figura 3.5- Diagrama pressão versus temperatura de formação de hidrato de metano



Fonte: Adaptado de Sloan e Koh, 2008

O início do experimento se dá no ponto A, a uma temperatura e pressão conhecidas, acima do ponto de equilíbrio. O sistema é, então, resfriado até uma temperatura na qual o sistema esteja inserido na região de formação de hidratos (reta AB), para estimular a nucleação e o crescimento (formação) das estruturas dos hidratos. Nesse processo, ocorre uma contração do gás, devido à diminuição da temperatura e a formação de uma fase sólida, o que justifica a queda linear da pressão em função da temperatura.

Não ocorre formação de hidrato no ponto D (pressão e temperatura de equilíbrio), devido ao fato da nucleação dos hidratos ser um processo estocástico (SLOAN E KOH, 2008), ou seja, a formação dos hidratos depende de vários fatores como a taxa de resfriamento, o grau de subresfriamento, o efeito memória da água (regiões onde pequenos núcleos facilitam a reformação dos hidratos), a presença de impurezas, a possibilidade de não ter repetibilidade (TOHIDI *et al.*, 2000) e a metaestabilidade do sistema.

O ponto B marca a formação dos hidratos, uma vez que nesse ponto a pressão e a temperatura do sistema se encontram em uma condição mais favorável à formação. A queda de pressão ocorre entre os pontos B e C devido à formação e crescimento dos hidratos, pois nessa etapa acontece a oclusão das moléculas de gás nas estruturas cristalinas dos hidratos. A partir do ponto C, é iniciado o aumento gradual da temperatura, ou seja, a dissociação. O processo de dissociação é representado entre os pontos C e D. No ponto D, os hidratos do sistema foram completamente dissociados. A região onde o ponto D intercepta a curva AB é o ponto que marca as condições de equilíbrio do hidrato.

3.2.1. Procedimento experimental

O procedimento experimental foi dividido em cinco etapas, considerando-se desde a limpeza e montagem da célula, até a formação, dissociação de hidratos e retomada dos novos experimentos. Esta divisão é observada conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6- Fluxograma do Procedimento Experimental



Fonte: o autor

Inicialmente, o sistema é montado a partir de uma condição inicial, em que todos os aparatos estão livres de impurezas e em condições de uso (secos e a temperatura ambiente). Conforme a configuração desejada, a célula é vedada e montada com os respectivos *plugs*. Em sequência, utilizando uma seringa de pequena capacidade, insere-se aproximadamente 24 ml de solução aquosa no interior da célula de equilíbrio. Este valor foi selecionado em função da altura nominal do transdutor de temperatura disposto na célula, limitações de volume e, também, a fim de obter uma quantidade ótima de hidratos formados, dada uma proporção de moléculas de água e gás, de acordo com o número de hidratação, visando garantir a formação de hidratos (SLOAN E KOH, 2008). Antes e depois da inserção do líquido, é feita uma

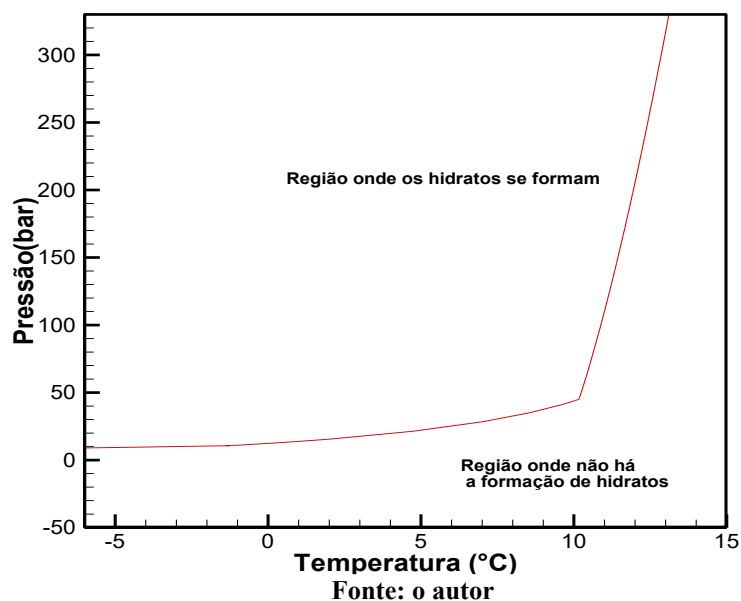
despressurização das linhas e da célula com o auxílio de uma bomba de vácuo, visando à remoção de ar ainda presente.

Na sequência, injeta-se via bomba seringa o gás (CO_2 ou CH_4 dada a escolha do gás de trabalho) na linha, através de uma válvula tipo agulha, levemente aberta por alguns segundos, para que todo o sistema (toda linha em conformação aberta), se apresente livre da presença de gases atmosféricos no interior do sistema (purga). Logo após, o gás é injetado a baixa pressão; essa injeção deve ser feita visando não arrastar os componentes voláteis da fase líquida e o não espalhamento da fase líquida, prevenindo o possível bloqueio da linha de aferição de pressão ou uma falsa leitura da linha de aferição de temperatura.

O gás é inserido até a pressão desejada e, em seguida, a linha de alimentação é fechada à temperatura ambiente e assim mantida por 8 horas em um teste de estanqueidade para verificar se há algum vazamento. Se a pressão permanece constante, ao longo do tempo, não há vazamentos e o líquido já está saturado de gás, assim, pode-se passar à próxima etapa do procedimento. Caso haja vazamentos, estes devem ser eliminados e a pressão deve ser restabelecida.

Um ajuste da temperatura no banho termostático deve ser feito, monitorando-o para que a temperatura da célula permaneça na temperatura de trabalho desejada para o início do experimento, para que, então, o resfriamento possa ser feito. Inicia-se o resfriamento, fazendo um controle de temperatura na célula de equilíbrio, para que o sistema adentre na região de formação de hidratos, como ilustra a Figura 3.7, de maneira controlada.

Figura 3.7- Diagrama de fases de hidratos de dióxido de carbono



Aguarda-se a observação visual da formação de hidratos e a confirmação de uma queda de pressão devido ao consumo de gás. O período referente à queda de pressão é o período onde os hidratos se desenvolvem mais rapidamente, ou seja, crescem. Com a estabilização do crescimento, inicia-se a etapa de dissociação com a variação em rampa da temperatura do sistema através de um controle via *software* (*LabView*). Para o aquecimento, é aplicada uma taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$, com incrementos de $0,05^{\circ}\text{C}$ por passo para a região de previsão em que os hidratos ainda não iniciaram a sua dissociação. Para a etapa de dissociação, é aplicada uma taxa de $0,05^{\circ}\text{C}/\text{h}$ com incrementos de $0,02^{\circ}\text{C}$.

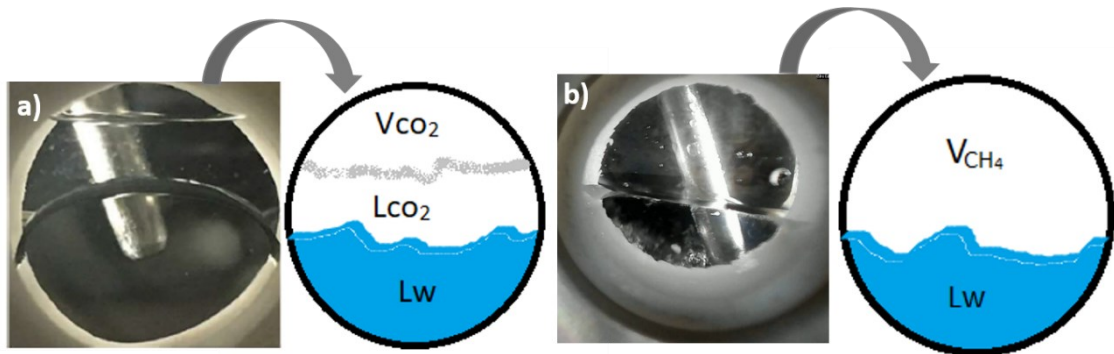
A aquisição de cada ponto experimental leva entre 2 a 3 dias para sistemas não inibidos, e de 4 a 5 dias para sistemas inibidos, dependendo do teor de inibidor utilizado (menos inibidor implica em um menor tempo experimental, uma vez que o sistema forma hidratos mais rapidamente) e do efeito memória da água no sistema, que diminui o tempo de nucleação em formações sequenciais –, após a primeira dissociação de hidratos, permanecem estruturas residuais no sistema na forma de arranjos poliédricos menores do que um núcleo crítico, com cadeias de hidrato parcialmente formadas. Evidências macroscópicas da existência destas estruturas residuais através da medida da viscosidade aparente de solução, após formação e dissociação de hidratos, foram verificadas por Sloan e Koh (2008).

3.2.2. Comportamento típico de um procedimento experimental isocórico: procedimento, formação e dissociação de hidratos

Logo após a célula de equilíbrio passar por um processo de higienização e secagem, o procedimento experimental se inicia com a montagem, onde, dependendo da conformação a ser utilizada (alta pressão ou visualização), as peças corretas são conectadas, o agitador magnético é inserido e o ambiente é conectado ao sistema de válvulas, sendo carregada com água e/ou o inibidor termodinâmico desejado. Nesta etapa, a temperatura da célula é mantida baixa (abaixo da temperatura ambiente), a fim de prevenir que vapor de água escape da fase aquosa.

Após a conclusão do procedimento de vácuo, a válvula que conecta a bomba seringa à célula de equilíbrio, é aberta lentamente, permitindo que o gás de estudo entre na célula. No início, é possível visualizar duas fases: fase de vapor rica em CH_4 ou CO_2 e fase aquosa. Ao aumentar a pressão e variar a temperatura, a fase vapor pode condensar, no caso do CO_2 , e duas ou três fases podem ser visualizadas durante o experimento. A Figura 3.8 mostra as possibilidades da disposição das fases.

Figura 3.8- Disposição das fases. (a) CO₂, (b) CH₄



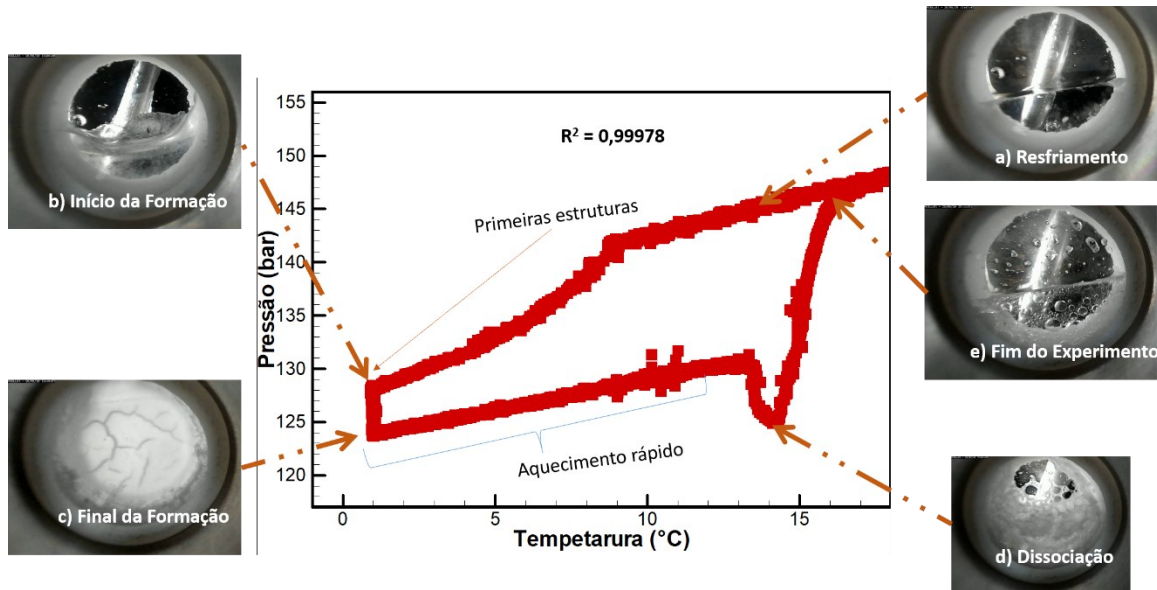
Fonte: o autor

Para a determinação de um ponto de equilíbrio, dados de pressão e temperatura são mostrados na Figura 3.9, em que o ponto de equilíbrio é encontrado no cruzamento das linhas de resfriamento e de dissociação. Esta região pode ser identificada pela mudança na inclinação das curvas no gráfico de pressão *versus* temperatura, onde a interseção das linhas pode ser determinada a partir de uma regressão linear. Este procedimento foi realizado para todos os pontos de dados obtidos.

Para o experimento realizado na Figura 3.9, durante a etapa de resfriamento (a), a pressão diminui inicialmente devido à contração térmica das fases. Uma vez formados os hidratos (b), há uma mudança de inclinação, indicando sua presença. À medida que o processo de resfriamento continua, mais hidratos são formados e a pressão muda de acordo com esse crescimento.

A conversão total da água do sistema em hidratos não é garantida, pois quando a fase sólida hidrato se forma a movimentação do agitador magnético se torna limitada, podendo inclusive parar de se mover ao longo do experimento. No entanto, como o foco do presente trabalho é o ponto de dissociação, desde que hidratos sejam formados, a quantidade formada não influencia no ponto de equilíbrio, pois o ponto de equilíbrio de dissociação é o momento o qual o último cristal de hidrato se dissociou.

Figura 3.9- Diagrama de fases de um experimento de equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono. Condições iniciais: 150 bar e 25°C. Ponto de Equilíbrio: 145 bar e 16,4°C



Fonte: o autor

Na etapa de aquecimento rápido (c-d), a pressão aumenta mais rapidamente devido à expansão térmica das fases. À medida que o experimento avança na etapa de dissociação (d), na etapa do aquecimento lento, a pressão sobe lentamente, em alguns casos pode existir uma leve queda de pressão, isto acontece porque mais hidratos são formados, uma vez que o sistema ainda está dentro da região de formação de hidratos, que é uma região metaestável. Quando a temperatura de equilíbrio é atingida, a pressão retorna para inclinação inicial do experimento (as linhas de pressão final e inicial irão se sobrepor), indicando que todos os hidratos foram dissociados, e o experimento chegou ao fim (e), onde a temperatura de equilíbrio pode ser determinada para a pressão especificada em um dado volume fixo.

Uma regressão linear é feita com os pontos de dados que são consistentes com o resfriamento e etapas de dissociação. Para uma boa regressão linear, o valor para R^2 deve ser próximo de um. Como visto na Figura 3.9, são obtidos valores de 0,99 para R^2 , confirmando que o processo de dissociação (etapa d-e) é de fato linear em relação à pressão e temperatura.

3.2.3. Grade de testes

Os testes foram realizados nas pressões e concentrações mostradas na Tabela 3.2 e Tabela 3.3 para hidratos de CO_2 e CH_4 , respectivamente, com água pura e com a presença de inibidores termodinâmicos. As pressões selecionadas para o CO_2 têm a intenção de obter uma curva de equilíbrio de fases de hidratos acima e abaixo da região de condensação da fase gasosa,

permitindo o estudo acima do ponto quádruplo superior e sob pressões “moderadas” e, também, com o intuito de obter dados em intervalos de pressões nunca estudadas para o sistema contendo o isopropanol. Para o caso CH₄, que não é dotado deste ponto quádruplo, foram escolhidas pressões com intervalos idênticos dentro das limitações do aparato experimental (até 300 bar).

As concentrações de isopropanol foram selecionadas dentro de uma faixa que abrange as baixas e altas concentrações que a indústria utiliza, e as quais os estudos anteriormente realizados destacavam o possível potencial de inibição/formação deste álcool para sistemas de hidratos de CO₂ e CH₄. Finalmente, as concentrações de NaCl foram selecionadas em uma faixa para que o aparato experimental possa trabalhar com misturas sem precipitação (dada a saturação: 36 g de NaCl/ 100 g de água (De Roo *et al.* (1983)) e para verificar a influência do sal no potencial de inibição/formação dado pelo isopropanol.

Tabela 3.2 – Grade de testes para hidratos de CO₂

Pressão	20; 30; 40; 100; 170; 210; 260 bar
Sistema não inibido	Água destilada
x massa% isopropanol	1; 2 ; 5; 10 ; 25
5 massa% NaCl + x massa% isopropanol	5; 10 ; 25

Fonte: o autor

Tabela 3.3 – Grade de testes para hidratos de CH₄

Pressão	50; 100; 150; 200 bar
Sistema não inibido	Água destilada
x massa% isopropanol	1; 2 ; 5; 10 ; 25
5 massa% NaCl + x massa% isopropanol	2; 10 ; 25

Fonte: o autor

Os cálculos das incertezas das medidas experimentais deste trabalho realizadas na bancada do NUEM/UTFPR estão detalhados no APENDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS.

3.3. Modelagem Termodinâmica

No presente trabalho, o componente isopropanol foi implementado junto ao código de Sirino *et al.* (2018) (NUEMhyd), em associação com os demais gases já presentes na modelagem termodinâmica. Os dados experimentais obtidos no presente trabalho foram utilizados para validar o modelo termodinâmico desenvolvido por Sirino *et al.* (2018), o qual através da equação de estado CPA, juntamente como modelo de van der Waals e Platteeu, é capaz de prever o equilíbrio de fases de hidratos de gás (ou líquidos) e cálculos de procedimento *flash* simultaneamente.

A seguinte subsecção apresenta as equações de estado utilizadas na modelagem das fases fluidas em equilíbrio com a fase hidrato, seguidas da modelagem da solução eletrolítica, caso haja a presença de sais na fase aquosa. Também é apresentada a teoria de van der Waals e Platteeuw, que é utilizada para calcular a variação do potencial químico da água, conforme haja a formação do hidrato. Por fim, é apresentada a rotina de cálculos completa do modelo, o que inclui as equações e algoritmo, os parâmetros de interação binária e os parâmetros de Kihara otimizados no presente trabalho.

3.3.1. Modelo de equilíbrio de fases

O equilíbrio termodinâmico em um sistema composto por várias fases é caracterizado pela uniformidade de pressão, temperatura e potencial químico de cada componente em todas as fases coexistentes (Smith, 2004). O equilíbrio de potenciais químicos em um sistema composto por n componentes distribuídos em três fases diferentes (α, β, γ) pode ser expresso de acordo como a Equação 3.1:

$$\mu_i^\alpha(P, T, w_1, w_2, \dots, w_n) = \mu_i^\beta(P, T, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^\gamma(P, T, y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (3.1)$$

onde μ (J/mol) é o potencial químico, P (bar) é a pressão e T (°C) é a temperatura. As quantidades w_i , x_i e y_i são as frações molares do componente i em cada uma das respectivas fases. Em alguns casos, é conveniente trabalhar com o conceito de fugacidade ao invés do potencial químico. Logo, para um sistema isotérmico, os conceitos de equilíbrio químico irão reduzir-se à igualdade da fugacidade de cada componente (\hat{f}_i) nas diferentes fases. Em outras palavras, a Equação (3.2) irá reduzir-se à:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \hat{f}_i^\gamma \quad (3.2)$$

O modelo de equilíbrio de fases implementado por Sirino *et al.* (2018) e utilizado no presente trabalho foi baseado no conceito de isofugacidade acima apresentado. A fugacidade de cada componente nas fases não hidratadas foi calculada pela (CPA-EdE) (KONTOGEOGIS,1996). A fase hidratada foi modelada usando o modelo de solução sólida ideal, desenvolvido por van der Waals e Platteuw (1959).

3.3.2. Equações de Estado

Na termodinâmica, uma equação de estado é uma relação matemática entre as grandezas termodinâmicas de estado, entre funções de estado de um sistema termodinâmico. Mais especificamente, uma equação de estado é uma equação termodinâmica que descreve o estado da matéria sob um dado conjunto de condições físicas. É uma equação constitutiva a qual provê uma relação matemática entre duas ou mais funções de estado associadas com a matéria, tais como sua temperatura, pressão, volume, energia interna ou entropia (Perrot e Pierre, 1998). Equações de estado são úteis em descrever as propriedades de fluidos, misturas de fluidos, sólidos. Neste trabalho, a principal utilidade delas é o cálculo da fugacidade das fases em equilíbrio com a fase hidrato.

- SOAVE-REDLICH-KWONG

A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (ou SRK) (Soave, 1972) pode ser escrita da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.3)$$

onde v é o volume molar, a e b são parâmetros dependentes da temperatura, da pressão e do ponto crítico da substância considerada. O parâmetro b pode ser calculado da seguinte maneira:

$$b = 0,08664R \frac{T_c}{P_c} \quad (3.4)$$

O parâmetro $a(T)$ é dado por:

$$a(T) = 0,42748 \frac{RT_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (3.5)$$

Sendo

$$\alpha(T) = \left(1 + m_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (3.6)$$

$$m_1 = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (3.7)$$

O parâmetro ω é o fator acêntrico, termo este dependente somente da substância. Os valores das propriedades T_c , P_c e ω dos compostos utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Tabela de parâmetros e propriedades da equação SRK

Substância	T_c (K)	P_c (bar)	ω
Água	647	220,64	0,344
Metano	190,56	45,99	0,012
Dióxido de carbono	304,25	73,9	0,223
Isopropanol	508,31	47,64	0,669

Fonte: o autor

Quando há mistura entre duas ou mais substâncias é necessário considerar a fração molar de cada componente nos parâmetros $a(T)$ e b . Usando o índice i para identificar os parâmetros puros de cada substância i , tem-se:

$$b = \sum_i b_i x_i \quad (3.8)$$

E,

$$a(T) = \sum_{i,j} \sqrt{a_i a_j} x_i x_j (1 - k_{ij}) \quad (3.9)$$

onde k_{ij} são chamados de parâmetros de iteração binária. Os valores de k_{ij} utilizados neste trabalho foram otimizados ajustando o modelo desenvolvido aos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) disponíveis na literatura. Foi arbitrado que estes parâmetros iriam variar linearmente com a temperatura, ou seja, assumiriam a forma $aT + b$. A função objetivo minimizada para a determinação dos k_{ij} otimizados está descrita abaixo, onde X_i^{Cal} é a composição inicial calculada e X_i^{exp} é a composição inicial experimental:

$$F_{obj} = \sum_i^n \left(\frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.10)$$

A equação de SRK na forma em que foi escrita anteriormente necessita de uma explicitação do volume como uma função da temperatura e da pressão. Muitas vezes é mais conveniente trabalhar com ela em função do fator de compressibilidade Z , como pode ser vista abaixo.

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^3)Z - AB = 0 \quad (3.11)$$

Sendo,

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.12)$$

E,

$$A = \frac{a(T)P}{(RT)^2} \quad (3.13)$$

Onde Z é definido por:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.14)$$

Para uma dada temperatura e pressão, a equação (3.9) possui uma ou três raízes reais. No primeiro caso, a raiz indica um único estado físico possível (gás ou líquido). No segundo caso, a segunda raiz, por ordem de valor, deve ser descartada (Sandler,1999). A razão disso é que, enquanto a primeira e a terceira raiz indicam os estados líquido e gasoso, a segunda raiz possui a propriedade de ter o módulo de compressibilidade negativo, o que indicaria um estado físico que não pode ser observado na prática.

A partir do fator de compressibilidade, pode-se obter o coeficiente de fugacidade através da SRK,

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i - \frac{A}{B}(A_i - B_i) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \quad (3.15)$$

onde A_i e B_i dependem de cada substância e são dados por:

$$A_i = \frac{2}{a} \left[\sqrt{a_i} \left(\sum_j x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right) \right] \quad (3.16)$$

E,

$$B_i = \frac{b_i}{B} \quad (3.17)$$

- CUBIC-PLUS-ASSOCIATION

Espécies que formam ligações de hidrogênio geralmente exibem um comportamento termodinâmico não usual. Essas interações podem afetar fortemente as propriedades dos fluidos e devem ser consideradas na elaboração de um modelo termodinâmico confiável. O desenvolvimento da Cubic-Plus-Association (CPA) foi motivado justamente para modelar de forma mais precisa os fluidos em que este tipo de fenômeno está presente, como por exemplo, na água e nos álcoois.

A CPA foi desenvolvida com o objetivo de melhorar as competências das EdE cúbicas já existentes, como por exemplo a SRK, na previsão de sistemas contendo compostos de ligações intermoleculares associativas. A CPA se aplica de modo singular a componentes presentes nos sistemas de hidratos e de inibidores termodinâmicos, principalmente por seu amplo emprego na indústria de óleo e gás.

A CPA é uma equação de estado mista, pois combina a equação cúbica da SRK com teorias de associação entre moléculas. É importante salientar que para compostos não associativos, a CPA se reduz novamente para SRK. Em termos do fator de compressibilidade Z , ela possui a seguinte forma:

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{associação} \quad (3.18)$$

A contribuição do fator de compressibilidade da SRK é dada por:

$$Z^{SRK} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+b)} \quad (3.19)$$

Já a contribuição do termo associativo é dada por:

$$Z^{associação} = \sum_i x_i \sum_i \rho_i \sum_{A_i} \left[\left(\frac{1}{X_{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X_{A_i}}{\partial \rho_i} \right] \quad (3.20)$$

onde X_{A_i} é a fração molar da molécula i que não está ligada através do sítio A . Outra maneira de enunciar a CPA é através da seguinte equação, explícita na pressão:

$$P = \frac{RT}{v-B} + \frac{A}{v(v+B)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln(g)}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (3.21)$$

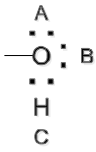
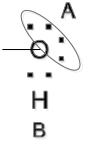
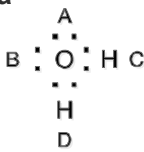
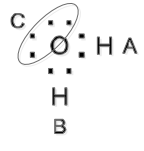
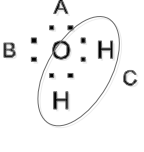
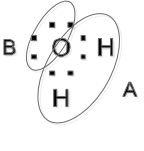
Na equação acima, pode-se observar que os primeiros dois termos do lado direito da igualdade são idênticos aos da SRK. Eles são os responsáveis por modelar a parte “física” da CPA, isto é, descrevem o fluido como uma coleção de partículas livres e com uma fraca atração entre elas (Kontogeorgis e Folas, 2010). O terceiro termo, chamado de parte associativa, leva em consideração a forte atração que há entre os sítios positivos e negativos entre as moléculas vizinhas. A função $g = g(r)$ é a função de distribuição radial entre as partículas. O valor numérico desta função representa a probabilidade de se encontrar uma molécula em um raio r a partir do centro de uma outra, de forma que $\rho g(r)$, onde ρ é a densidade de partículas por unidade de volume, é igual ao número médio de partículas por unidade de volume à uma distância r do centro de uma outra partícula.

I. Parte associativa

O principal termo na parte associativa da CPA são as frações de sítios não associados, X_{A_i} . O cálculo deste termo depende do esquema de associação que será adotado no modelo, que deve ser condizente com a geometria e com a distribuição de carga nas moléculas que fazem parte da fase fluida. Este esquema basicamente apresenta quais são os sítios positivos e negativos em cada molécula e com quais sítios cada um deles pode se associar.

Os modelos de sítios de associação destas substâncias podem ser vistos na Figura 3.10. Foi adotado neste trabalho o esquema 4C para a água e o esquema 2B para o álcool. Já em relação ao dióxido de carbono, as suas moléculas não realizam auto associação, mas possuem sítios positivos que podem se associar aos sítios negativos de outras moléculas. Foi considerado a presença de dois sítios positivos nas moléculas de dióxido de carbono, seguindo o modelo proposto por Tsivintzellis *et al.* (2011).

Figura 3.10- Esquemas de associação para água e álcool

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

Fonte: Adaptado de Kontogeorgis; Folas (2010).

Uma vez determinado o esquema de associação, os valores de X_{A_i} podem ser calculados pelo conjunto de equações implícitas dadas por:

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \frac{1}{v} \sum_j x_j \sum_j X_{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (3.22)$$

onde, $\Delta^{A_j B_j}$ está relacionado à energia de associação ($\varepsilon^{A_j B_j}$) e ao volume de associação ($\beta^{A_j B_j}$) entre os sítios A_j e B_j por

$$\Delta^{A_i B_j} = g(v) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A_i B_j} \quad (3.23)$$

Os parâmetros binários $\varepsilon^{A_i B_j}$, b_{ij} , $\beta^{A_i B_j}$ são constantes obtidas a partir do seu ajuste com curvas de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários. A função g é dada pela função de distribuição radial do modelo fluido de esferas rígidas.

$$g = \frac{1}{1 - 1.9 \frac{B}{4v}} \quad (3.24)$$

II. Fugacidade

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

$$\ln \phi_i = \left(\frac{\partial A^{SRK} / RT}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial A^{associação} / RT}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \ln Z \quad (3.25)$$

Na equação acima e nas demais abaixo, V é o volume total, n_i é o número de mols da substância i e $n = \sum_i n_i$ é o número total de moles. O primeiro termo, proveniente da equação SRK, pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\left(\frac{\partial A^{SRK} / RT}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = F_n + F_B B_i + F_D D_i \quad (3.26)$$

Com

$$F_n = -\ln\left(1 - \frac{B}{V}\right) \quad (3.27)$$

$$F_B = -ng_B - \frac{D(T)}{T} f_B \quad (3.28)$$

Sendo

$$g_B = \frac{1}{V - B} \quad (3.29)$$

$$f_B = -\frac{f + Vf_V}{B} \quad (3.30)$$

$$f_V = -\frac{1}{RV(V + B)} \quad (3.31)$$

$$D(T) = \sum_{i,j} n_i n_j a_{ij} \quad (3.32)$$

$$F_D = -\frac{\ln(1 + B/V)}{RTB} \quad (3.33)$$

Os parâmetros individuais B_i e D_i são dados por

$$B_i = \frac{2\sum_j n_j b_{ij} - B}{n} \quad (3.34)$$

$$D_i = 2\sum_j n_j a_{ij} \quad (3.35)$$

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

$$\left(\frac{\partial A^{Assoc} / RT}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \sum_{A_i} \ln X_{A_i} - \frac{1}{2} \sum_i n_i (1 - X_{A_i}) \frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} \quad (3.36)$$

Onde as derivadas de $\ln(g)$ são:

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial n_i} = \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial B} B_i \quad (3.37)$$

E,

$$\frac{\partial \ln(g)}{\partial B} = 0,475V \left(\frac{1}{V - 0,475B} \right)^2 \quad (3.38)$$

- **Modelagem de Soluções Eletrolíticas**

Quando há a presença de eletrólitos, a fugacidade dos compostos não eletrolíticos é calculada combinando a equação de estado com a contribuição eletrostática de Debye-Hückel, levando em consideração o efeito do sal (Aasberg-Ptersen *et al.*,1991)

$$\ln \phi_i = \ln \phi_i^{EOS} + \ln \gamma_i^{EL} \quad (3.39)$$

sendo ϕ_i o coeficiente de fugacidade do componente i , ϕ_i^{EOS} o coeficiente de fugacidade de i calculado pela equação de estado, negligenciando o efeito causado pelos eletrólitos, e γ_i^{EL} é a contribuição do termo eletrostático. Utilizando o coeficiente de atividade de Debye-Hückel, o segundo termo do lado direito da equação acima é descrito através da seguinte maneira:

$$\ln \gamma_i^{DH} = \frac{2AM_m h_{is}}{B^3} f(BI^{1/2}) \quad (3.40)$$

onde M_m é a massa molar da mistura desconsiderando o sal, h_{is} é o coeficiente de interação entre o sal dissolvido e o composto não eletrolítico. A função $f(BI^{1/2})$ é obtida através da seguinte equação:

$$f(BI^{1/2}) = 1 + BI^{1/2} - \frac{1}{(1 + BI^{1/2})} - 2 \ln(1 + BI^{1/2}) \quad (3.41)$$

O parâmetro I é a força iônica. Já A e B são dados por

$$A = \frac{1,327757 \cdot 10^5 d_m^{1/2}}{(n_m T)^{3/2}} \quad (3.42)$$

$$B = \frac{6,359696d_m^{1/2}}{(n_m T)^{1/2}} \quad (3.43)$$

Na equação acima, d_m é a densidade da mistura e n_m é a constante dielétrica da mistura e pode ser calculada como demonstrado abaixo, em ambos os casos desconsidera-se o sal.

$$n_m = x_w n_w \quad (3.44)$$

x_w e n_w são a fração molar e constante dielétrica da água pura, respectivamente. As constantes dielétricas dos compostos não eletrolíticos que estão dissolvidos na água podem ser desconsiderados.

O parâmetro de interação binária, h_{is} , entre os compostos e os diferentes sais pode ser calculado através da equação abaixo segundo (Haghighi, 2009):

$$h_{is} = (A + BT + CW + DW^2 + ETW) / 1000 \quad (3.45)$$

onde T é a temperatura em graus Celsius e W é a concentração de sal em porcentagem mássica. A, B, C, D e E são constantes ajustadas. Em Haghighi (2009), são apresentadas as seguintes listas de parâmetros para a interação entre água, metano, dióxido de carbono e NaCl, nas Tabela 3.5 e Tabela 3.6.

Tabela 3.5 – Constantes referentes ao NaCl para o cálculo do coeficiente de interação com a água

Sal	A	B	C	D	E
NaCl	-1.393E+1	1.305E-2	1.621E-1	-8.987E-3	-1.171E-6

Fonte: Adaptado de Sirino et al. (2018)

Tabela 3.6 – Constantes referentes ao NaCl para o cálculo do coeficiente de interação com os gases

Gás - Sal	A	B	C	D	E
CH ₄ - NaCl	2.567E+2	-4.447E-1	-7.447E+0	8.202E-2	1.115E-2
CO ₂ - NaCl	2.157E+2	-5.179E-1	-5.563E+0	-1.663E-2	1.738E-2

Fonte: Adaptado de Sirino et al. (2018)

O efeito da presença de eletrólitos na fugacidade dos álcoois e glicóis será desconsiderado. Segundo Haghighi (1995), para concentrações mássicas de inibidores menores de 20 %, este efeito pode ser negligenciado.

- **Teoria de van der Waals e Platteuw**

A Teoria de van der Waals e Platteuw (1959) foi desenvolvida originalmente como uma aplicação dos princípios da mecânica estatística para o cálculo de equilíbrio dos hidratos. Através dela é possível realizar o cálculo da variação de potencial químico em função das variáveis pressão, temperatura e fugacidade dos componentes.

Nesta teoria, o hidrato é idealizado como sendo um conjunto de cavidades formadas por moléculas de água. É considerado que não há a deformação destas cavidades devido à oclusão de uma molécula de gás e que a mesma somente interage com as moléculas de água da cavidade correspondente. As moléculas ocluídas em cavidades vizinhas não interagem entre si.

Aplicando alguns métodos da mecânica estatística (Sloan e Koh, 2008) e as devidas idealizações é possível escrever a variação do potencial químico da água de um estado de retículo cristalino vazio β para um estado de hidrato H como sendo:

$$\Delta\mu_W^{H-\beta} = RT \sum_k v_k \ln \left(1 - \sum_i Y_{ik} \right) \quad (3.46)$$

Nesta equação, v_k é a razão entre o número de cavidades do tipo k para o número de moléculas de água numa célula unitária do cristal, e Y_{ik} é a probabilidade de uma molécula de gás i ser ocluída por uma cavidade do tipo k e pode ser escrita como:

$$Y_{ik} = \frac{C_{ik} f_i^\alpha}{1 + \sum_i C_{ik} f_i^\alpha} \quad (3.47)$$

onde f_i^α é a fugacidade do gás i na fase α . Está implícito na derivação da equação acima que a fugacidade do gás é igual em todas as fases e na fase hidrato. Além disso, C_{ik} é a chamada constante de Langmuir e é dada através da seguinte equação:

$$C_{ik} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{k-a_i}} \exp\left(-\frac{w_{ik}(r)}{kT}\right) r^2 dr \quad (3.48)$$

onde R_k é o raio médio da cavidade k , a_i é o raio da molécula de gás i e $w_{ik}(r)$ é a energia potencial de interação entre a molécula de gás i e as moléculas de água na cavidade k . Existe aqui a suposição de que a energia de interação depende apenas da distância r do centro da cavidade até o centro da molécula de gás. Existem outros parâmetros que descrevem melhor a energia de interação, como, por exemplo, os ângulos da orientação da molécula de gás, que tornariam mais complexos os cálculos de equilíbrio. Mas, como essa simplificação de que o potencial depende apenas de r leva a resultados satisfatórios e simplifica consideravelmente os cálculos, ela é adotada aqui.

O potencial $w_{ik}(r)$ é escolhido, seguindo Parrish e Prausnitz (1972), como sendo o de Kihara:

$$w_{ik}(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R_k^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a_i}{R_k} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_k^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a_i}{R_k} \delta^5 \right) \right] \quad (3.49)$$

onde z é o número de moléculas de água por célula unitária e

$$\delta^n = \frac{1}{n} \left[\left(1 - \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} - \left(1 + \frac{r}{R_k} - \frac{a_i}{R_k} \right)^{-n} \right] \quad (3.50)$$

Os três parâmetros ε , σ e a_i necessários para o cálculo das constantes de Langmuir são ajustados para reproduzirem curvas de equilíbrio de hidrato. Assim como os valores de k_{ij} utilizados neste trabalho, os parâmetros de Kihara também foram otimizados. Para isto, ajustou-se o modelo desenvolvido aos dados experimentais de pressão de dissociação de hidratos puros disponíveis na literatura. Vale ressaltar que os parâmetros foram calculados somente para hidratos formados a partir de um gás puro e não para misturas de gases. A função objetivo minimizada na determinação destes parâmetros segue abaixo, onde P_i^{Cal} é a pressão calculada e P_i^{exp} é a pressão experimental:

$$F_{obj} = \sum_i^n \left(\frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right)^2 \quad (3.51)$$

- Potencial químico da água

A forma da equação de igualdade entre o potencial químico da água entre a fase líquida α e a fase hidrato H é:

$$\frac{\Delta\mu_W^{H-\alpha}}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{L-\beta}(T, P)}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP - \frac{\Delta\mu_W^{H-\beta}(T, P)}{RT} + \ln(a_W^\alpha) \quad (3.52)$$

É possível utilizar a teoria de vdW-P para o lado esquerdo da equação acima. Para os termos do lado direito, são feitas algumas simplificações. Como já mencionado anteriormente, o caminho percorrido nas integrais desta equação não altera a soma de seus valores. Por conveniência, adota-se o caminho que vai de (T_0, P_0) a (T_0, P) , ou seja, processo isotérmico. Depois de (T_0, P) a (T, P) , processo isobárico (Parrish e Prausnitz, 1972).

O cálculo dessas integrais é feito com base em algumas simplificações. Primeiro, separa-se o integrando na primeira integral da equação (3.50) conforme:

$$\Delta H_W^{L-\beta}(T, P) = \Delta H(T_0, P_0) + \Delta H(T, P) \quad (3.53)$$

O primeiro termo, a diferença de entalpia entre as fases líquida pura e β da água no estado de referência (T_0, P_0) é constante. O segundo termo pode ser escrito como sendo:

$$\Delta H(T, P) = \int_{T_0}^T \Delta C_p(T', P) dT' \quad (3.54)$$

Conforme proposto por Munk *et al.*(1988), a diferença entre calores específicos das fases L e β pode ser simplificado como

$$\Delta C_p(T, P) = \Delta C_{p0} + \Delta C_p(T - T_0) \quad (3.55)$$

onde ΔC_{p0} e ΔC_p são duas constantes obtidas de Chapoy *et al.*(2012):

$$\Delta C_p(T, P) = -37,32 + 0,179(T - T_0) \quad (3.56)$$

A água tanto na fase líquida quanto na fase β é, para fins práticos, incompressível (Sloan e Koh, 2008). Deste modo, a integral sobre a pressão na equação (3.52) pode ser reescrita como

$$\int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{L-\beta}(T, P)}{RT} dP = \frac{\Delta V_{W_0}^{L-\beta}}{RT} (P - P_0) \quad (3.57)$$

$\Delta V_{W_0}^{L-\beta}$ é uma constante que representa a diferença entre os volumes molares da água na fase líquida pura e β , ela é independente da pressão. A Tabela 3.7 apresenta os parâmetros do estado de referência.

Tabela 3.7 – Parâmetros no estado de referência entre o hidrato vazio e a água líquida

Estrutura do Hidrato	$\Delta\mu_0$ [J/mol]	ΔH_0 [J/mol] ^a	ΔV_0 [m ³ /mol] ^b
sI	1297	-4620,5	4,6E-3
sII	937	-4984,5	5,0E-3

^a Para a região de gelo somar 6009,5 J/mol ao valor de ΔH_0

^b Para a região de gelo subtrair 1,601E-3 m³/mol do valor de ΔV_0

Fonte: Adaptado de Sirino et al. (2018)

3.3.3. Algoritmo do modelo termodinâmico e parâmetros otimizados

O procedimento de cálculo adotado no algoritmo do presente modelo é descrito nesta seção. Os dados de entrada para o algoritmo são a temperatura de equilíbrio e a composição geral dos componentes presentes no sistema. A saída é a pressão de dissociação do hidrato a uma determinada temperatura. O procedimento de cálculo consiste basicamente em duas etapas. O primeiro é o cálculo *flash*, baseado na abordagem que utiliza a CPA como uma equação de estado para descrever as fases não hidratadas. O algoritmo de *flash* implementado utiliza o conceito de isofugacidade como critério de convergência. No fim da primeira etapa, as fases existentes e a distribuição dos componentes entre si são conhecidas.

Os resultados do cálculo do *flash* são usados para alimentar o modelo de van der Waals e Platteuw. A modelagem da fase de hidrato é semelhante ao apresentado por Parrish e Prausnitz (1972).

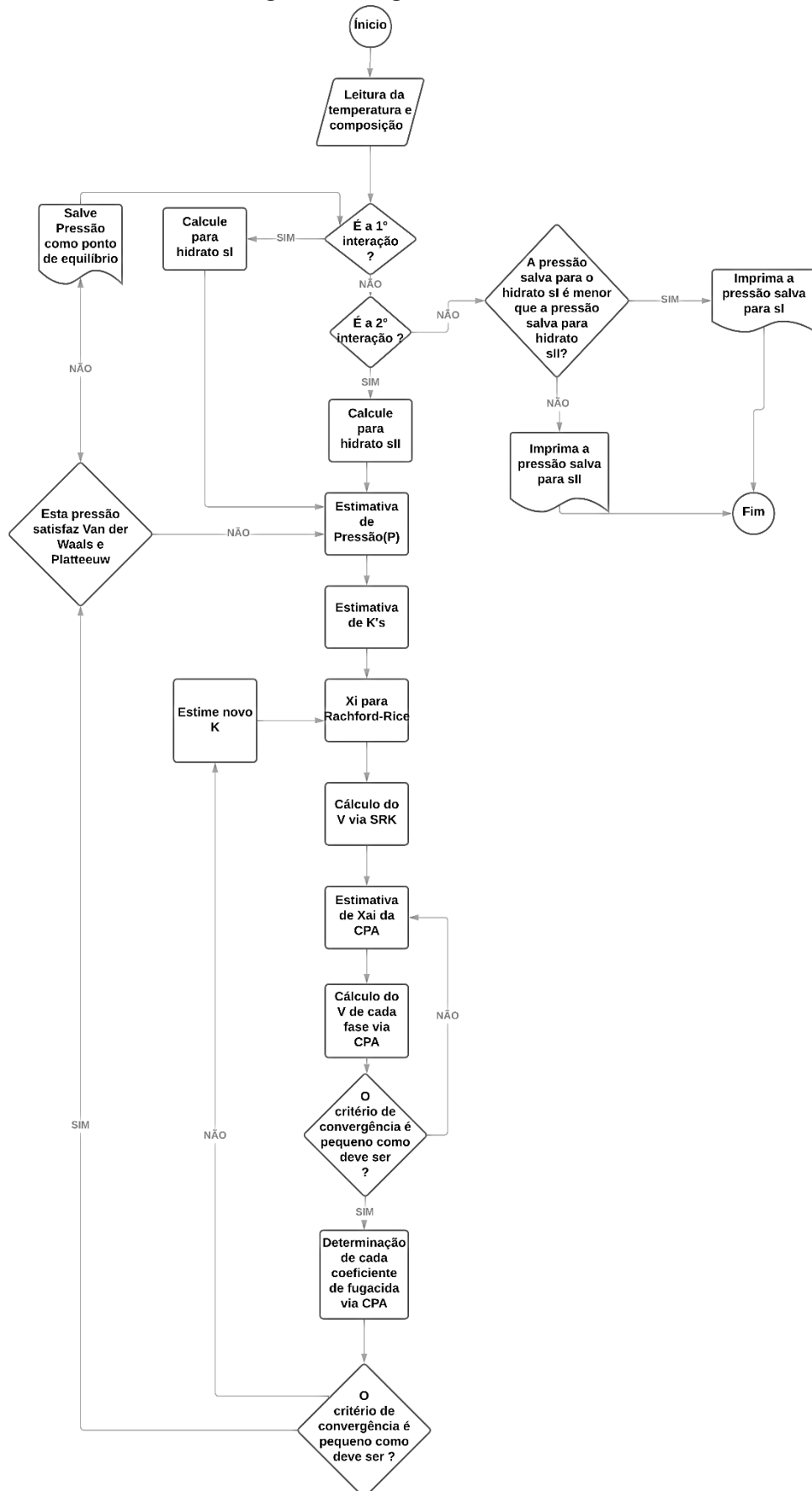
É importante ressaltar que a fase de hidrato não é realmente apresentada no cálculo *flash*, por se considerara uma condição incipiente. Na primeira etapa de cálculo, é necessário

avaliar um valor para a pressão para o cálculo *flash* possa prosseguir. Assim que o sistema atingir os critérios de isofugacidade, a segunda etapa se inicia e é verificado por meio do modelo de van der Waals e Platteeuw se a pressão avaliada na primeira etapa é, de fato, correspondente à pressão de dissociação do hidrato na dada temperatura. Caso contrário, outra pressão vai ser avaliada pelo método da secante e o cálculo do *flash* inicia-se novamente com a nova pressão e a temperatura de equilíbrio. Este procedimento é repetido até que a pressão satisfaça o modelo van der Waals e Platteeuw.

O modelo seleciona a estrutura cristalina formada, sendo estas sI ou sII, a partir da comparação das pressões de formação de hidratos calculada, selecionando sempre a menor destas como sendo a pressão de equilíbrio/estrutura formada. Existe a possibilidade da remoção na rotina de cálculo de uma das estruturas, com o intuito de comparar e evidenciar estes resultados, onde uma das estruturas é “forçada” com os dados onde a estrutura é capturada pela comparação das pressões.

A fim de condensar todas as etapas acima mencionadas, o algoritmo para o cálculo da pressão de equilíbrio de um sistema com três fases com hidratos encontra-se representado na Figura 3.11.

Figura 3.11- Algoritmo de cálculo



Fonte: Adaptado de Sirino *et al.* (2018)

Atualmente, o isopropanol é visto como um inibidor de hidratos. Porém, existem algumas evidências na literatura de que o isopropanol, em condições de baixa concentração e alta pressão, se comporta como um promotor de hidrato (Lee *et al.*, 2013). Devido à escassez de dados na literatura e as incertezas quanto à formação e inibição, a utilização deste modelo tem como objetivo investigar o comportamento do equilíbrio de fases do isopropanol em sistemas contendo dióxido de carbono e metano, via implementação numérica, a fim de prever o comportamento do isopropanol, utilizando os dados experimentais obtidos neste trabalho.

Uma abordagem estatística termodinâmica para a fase de hidrato com base na Teoria de van der Waals-Platteeuw (1959), combinada com uma equação de estado Cubic-Plus-Association foi aplicada para modelar o equilíbrio de fases. Além disso, usando os dados experimentais, os parâmetros de interação binária (k_{ij}) entre os componentes foram otimizados, assim como os parâmetros Kihara de isopropanol (α , σ e ϵ). A Tabela 3.8 traz um resumo dos parâmetros de interação binária otimizados pela CPA, para os componentes alvos deste trabalho.

Tabela 3.8 – Parâmetros de interação binária otimizados pela CPA

Sistema Binário	Faixa de Temperatura (K)	k_{ij}
CH ₄ + H ₂ O	275,11 – 313,11	$0,0031003 \cdot T - 0,92164$
CO ₂ + H ₂ O	278,22 – 318,23	$0,0013360 \cdot T - 0,000886$
Isopropanol+ H ₂ O	329,84 - 370,02	$0,0000840748427 \cdot T - 0,120661101$
Isopropanol+ CO ₂	293,20-373,18	$0,0000860727340 \cdot T - 0,0263477241$
Isopropanol+ CH ₄	-	0

Fonte: o autor

Por meio da modelagem termodinâmica, também foi possível prever qual a estrutura cristalina do hidrato formada. A Tabela 3.9 traz os dados de Kihara otimizados para os seguintes cenários.

Tabela 3.9 – Parâmetros de Kihara otimizados

Kihara Livre		Kihara sI		Kihara sII	
α	1.04982	α	0.761570	α	1.04982
σ	3.01423	σ	2.92348	σ	3.01423
ε	248.1263	ε	248.7246	ε	248.1263

Fonte: o autor

Os dados de Kihara livres remetem à possibilidade da captura da estrutura de hidratos formada pelo programa, isto é, abrindo a possibilidade de escolha para as estruturas sI e sII. Logo, o processo de otimização utilizando os Kihara livres trazem consigo uma versatilidade nas otimizações dos parâmetros e permitem a investigação dos intervalos e regiões onde as estruturas podem sofrer alguma transição ou co-existir, evitando que os dados caminhem para resultados tendenciosos quando se fixa um Kihara para certa estrutura.

Os resultados das otimizações mostraram que, em condições de altas concentrações, o isopropanol forma estruturas do tipo sII para os hidratos de CH₄ e CO₂, enquanto em baixas concentrações as estruturas transitam de sII para sI.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos e as respectivas discussões. Os experimentos foram realizados seguindo a grade de testes proposta na Seção 3.2.3, na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3.

Para determinar as condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono e metano, inicialmente sem a presença de inibidores, foram realizados experimentos através da metodologia estática-sintética, procedimento isocórico, em uma célula de equilíbrio. Em sequência, foram realizados experimentos com a presença de um inibidor termodinâmico. Diferentes concentrações foram selecionadas, a fim de investigar o efeito de deslocamento da curva de equilíbrio de fases, ou seja, o potencial de inibição ou de promoção de hidratos. Os inibidores utilizados nos ensaios foram o isopropanol, o cloreto de sódio e a mistura destes.

A Seção 4.1 traz uma validação da metodologia experimental utilizada através da obtenção dos dados de equilíbrio para sistemas não inibidos. A Seção 4.2 exhibe os dados de equilíbrio de fases para hidratos de dióxido de carbono e metano em sistemas com a presença de inibidores termodinâmicos. A Seção 4.3 aborda sistemas onde a mistura de inibidores (isopropanol e cloreto de sódio) estão presentes, a fim de avaliar a eficácia de inibição/promoção dos inibidores termodinâmicos utilizados agora em misturas, fazendo também uma comparação com os dados de NaCl isolados. Por fim, a seção 4.4 traz a comparação dos dados experimentais com os *softwares* comerciais disponíveis e com o *in-house software*, NUEMhyd, baseado em um modelo previamente desenvolvido por de Sirino *et al.* (2018).

4.1. Validação da metodologia experimental e dados dos sistemas não inibidos

Buscando validar a metodologia experimental utilizada, foram realizados inicialmente os experimentos com os sistemas não inibidos, a fim de obter o comportamento do padrão dos hidratos de gás em estudo, validando com os dados existentes da literatura. Os comportamentos de ambos os hidratos de gás serão mostrados e analisados.

4.1.1. Equilíbrio de fases de hidratos de dióxido de carbono não inibidos

Foram obtidos dados experimentais para dióxido de carbono puro em água, como forma de avaliar o procedimento experimental desenvolvido. Para este gás, duas regiões foram estudadas, a região acima e abaixo do ponto quadruplo superior Q_2 , sendo importante o

mapeamento de uma curva de equilíbrio de hidratos onde o gás do sistema pode se liquefazer, intensificando as interações intermoleculares. Sete pontos de equilíbrio foram selecionados para o estudo.

Os dados obtidos foram comparados com os publicados por Unruh e Katz (1949); Robinson *et al.* (1985); Adisasmisto *et al.* (1991); Mohammadi *et al.* (2005); Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019). Os pontos experimentais deste trabalho e da literatura encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Dados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em sistemas de água pura

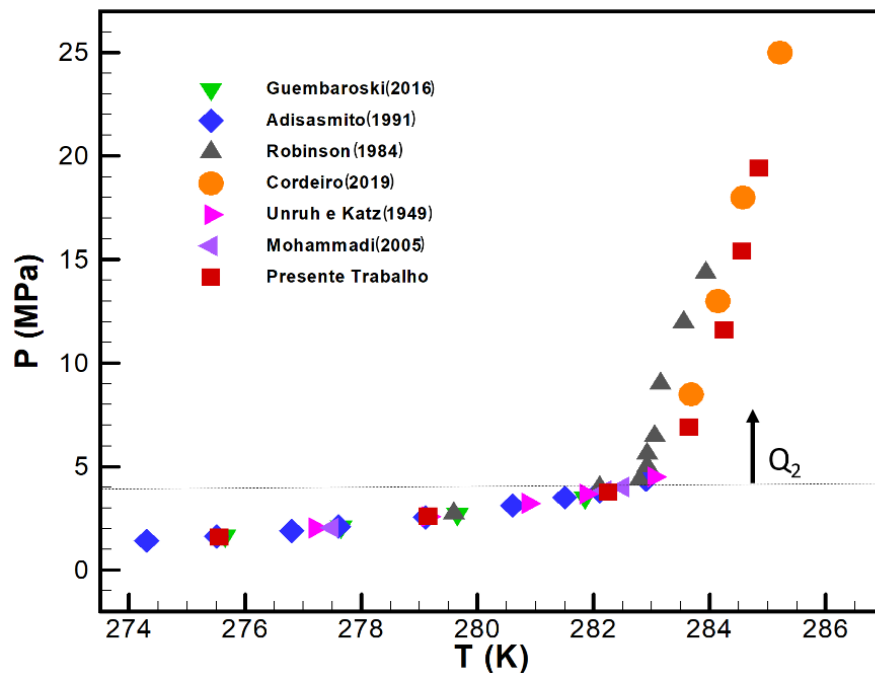
Presente Trabalho		Unruh e Katz (1949)		Robinson <i>et al.</i> (1985)		Adisasmisto (1991)	
T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)
275,55	1,59	277,2	2,04	279,59	2,74	274,3	1,42
279,15	2,60	279,1	2,58	282,1	4,01	275,5	1,63
282,25	3,75	280,8	3,22	282,79	4,36	276,8	1,90
283,64	6,90	281,8	3,68	282,92	5,03	277,6	2,11
284,25	11,60	283,0	4,50	282,92	5,62	279,1	2,55
284,55	15,40			283,05	6,47	280,6	3,12
284,85	19,40			283,15	9,01	281,5	3,51
				283,55	11,98	282,1	3,81
				283,93	14,36	282,9	4,37

Mohammadi (2005)		Guembaroski (2014)		Cordeiro (2019)	
T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)
277,5	2,05	275,6	1,65	283,7	8,50
282,2	3,84	277,6	2,09	284,1	13,00
282,5	4,02	279,6	2,69	284,6	18,00
		281,8	3,50	285,2	25,00

Fonte: o autor

O sistema de dois componentes, dióxido de carbono e água, pode ser representado em um diagrama pressão-temperatura como o exibido na Figura 4.1. Os dados experimentais obtidos nesta investigação mostraram-se concordantes com os dados da literatura nas faixas de pressão e temperatura avaliadas, demonstrando a consistência do procedimento experimental isocórico. Nesse diagrama, os pontos representam um equilíbrio de três fases: água líquida-hidrato-vapor (L_w -H-V), ou seja, todos os pontos estão abaixo do ponto quádruplo superior (Q_2) e também acima do Q_2 , água líquida-hidrato- CO_2 líquido (L_w -H- L_{CO_2}).

Figura 4.1- Diagrama de fases de hidratos de dióxido de carbono



4.1.2. Equilíbrio de fases de hidratos de metano (L_w -H-V)

Foram obtidos dados experimentais para metano puro em água, como forma de avaliar o procedimento experimental desenvolvido. Para este gás, foi selecionada uma região que mapeasse de maneira uniforme toda a faixa de pressão/temperatura que a metodologia se adequasse.

Foram analisados 4 pontos de equilíbrio de dissociação de hidratos. Os dados obtidos foram comparados com os publicados por QH e Dickens (1994); Adisasmisto *et al.* (1991); Mohammadi *et al.* (2005); Kakitani (2014). Os pontos experimentais deste trabalho e da literatura encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dados de equilíbrio de hidratos de metano em sistemas de água pura

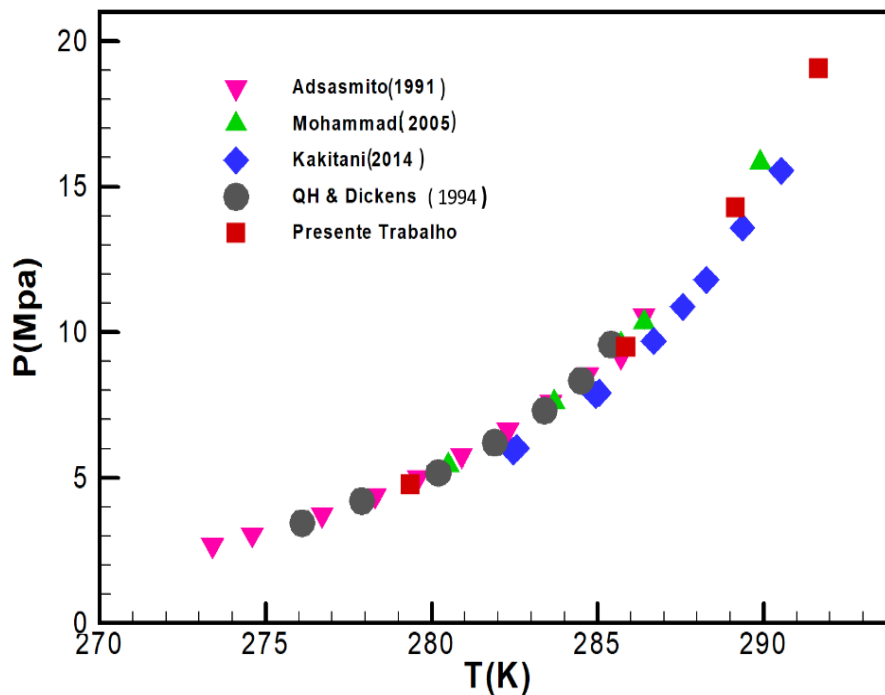
Presente Trabalho		Adisasmisto (1991)		QH e dickens (1994)		Mohammadi (2005)		Kakitani (2014)	
T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)	T(K)	P(MPa)
279,35	4,77	273,4	2,68	276,1	3,45	280,5	5,42	282,4	5,92
285,85	9,50	274,6	3,05	277,9	4,21	283,7	7,58	282,5	6,02
289,15	14,30	276,7	3,72	280,2	5,17	285,7	9,58	285,0	7,92
291,65	19,05	278,3	4,39	281,9	6,21	286,4	10,34	284,9	7,85
		279,6	5,02	283,4	7,31	289,9	15,84	286,6	9,70

Presente Trabalho	Adisasmito (1991)		QH e dickens (1994)		Mohammadi (2005)	Kakitani (2014)	
	280,9	5,77	284,5	8,34		287,5	10,88
	282,3	6,65	285,4	9,58		288,2	11,80
	283,6	7,59				289,3	13,60
	284,7	8,55				290,53	15,55
	285,7	9,17					
	286,4	10,57					

Fonte: o autor

A Figura 4.2 exibe um diagrama P x T para o sistema metano e água. Nesse diagrama, os pontos representam um equilíbrio de três fases: água líquida-hidrato-vapor (L_w-H-V). Ou seja, todos os pontos estão dispostos num sistema uniforme acima do Q₁ do metano, uma vez que o CH₄ não possui ponto quádruplo superior. Os dados experimentais obtidos para os hidratos de metano também se mostraram concordantes com os dados da literatura nas faixas de pressão e temperatura avaliadas, demonstrando a consistência do procedimento experimental isocórico.

Figura 4.2- Diagrama de fases de hidratos de metano

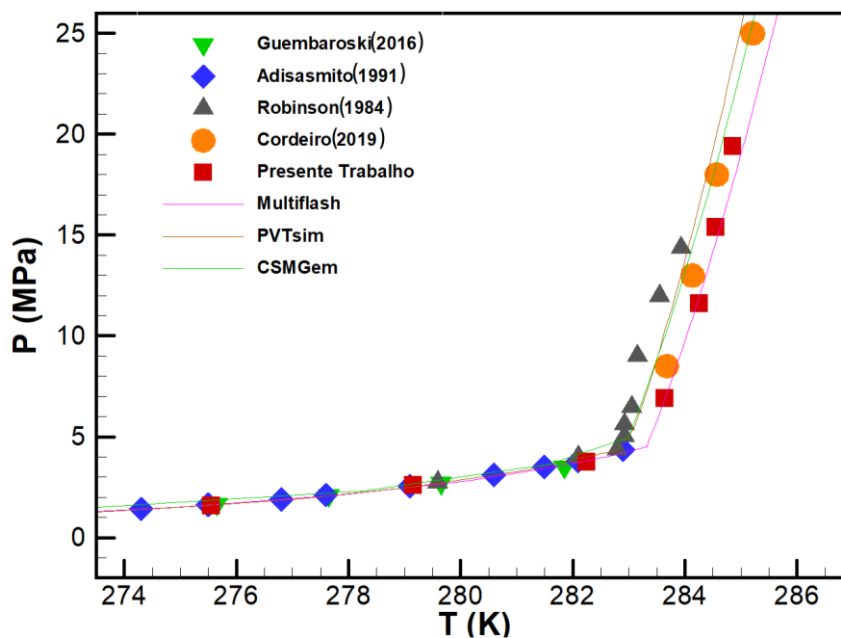


4.1.3. Comparação com *softwares* comerciais

Uma comparação dos dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono e de metano obtidos, no presente trabalho, com alguns *softwares* comerciais disponíveis, foi realizada.

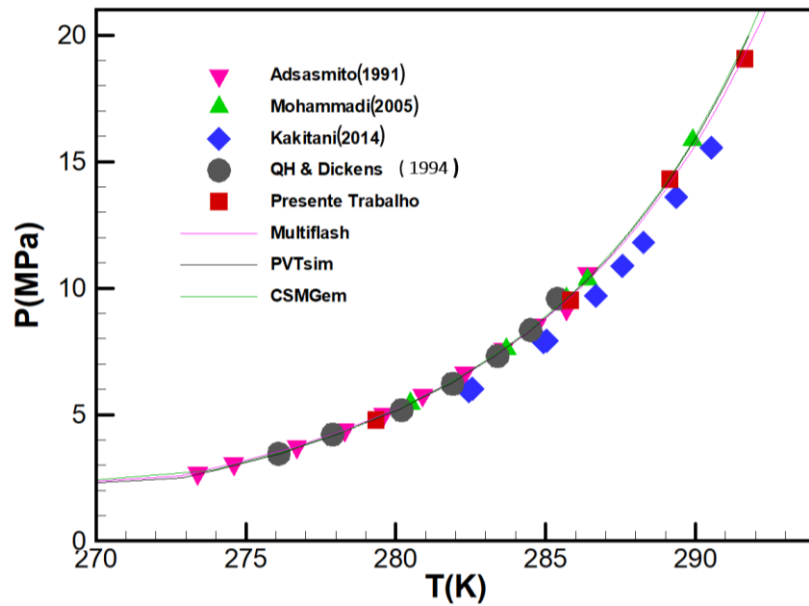
Os *softwares* disponíveis são o MultiFlash™ que utiliza como equação de estado a CPA (EdE), o PVTsim™ que usa a equação modificada de Soave-Redlich-Kwong (SRK) EdE e o CSMGem que usa a SRK (EdE) tradicional. A Figura 4.3 e a Figura 4.4 mostram que os dados da literatura, bem como os dados experimentais, apresentaram uma boa concordância com os dados dos *softwares* comerciais.

Figura 4.3- Diagrama de fases de hidratos de CO₂ em comparação com os dados dos *softwares* comerciais e dados experimentais não inibidos do presente trabalho



Fonte: o autor

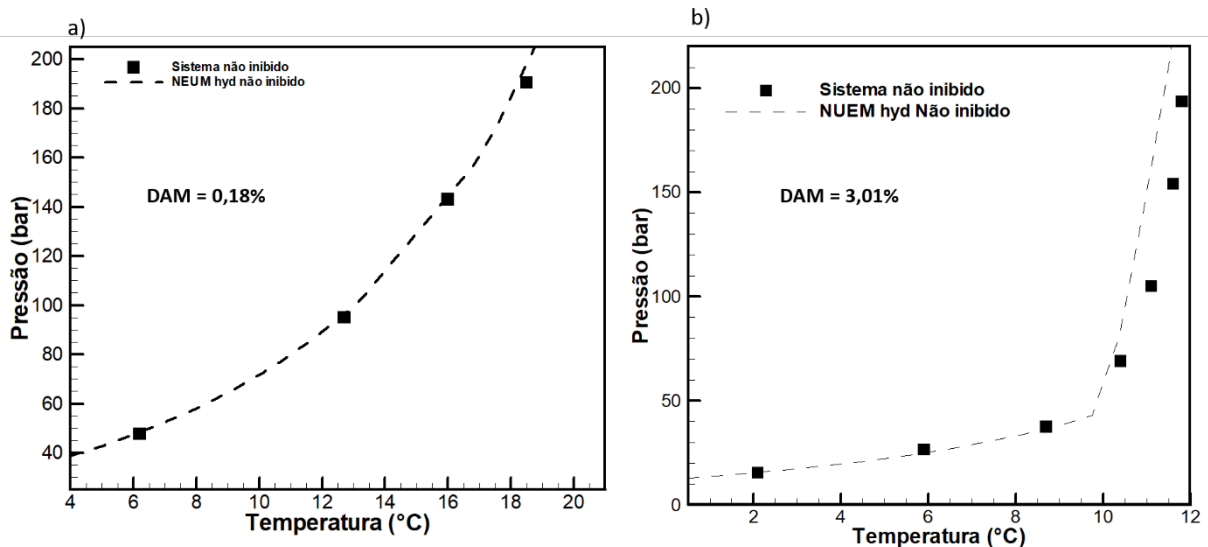
Figura 4.4- Diagrama de fases de hidratos de CH₄ comparados com os dados dos *softwares* comerciais e dados experimentais não inibidos do presente trabalho



Fonte: o autor

Adicionalmente, uma comparação utilizando o modelo desenvolvido por Sirino *et al.* (2018), no conteúdo do disposto *software* (NUEMhyd) foi realizada (Figura 4.5). O *software* retornou uma boa concordância, onde os desvios médios absolutos entre os dados experimentais e o NUEMhyd foram de 0,18% e 3,01% para o CH₄ e o CO₂, respectivamente. Vale ressaltar que para os dados de alta pressão, principalmente acima do ponto quadruplo superior, o NUEMhyd exibe os maiores desvios dos dados experimentais. Isso acontece por conta dos parâmetros de Kihara para o CO₂ terem sido otimizados apenas para a região L_w-H-V.

Figura 4.5- Diagrama de fases de hidratos de CH₄ (a) e CO₂ (b) não inibidos do presente trabalho comparados com os dados NUEMhyd, *software* desenvolvido por Sirino *et al.*, 2018.



Fonte: o autor

4.2. Equilíbrio de fases de hidratos de CO₂ e CH₄ na presença de inibidores termodinâmicos

O isopropanol e o NaCl foram avaliados como inibidores termodinâmicos ou promotores de hidratos de CO₂ e CH₄. Conforme discutido no segundo capítulo, essas substâncias agem interagindo com moléculas de água, tornando-as menos disponíveis para formar hidratos, portanto, espera-se que a sua presença ocasione uma diminuição na temperatura de equilíbrio para a mesma pressão. No decorrer desta sessão, gráficos dos principais resultados serão apresentados juntamente com as previsões dos *softwares* e, em paralelo, com algumas discussões a respeito destes resultados.

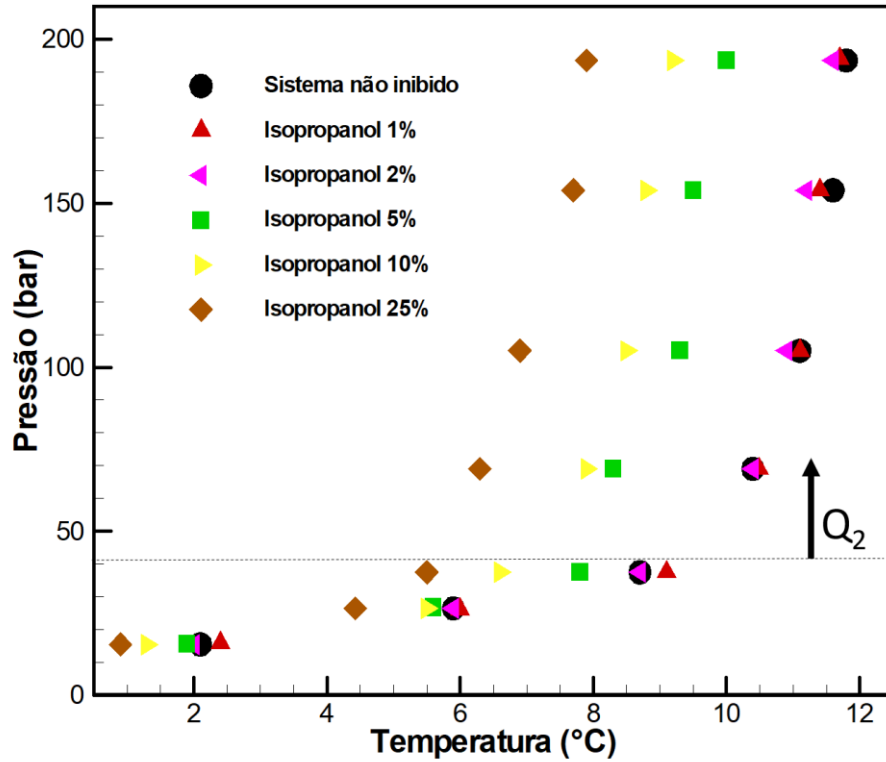
4.2.1. Hidratos de dióxido de carbono na presença do isopropanol

Os primeiros dados de equilíbrio de fases de sistemas inibidos, de acordo com as grades de testes apresentadas na seção 3.2.3, foram os dados de isopropanol em sistemas de CO₂ + H₂O. Para avaliar o efeito de inibição do isopropanol, concentrações em massa de 1%, 2%, 5%, 10% e 25% foram utilizadas. Cada experimento foi planejado para ser realizado apenas uma vez devido ao tempo consumido para o levantamento de cada ponto experimental. No entanto, foram realizados experimentos de repetibilidade do sistema não inibido e de cada concentração de inibidor utilizado, sendo feita uma replicação para cada concentração.

A taxa de aquecimento lento utilizada para todos os experimentos foi escolhida de tal forma que permitisse o avanço no processo de dissociação de uma maneira constante no sistema, isto é, para que o aquecimento lento fosse gradativo para não comprometer o equilíbrio por um aumento ou diminuição da taxa de modo demasiado da temperatura, podendo também comprometer a precisão do ponto de dissociação. Para garantir que isso ocorresse, o sistema foi mantido em equilíbrio, até que a taxa de dissociação sofresse uma variação entre 0,03°C/h e 0,07°C/h, constante. Os ensaios experimentais duravam, em média, entre 3 a 4 dias para cada ponto individual.

A Figura 4.6 mostra os dados de equilíbrio para hidratos de dióxido de carbono inibido com isopropanol. Como esperado de um álcool e de acordo com a revisão bibliográfica, bem como os *softwares* de predição, o isopropanol atuou como um inibidor termodinâmico, diminuindo a temperatura equilíbrio para a formação de hidratos.

Figura 4.6- Resultados dos dados de equilíbrio de fases de hidratos de CO₂ – Isopropanol - H₂O.



Fonte: o autor

Observa-se que uma concentração maior de isopropanol, causou um maior efeito de inibição. A Tabela 4.3 exibe os dados dos hidratos de dióxido de carbono inibido com isopropanol.

Tabela 4.3 – Dados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença do isopropanol

X%- 2P _{ROH}	P,T(BAR,°C)						
0 %	194,00; 11,7	154,00; 11,4	104,00; 11,1	69,00; 10,49	37,50; 9,1	26,20; 6,0	15,90; 2,4
1 %	193,50; 11,8	154,00; 11,6	105,00; 11,1	69,00; 10,4	37,50; 8,7	26,50; 5,9	15,50; 2,1
2%	193,50; 11,6	154,00; 11,2	105,00; 10,9	69,00; 10,4	37,50; 8,7	26,50; 5,9	15,50; 2,0
5%	193,50; 10,0	154,00; 9,5	105,00; 9,3	69,00; 8,3	37,50; 7,8	26,50; 5,6	15,50; 1,9
10%	193,50; 9,2	154,00; 8,8	105,00; 8,5	69,00; 7,9	37,50; 6,6	26,50; 5,5	15,50; 1,3
25%	193,50; 7,9	154,00; 7,7	105,00; 6,9	69,00; 6,3	37,50; 5,5	26,50; 4,43	15,50; 0,9

Fonte: o autor

Para todos os sistemas apresentados, o isopropanol se comportou como um inibidor termodinâmico para altas pressões (Q_2), e como mero expectador ou como inibidor de poder inferior de inibição para baixas pressões, quando comparado a outros inibidores usuais. A sua maior eficácia como inibidor termodinâmico foi mais evidenciada em regiões de pressões mais elevadas. Isso se deve ao fato de que em pressões mais elevadas, a ligação de hidrogênio entre água e o álcool (que é uma ligação resultante da união de grandes cargas parciais nos átomos de H da hidroxila e os de O das moléculas de água) serem observadas com maior ocorrência.

Esse mesmo comportamento foi observado por Alavi *et al.* (2010) em seus estudos. Nos cálculos de dinâmica molecular, o par simultâneo da ligação de hidrogênio de átomos de O e H do grupo hidroxila, onde a molécula de álcool se injeta na rede de ligação de moléculas de água (gaiola para formar uma configuração semicladrato) é um par significativo. Em casos onde as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água não são “impedidas” por hidroxilas de inibidores termodinâmicos, as estruturas são permanentes e são acomodadas mantendo a estrutura da gaiola do hidrato de tipo sI.

Em casos onde o inibidor está presente, o álcool pode se desprender das moléculas de água, girar na gaiola, e formar novas ligações de hidrogênio com outras moléculas de água da gaiola, conforme descrito por Devlin *et al.* (2009).

4.2.2. Hidratos de metano na presença do isopropanol

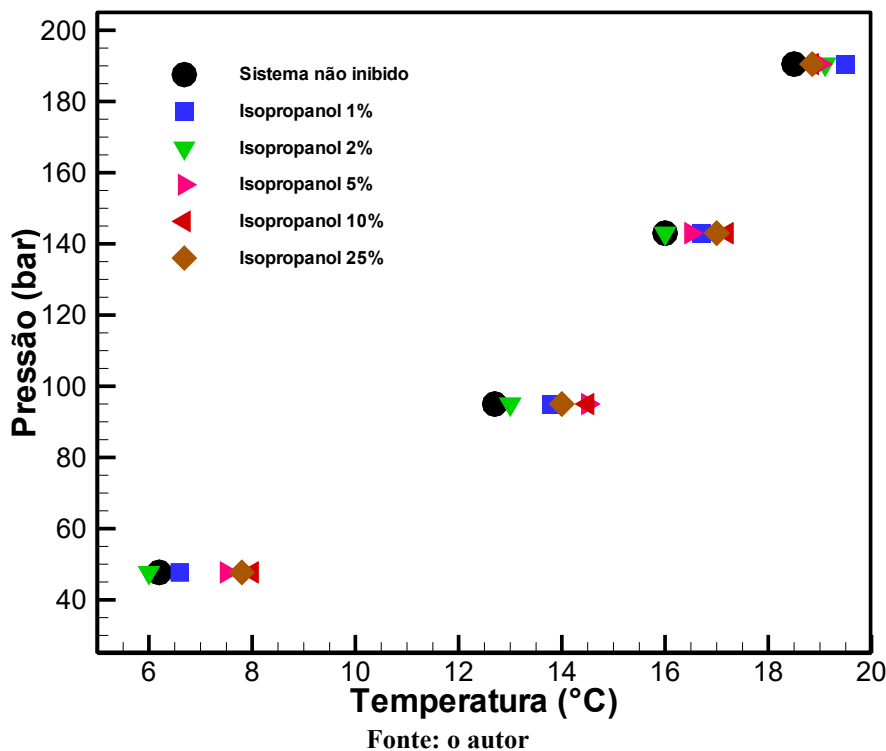
Para avaliar o efeito da presença do isopropanol em sistemas de $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, concentrações semelhantes às utilizadas para o dióxido de carbono foram selecionadas, dados em massa de 1%, 2%, 5%, 10% e 25%.

Uma vez que o CH_4 não possui ponto quadruplo superior (Q_2), pode-se afirmar que o mesmo não se liquefaz quando submetido à altas pressões, logo o equilíbrio $L_w\text{-H-L}_{\text{HC}}$ não se aplica ao mesmo, sendo o estudo de sua região compreendido nas regiões onde o $L_w\text{-H-V}$ ocorre. Para tal, um range de pressão adequada foi escolhido, seguindo as limitações da célula de equilíbrio.

A Figura 4.7 mostra os dados de equilíbrio para hidratos de metano na presença do isopropanol. De acordo com a revisão bibliográfica, o isopropanol se mostrou um promotor termodinâmico de hidratos de metano para as faixas de pressão e temperatura investigadas, aumentando a temperatura equilíbrio para a formação de hidratos, ou seja, deslocando a região de formação de hidratos para a direita, conseqüentemente, aumentando-a.

Ainda na Figura 4.7, é possível observar que todas as concentrações de isopropanol se mantêm no mesmo comportamento, ou seja, sempre à direita da curva do sistema não inibido. Esse comportamento corrobora com os dados experimentais previamente existentes presentes na literatura.

Figura 4.7- Resultados dos dados de equilíbrio de fases de hidratos de CH_4 – Isopropanol - H_2O



Além disso, pode-se dizer que em concentrações intermediárias e baixas, o efeito de promoção de hidratos se mostra bem mais evidenciado em altas pressões. Isso se deve a maior interação do isopropanol nas gaiolas de hidratos. Sabe-se que o CH_4 se comporta como gás de ajuda, facilitando a estabilização da molécula de isopropanol dentro da gaiola e isso é resultado da oclusão desta molécula nas grandes cavidades.

Para concentrações mais elevadas (10-25%), mesmo se comportando como promotor de hidratos, o 2-ProH revela um efeito velado de inibição, retraindo a região de equilíbrio, deslocando-a para a esquerda, e apesar disso, o mesmo ainda é caracterizado como promotor. Isso pode ser menos evidenciado em regiões de baixas pressões, onde o isopropanol possui menores interações com as gaiolas, devido às menores interações intermoleculares, via ligação de hidrogênio presentes, se comportando nestas condições majoritariamente como promotor de hidratos de gás. A Tabela 4.4 apresenta os dados experimentais exibidos na Figura 4.7.

Tabela 4.4 – Dados de equilíbrio de hidratos de metano na presença do isopropanol

X%2-PROH	P;T (BAR ; °C)			
0 %	190,50;18,5	143,00;16,0	95,00;12,7	47,70;6,2
1 %	190,50;19,5	143,00;16,7	95,00;13,8	47,70;6,6
2%	190,50;19,1	143,00;16,0	95,00;13,0	47,70;6,0
5%	190,50; 19,0	143,00; 16,5	95,00;14,5	47,70; 7,5
10%	190,50;18,85	143,00;17,2	95,00;14,5	47,70; 8,0
25%	190,50;18,85	143,00;17,0	95,00;14,0	47,70; 7,8

Fonte: o autor

4.3. Equilíbrio de fases de hidratos de CO₂ e CH₄: mistura de inibidores

Conforme mencionado nos capítulos anteriores, a água produzida na extração de petróleo e gás *offshore* é inibida naturalmente devido à presença de sais. Buscando avaliar a influência da salinidade da água produzida e o comportamento do isopropanol em sistemas salinos, uma quantidade fixa de 5% em massa de NaCl foi usada com diferentes concentrações de isopropanol.

Espera-se que para o equilíbrio de fases de hidratos onde o CO₂ é o gás do sistema, para uma concentração fixa de cloreto de sódio, menores concentrações de isopropanol sejam necessárias, para atingir um melhor efeito de inibição, em comparação a sistemas sem misturas de inibidores, ou seja, espera-se que uma menor concentração de isopropanol seja necessária para atingir o mesmo efeito de inibição, quando comparado com um sistema NaCl individualmente.

Para sistemas onde o CH₄ é o gás de formação, questiona-se a possibilidade do NaCl potencializar os efeitos de inibição ou anular os efeitos de promoção, uma vez que o isopropanol se mostrou promotor de hidratos quando em sistemas H₂O-CH₄.

4.3.1. Hidratos de dióxido de carbono em mistura de inibidores: NaCl e isopropanol

A Figura 4.8 mostra os resultados para o sistema com 5% de NaCl em diferentes concentrações de isopropanol (5%, 10% e 20% em massa). Para efeito de completude, os resultados experimentais dos trabalhos anteriores de Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019)

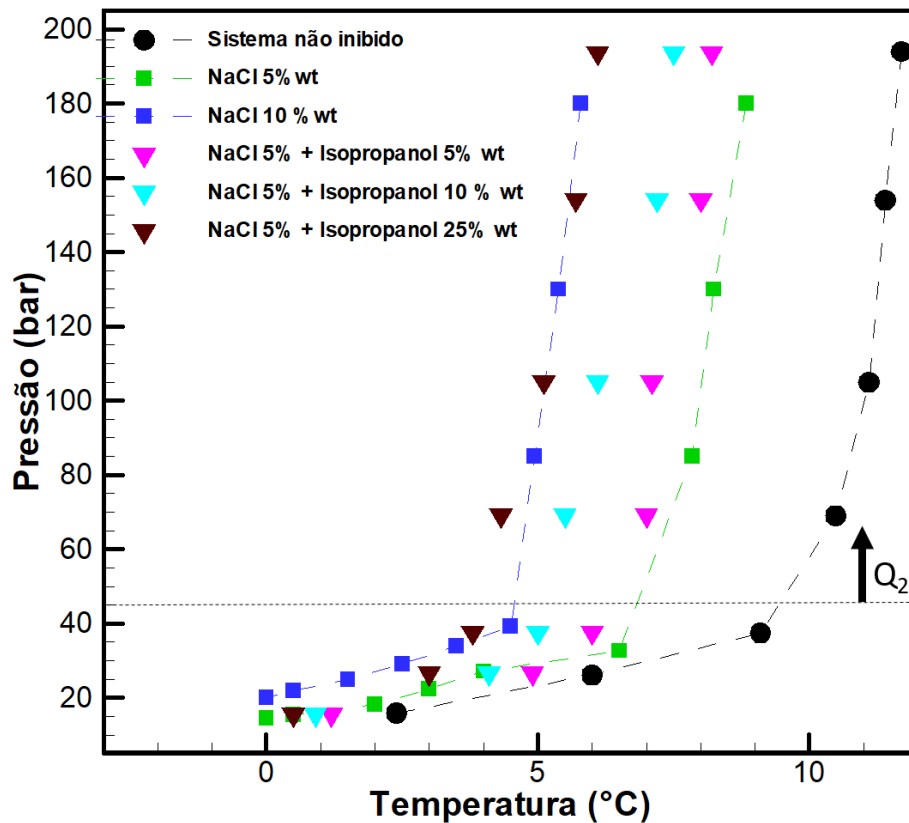
para hidratos de CO₂ inibidos somente com NaCl a 5 e 10% também são exibidos na Figura 4.8. Vale ressaltar que esses resultados foram obtidos no mesmo aparato experimental do presente trabalho.

É possível observar que a mistura alcançou um maior poder de inibição quando comparada com os sistemas inibidos isoladamente e que para a concentração de 5% NaCl, todos os dados da mistura se deslocaram para a esquerda da mesma, alcançando a concentração isolada de 10% de NaCl, quando presentes 25% em massa de isopropanol. Isso evidencia que o isopropanol age como inibidor termodinâmico, no entanto, seu poder de inibição é considerado “baixo” quando comparado a outros álcoois e glicóis.

Fica evidente também que o efeito de inibição do isopropanol foi potencializado, inclusive para a concentração mais baixa testada, e que para possível uso em aplicações industriais, a sua utilização via mistura de água salobra se torna ainda viável.

Nas regiões de alta pressão, acima do ponto quádruplo superior (Q₂), o efeito de inibição foi mais evidente, havendo uma maior separação entre as curvas de equilíbrio que em baixas pressões. Os dados obtidos para os hidratos de CO₂ inibidos com a mistura de inibidores encontra-se na Tabela 4.5.

Figura 4.8 - Equilíbrio de hidratos de CO₂ – 2-PrOH- NaCl - H₂O: ■ = Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019) ; ● = Presente Trabalho sistema não inibido ; ▼ = mistura de inibidores



Fonte: o autor

Tabela 4.5 – Dados de equilíbrio de hidratos de CO₂ na mistura NaCl – Isopropanol

5%NaCl + X% 2-PrOH MASSA		
P;T(BAR; °C)		
5%	10%	25%
193,50; 8,2	193,50; 7,5	193,50; 6,1
154,00; 8,0	154,00; 7,2	154,00; 5,7
105,00; 7,1	105,00; 6,1	105,00; 5,11
69,00; 7,0	69,00; 5,5	69,00; 4,32
37,50; 6,0	37,50; 5,0	37,50; 3,8
26,50; 4,9	26,50; 4,1	26,50; 3,0
15,50 1,2	15,50; 0,9	15,50; 0,5

Fonte: o autor

4.3.2. Hidratos de metano em mistura de inibidores: NaCl e isopropanol

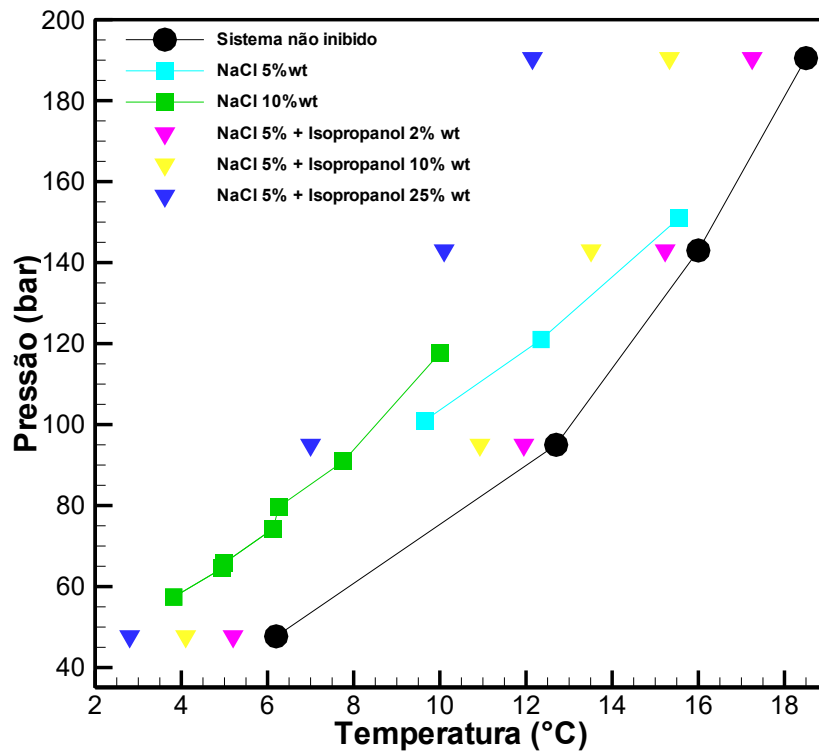
Os resultados para o sistema com 5% de NaCl e diferentes concentrações de isopropanol para hidratos de metano são exibidos na Figura 4.9. Os dados de equilíbrio, também, encontram-se na Tabela 4.6. Para efeito de completude, os resultados experimentais do trabalho anterior de Kakitani (2014) para hidratos de CH₄ inibidos somente com NaCl a 5 e 10% também são exibidos na Figura 4.81. Mais uma vez, vale ressaltar que esses resultados foram obtidos no mesmo aparato experimental do presente trabalho. Realizando uma comparação dos dados obtidos no presente trabalho com os dados de Kakitani (2014), é possível observar que a mistura alcançou um poder de inibição, ao invés da promoção termodinâmica alcançada com o isopropanol de maneira isolada nas concentrações semelhantes de 2, 10 e 25% em massa. Para a mistura de inibidores utilizada, notou-se que mesmo em concentrações baixas de isopropanol (2% em massa) tem-se um comportamento inibidor de hidratos.

Uma vez que o efeito de inibição do cloreto de sódio isoladamente já é estabelecido na literatura, foi confirmada experimentalmente sua influência sob o álcool no sistema de mistura. Isso se deve ao fato das mais frequentes interações do cloreto de sódio junto às moléculas de água, que permite por sua vez a permanência do isopropanol na parte livre de interação molecular com as gaiolas dos hidratos. Sugere-se também que dadas as interações do sal com as estruturas, a possibilidade da não oclusão da molécula de isopropanol junto à estrutura,

deixando-o livre para agir como inibidor, ocorre. Uma diminuição da atividade da água de modo mais efetivo que o cenário isolado (quando o mesmo era ocluído e estabilizado pelo gás de ajuda (CH_4)) era esperada.

De uma maneira geral, todos os dados da mistura se deslocaram à esquerda do sistema não inibido. A concentração 5% NaCl + 25% de isopropanol alcança o mesmo efeito de inibição dos 10% de NaCl puro. Logo, para a mistura de inibidores, quando o gás de formação é o metano, o isopropanol se comporta como inibidor de hidratos junto ao NaCl. Fica evidente também que o efeito de inibição do isopropanol foi potencializado em altas pressões, inclusive para a concentração mais baixa testada, e que para possível uso em aplicações industriais, a sua utilização via mistura de água salina se tornava viável em regiões de altas pressões.

Figura 4.9 - Equilíbrio de hidratos de CH_4 - 2-PrOH- NaCl - H_2O : ■ = Kakitani (2014) ; ● = Presente Trabalho sistema não inibido ; ▼ = mistura de inibidores



Fonte: o autor

Tabela 4.6 – Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ na mistura NaCl - Isopropanol

5%NaCl + X% 2-PrOH MASSA		
P;T _(BAR) ; °C		
2%	10%	25%
193,50; 8,2	193,50; 7,5	193,50; 6,1
154,00; 8,0	154,00; 7,2	154,00; 5,7
105,00; 7,1	105,00; 6,1	105,00; 5,11
69,00; 7,0	69,00; 5,5	69,00; 4,32

Fonte: o autor

4.4. Dados experimentais e comparação com modelos e *softwares* comerciais

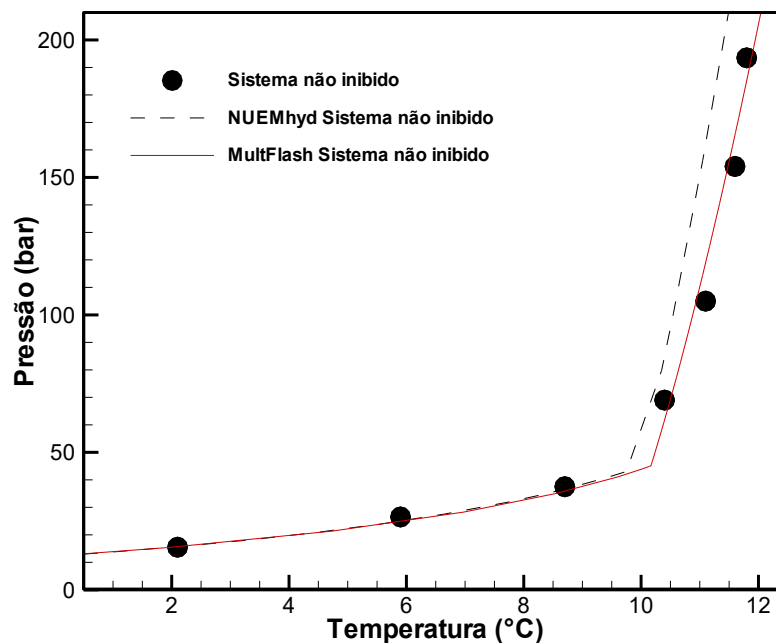
Buscando avaliar a capacidade preditiva dos *softwares* comerciais disponíveis, uma comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho com os resultados simulados foi realizada. Na Seção 4.2.3, uma comparação dos sistemas não inibidos foi obtida utilizando alguns *softwares* comerciais e um *in-house software*, proveniente de um modelo termodinâmico desenvolvido por Sirino *et al.* (2018). Para os dados de equilíbrio de fases de sistemas inibidos, devido às limitações inerentes de suas bibliotecas, *softwares* como o CSMGemTM e o PVTSimTM foram excluídos desta análise por não possuir o isopropanol em seu banco de dados.

Os dados experimentais na presença de NaCl e isopropanol foram submetidos à comparação com o *software* comercial MultiFlashTM e o isopropanol foi implementado no NUEMhyd, *software* baseado no modelo termodinâmico desenvolvido por Sirino *et al.* (2018). Os modelos termodinâmicos de ambos os *softwares* são baseados na mesma equação de estado, a CPA EdE. Desse modo, é esperada uma boa concordância entre estes.

4.4.1. Simulações de equilíbrio de hidratos de CO₂

A Figura 4.10 apresenta uma comparação inicial entre os dados experimentais de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono e as simulações provenientes do NUEMhyd e do Multiflash. Ambos os modelos retornaram uma boa concordância.

Figura 4.10 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas de hidratos de CO₂- H₂O

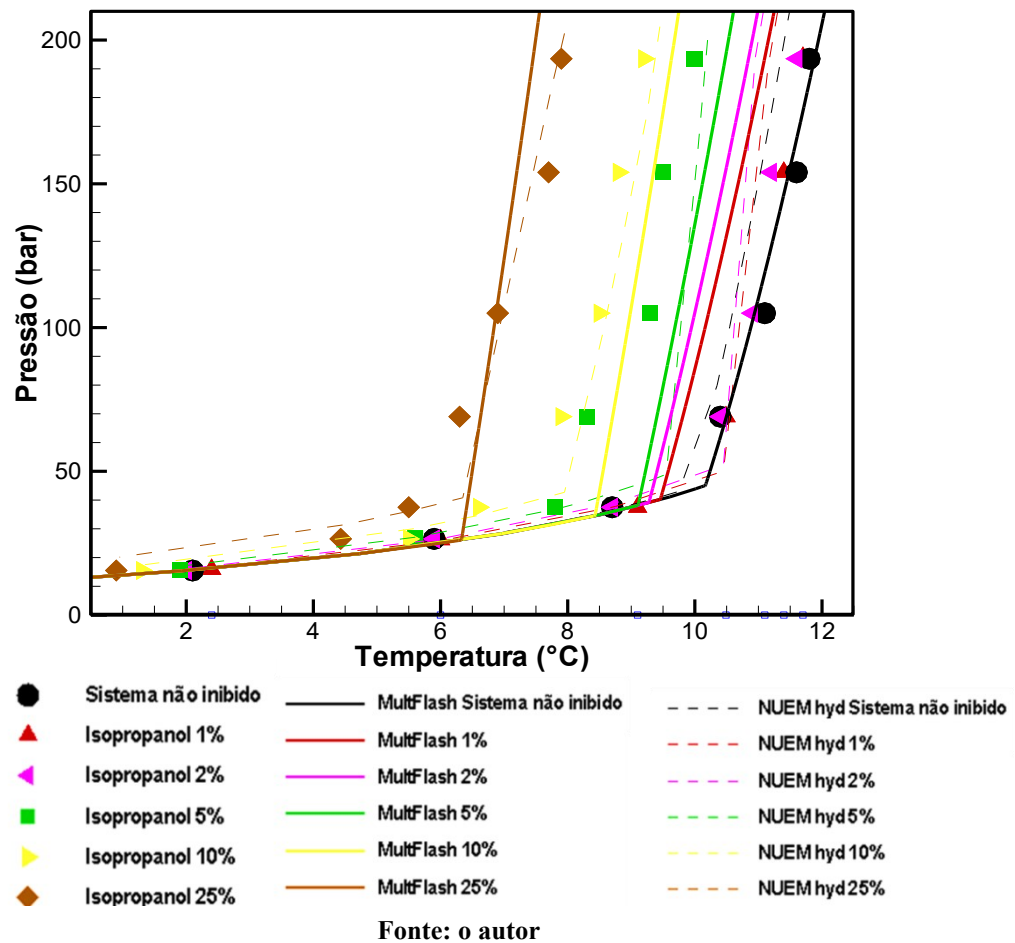


Fonte: o autor

De acordo com a Figura 4.10, para baixas pressões os resultados foram extremamente semelhantes, no entanto, acima do Q_2 , os mesmos apresentaram uma leve disparidade. Visando uma condição operacional segura, o MultiFlash se mostra mais eficiente nesta região acima do Q_2 , uma vez que sua previsão antecipa a região de formação de hidratos. Os desvios médios absolutos (DMA) calculados para esse sistema foram 2,75% e 3,01% para o Multiflash e NUEMhyd, respectivamente. A Figura 4.11 traz uma comparação das simulações com os dados experimentais onde o isopropanol age como inibidor termodinâmico de hidratos de dióxido de carbono.

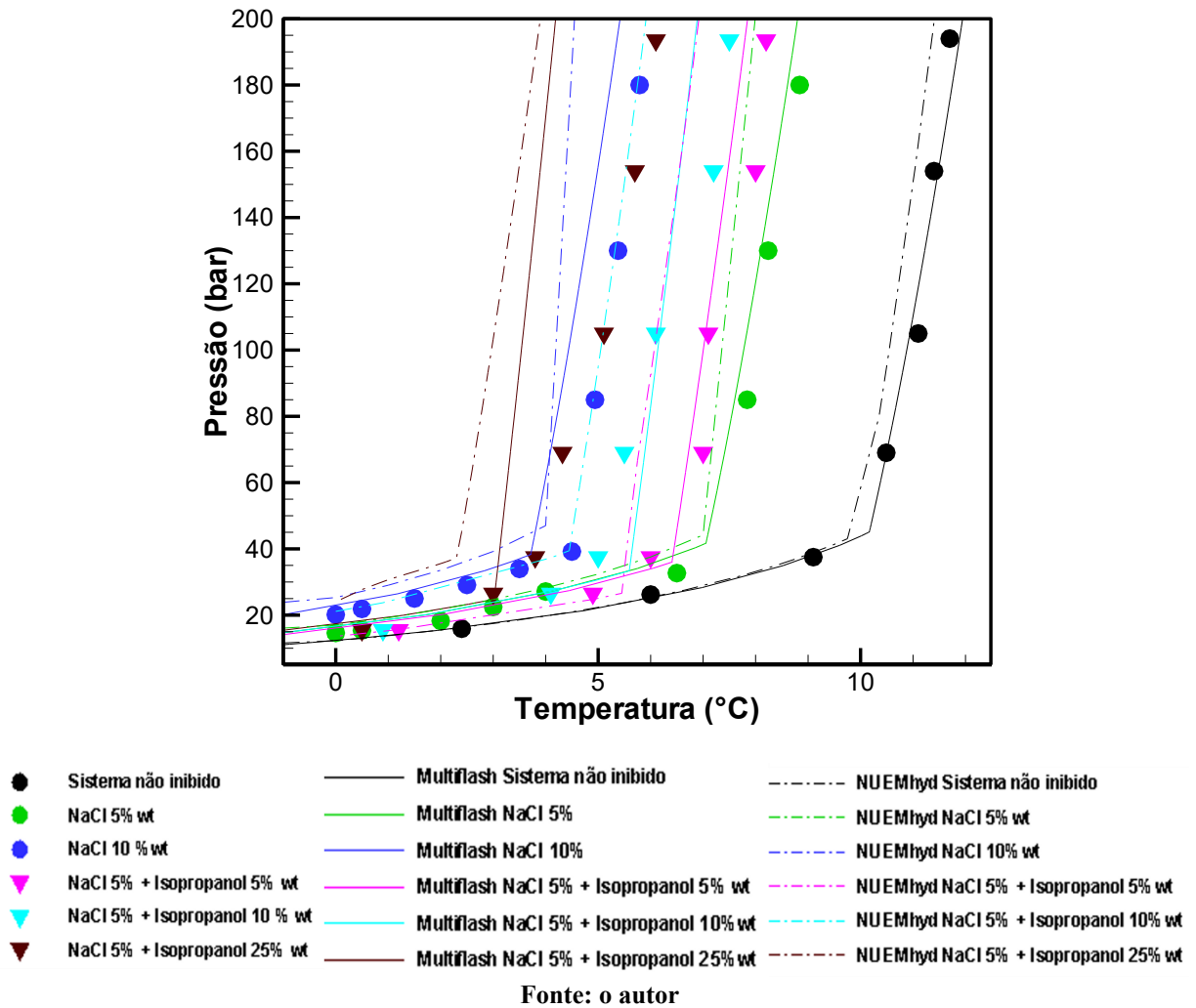
As discrepâncias entre as previsões aumentam com o aumento da pressão e, também, são mais evidentes nas concentrações inferiores de isopropanol. Para concentrações baixas (1 e 2%), o Multiflash superestima o efeito do inibidor, e em contrapartida, para concentrações intermediárias a altas, o *software* subestima o efeito inibidor do isopropanol. Já o NUEMhyd se aproxima mais dos pontos experimentais nas concentrações baixas. Em altas pressões o programa superestima o efeito de inibição nessas concentrações, e retorna uma boa concordância para concentrações intermediárias a altas (10-25%), retornando baixos desvios. O programa se mostrou concordante com os dados experimentais à baixas pressões,

Figura 4.11 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas hidratos CO_2 - H_2O -Isopropanol



Os DMAs calculados para ambos os *softwares* foram de 26, 53% e 15,07% para o Multiflash e NUEMhyd, respectivamente. Vale ressaltar que o *software* Multiflash em suas simulações identifica a presença de 4 fases nos sistemas acima do ponto quádruplo superior, indicando uma região de imiscibilidade entre o álcool e água, sendo isto uma incoerência, uma vez que o isopropanol é totalmente miscível em H_2O , podendo estes fatos justificar a disparidade dos seus maiores desvios. A seguir, temos um quadro comparativo, onde os dados de hidratos dióxido de carbono, na presença do NaCl e da mistura com isopropanol, são mostrados junto as previsões dos modelos. A Figura 4.12 exibe de maneira agrupada os resultados.

Figura 4.12 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas hidratos CO_2 na presença de NaCl e para a mistura isopropanol-NaCl : • = Presente trabalho – Sistema não inibido; •(azul e verde) = Guembaroski (2016) e Cordeiro (2019) ; ▼ = mistura de inibidores



Para os dados de 5 e 10% de NaCl, o MultiFlash retornou as melhores previsões se mostrando-se mais concordante com os dados experimentais, com DMA de 5,68%. O NUEMhyd também retornou uma boa concordância, no entanto, o mesmo superestimou o efeito de inibição para uma concentração de 10% de cloreto de sódio.

Para os dados da mistura de inibidores (isopropanol + NaCl), ambos os softwares superestimaram o poder de inibição da mistura, no entanto, o Multiflash obteve melhores resultados a respeito desse efeito de inibição, deslocando a curva para a esquerda de maneira menos acentuada, dada as menores distâncias entre as curvas de equilíbrio experimentais.

Podemos destacar que para altas concentrações de isopropanol na mistura (dados de 25%) os softwares também superestimaram o efeito de inibição do isopropanol, distanciando-

se de modo mais evidente. Os desvios médios absolutos do Multiflash foram de aproximadamente 29,76% e os dados do NUEMhyd foram superiores a 30%.

Vale ressaltar que abaixo do Q_2 todos os dados retornaram uma boa concordância. Na região acima de Q_2 , devido à acentuada inclinação da curva de equilíbrio, uma pequena mudança na temperatura exibe uma grande mudança na pressão. Em sistema onde o dióxido de carbono é o gás de formação, os dados de isopropanol puro e os dados da mistura com cloreto de sódio são escassos na literatura, principalmente em regiões de alta pressão (acima do ponto quádruplo superior), logo é evidente a carência de dados experimentais que possam alimentar os modelos com relação a estes sistemas.

A presença de eletrólitos (nos sistemas onde o NaCl está presente) no sistema provoca uma alteração na fugacidade/atividade dos componentes presentes na mistura. Esta fugacidade, que por sua vez é calculada através da CPA é devidamente corrigida para contemplar esse efeito da presença desses eletrólitos. Então, o logaritmo do coeficiente de fugacidade do componente vai ser igual ao logaritmo calculado pela CPA somado da contribuição do termo eletrostático, de acordo com Aasberg-Petersen *et al.* (1991).

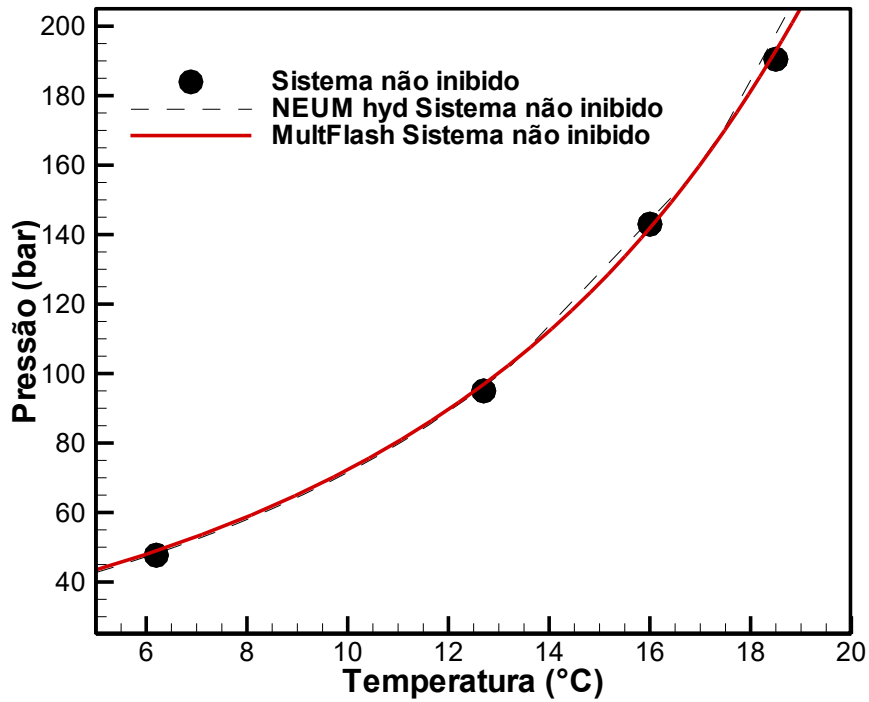
A correlação de Debye Huckel foi modificada junto ao NUEMhyd para conseguir atender cenários em condições menos diluídas. Esta modificação consiste na inclusão de um coeficiente de interação entre o sal e o composto não eletrolítico, esse termo é o *his* (maiores detalhes na seção 3.3.1 deste trabalho). Para o cálculo deste coeficiente, alguns parâmetros referentes ao álcool e o sal, no caso deste trabalho, os efeitos dos eletrólitos sob o isopropanol, se tornam uma forte limitação para este modelo. Além do mais, esta correlação, em seus meios originais (sem modificações) não se comporta de maneira satisfatória para altas concentrações de sal.

4.4.2. Simulações de equilíbrio de hidratos de CH_4

Para os dados de equilíbrio de hidratos de metano, os resultados das simulações levantaram discussões a respeito da influência do isopropanol na formação e promoção dos hidratos de gás, sendo conflitantes em algumas situações (pontos como efeito de promoção/inibição, possibilidade de oclusão e transição estrutural).

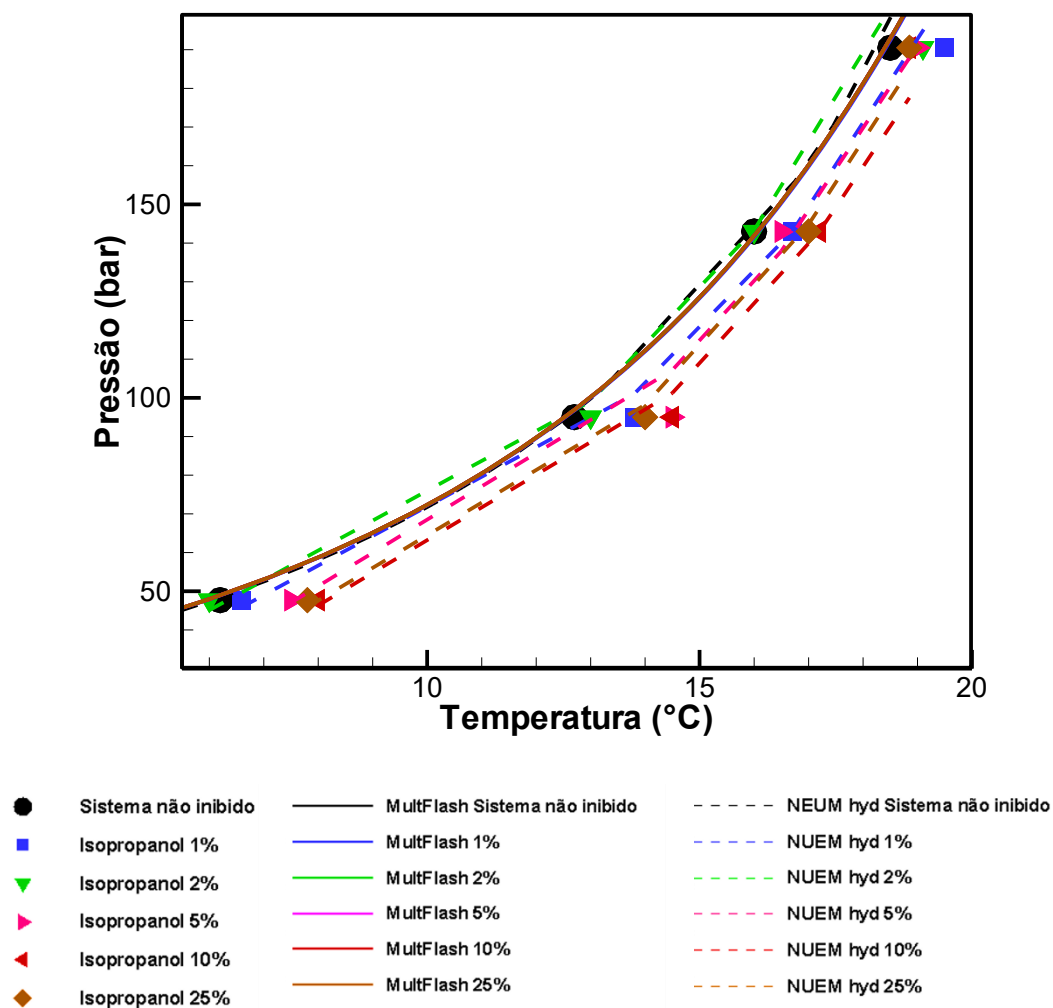
Os resultados da simulação termodinâmica usando o NUEMhyd e o Multiflash para metano em sistema não inibido seguem explícitos na Figura 4.13, onde os erros absolutos médios foram de 0,18% e 0,20% para o NUEMhyd e o MultiFlash, respectivamente.

Figura 4.13 – Comparação entre modelos e os dados experimentais, deste trabalho, para sistemas hidratos CH₄



De maneira análoga aos dados de CO₂, a Figura 4.14 exibe o equilíbrio de fases de hidratos de metano na presença do isopropanol. Como discutido anteriormente, sabe-se que o isopropanol age majoritariamente como promotor termodinâmico quando disposto neste sistema.

Figura 4.14 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas hidratos CH₄- H₂O-Isopropanol

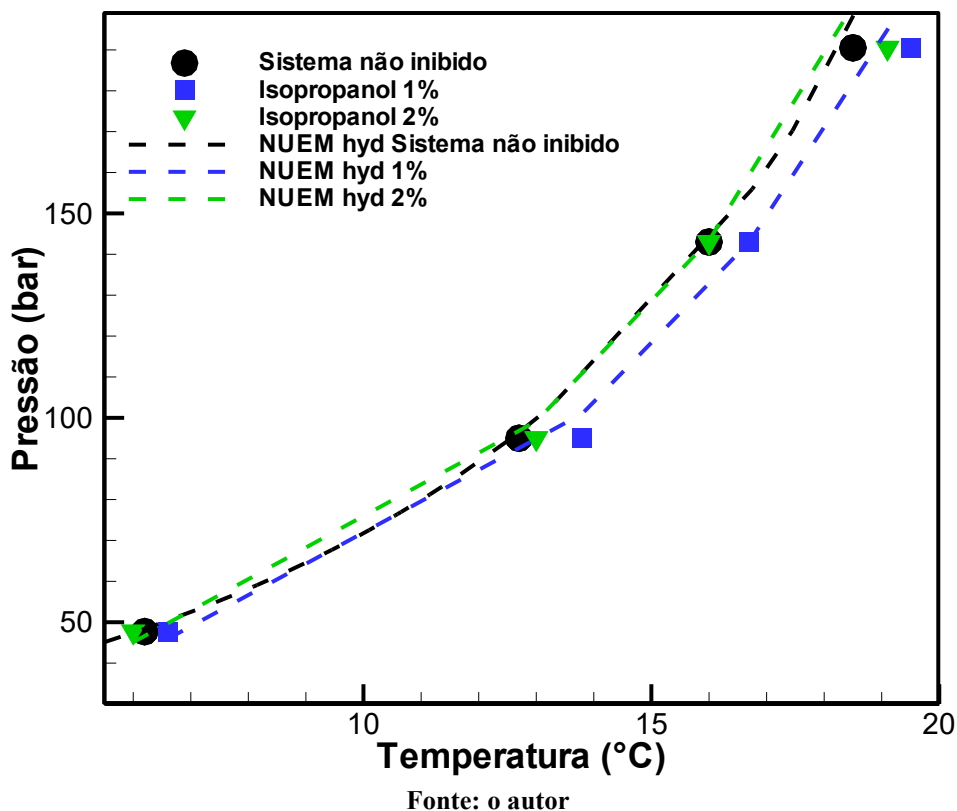


Fonte: o autor

Neste sistema, é possível observar que o Multiflash não conseguiu prever para todas as concentrações nenhum efeito de inibição ou promoção, dispondo todas as curvas de equilíbrio na mesma região do sistema não inibido, sobrepondo-as. Em contrapartida, o NUEMhyd conseguiu prever os efeitos de promoção de hidratos do isopropanol, nas diversas concentrações, bem como possíveis inversões de comportamento.

A fim de facilitar a visualização, um gráfico mais detalhado (Figura 4.15) com as concentrações específicas onde existe a possibilidade de transição de estrutura/efeito de inibição foi construído.

Figura 4.15 – Destaque da região de inversão de comportamento hidratos CH_4 - H_2O -Isopropanol.



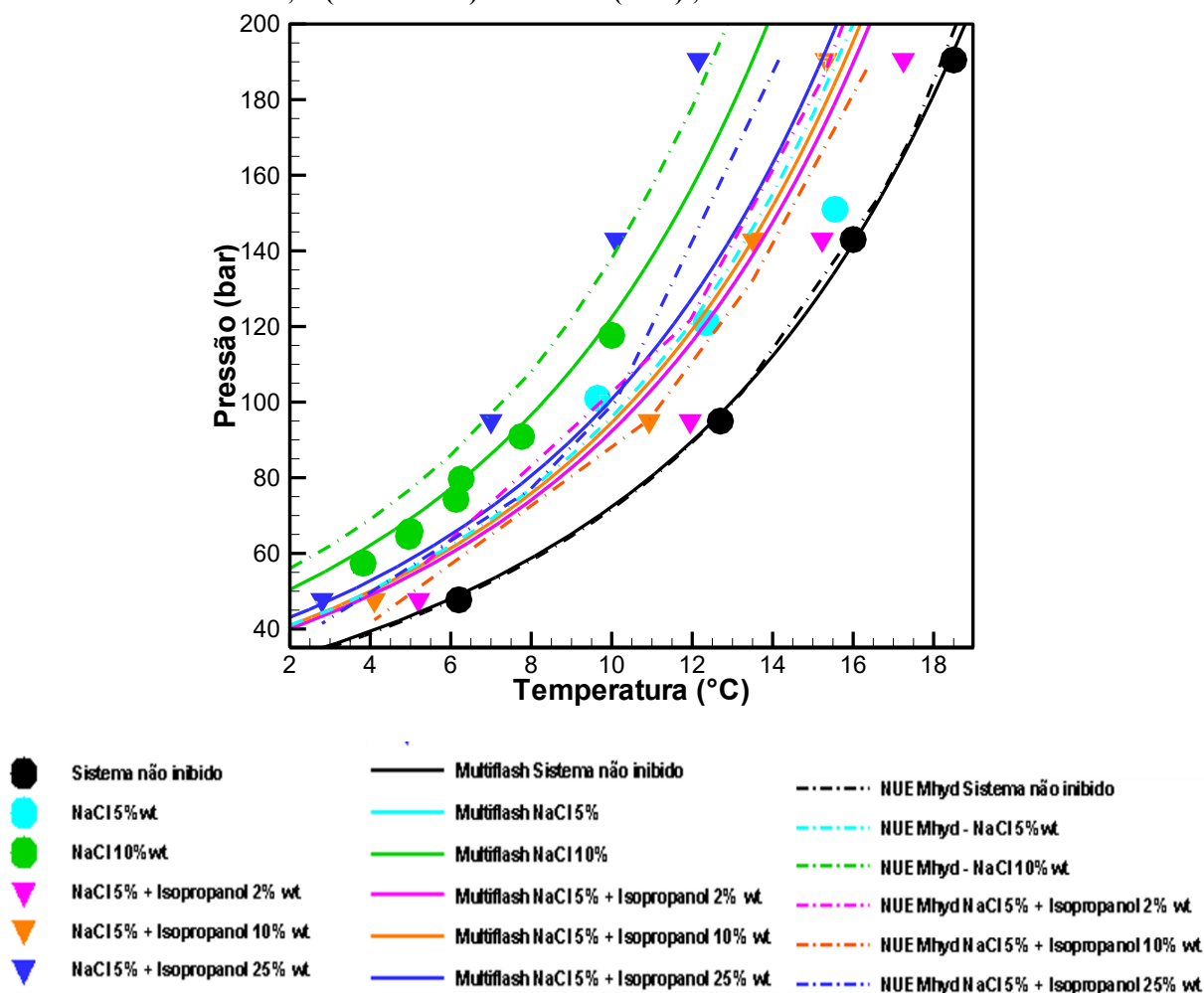
Na Figura 4.15, observa-se que, experimentalmente, existe uma inversão do comportamento do isopropanol, com relação ao efeito de promoção de hidratos. Para a concentração de 2% o isopropanol retorna um efeito velado de inibição, isto é, este tende a agir como inibidor de hidratos quando comparado à menor concentração de 1%. De acordo com Lee *et al.* (2013), essa inversão do comportamento experimental está diretamente ligada a transição da estrutura formada (sII para sI), e isso se deve ao aumento da probabilidade de oclusão das moléculas do álcool, nas grandes cavidades das gaiolas, onde o isopropanol passa a compartilhar estas com as moléculas de CH_4 com uma maior frequência.

Com o aumento da concentração, por exemplo (de 1% para 2%), de acordo com as simulações realizadas no NUEMhyd, observou-se uma maior presença de moléculas de álcool livres da influência do gás de ajuda, ou seja, a oclusão da molécula de isopropanol de maneira isolada se deu com maior frequência. Esse mesmo comportamento foi observado por Lee *et al.* (2013).

Os dados de mistura de inibidores para os sistemas de hidratos de metano estão dispostos na Figura 4.16, onde o conjunto de dados de NaCl puros e em mistura estão presentes. O MultiFlash conseguiu diferenciar com clareza a influência do NaCl no sistema onde o

isopropanol se faz presente, destacando-o como inibidor termodinâmico. Na visualização da Figura 4.16 é possível observar que ambos os *softwares*, para os dados experimentais, para uma concentração fixa de 5% em massa de NaCl retornaram um efeito de inibição da mistura no sistema de hidratos de gás de metano.

Figura 4.16 – Comparação entre modelos e os dados experimentais deste trabalho para sistemas hidratos CH_4 na presença de NaCl e para a mistura Isopropanol-NaCl: ● = Presente trabalho – Sistema não inibido; ●(azul e verde) = Kakitani (2014); ▼ = mistura de inibidores



Isso permite uma análise geral da precisão do modelo utilizado pelo Multiflash, em que os dados de cloreto de sódio retornaram uma boa concordância, principalmente, para os dados de 10% em massa de NaCl, onde o *software* conseguiu prever de maneira antecipada o comportamento da região de formação de hidratos, trazendo um desvio médio absoluto de 3,77%. Para os dados de mistura, tanto o Multiflash quanto o NUEMhyd apresentaram discordância com relação aos dados experimentais. Para a concentração de 2%, ambos os *softwares* superestimaram o efeito de inibição do isopropanol na mistura. Os melhores

resultados do NUEMhyd podem ser observados para concentração intermediária (10% de isopropanol na mistura). Também é possível observar que o ambos os *softwares* se perdem nos dados de maiores concentrações de isopropanol na mistura, ambos o subestimam, se distanciando dos dados experimentais.

As Tabela 4.7 e Tabela 4.8, sintetizam um resumo dos resultados dos desvios médios experimentais com relação aos dados do NUEMhyd e do MultiFlash, para o dióxido de carbono. Vale, também, ressaltar que, para os dados de dióxido de carbono, a escassez de dados experimentais e a falta de otimizações sequentes, colaboram para maiores desvios, principalmente na região acima do ponto quádruplo superior.

Dos dados revisados na literatura e dos dados de otimização obtidos, para o dióxido de carbono, os melhores resultados foram destacados abaixo do ponto quádruplo superior. Para as otimizações e simulações que utilizam dados experimentais como meio de calibração para tais, a ausência de estudos em regiões de pressões elevadas (acima de 100bar, por exemplo) comprometeram maiores êxitos.

Tabela 4.7 – Resumo desvios médios absolutos do NUEMhyd e do Multiflash em unidades de pressão calculada para os dados de hidratos de CO₂, acima do ponto quádruplo superior

Sistema	MultiFlash	NUEMhyd Sirino <i>et al.</i>, (2018)
Sistema não inibido	2,01	2,18
1% Isopropanol	21,59	32,37
2% Isopropanol	13,10	30,80
5% isopropanol	11,25	27,70
10% isopropanol	8,45	14,78
25% isopropanol	33,17	16,98
Desvio médio	14,92	20,80

Fonte: o autor

Tabela 4.8 – Resumo desvios médios absolutos do NUEMhyd e do Multiflash em unidades de pressão calculada para os dados de hidratos de CO₂, abaixo do ponto quádruplo superior

Sistema	MultiFlash	NUEMhyd Sirino <i>et al.</i>, (2018)
Sistema não inibido	0,74	0,83
1% Isopropanol	12,34	1,176
2% Isopropanol	10,3	1,562
5% isopropanol	5,50	3,636
10% isopropanol	3,45	2,710
25% isopropanol	21,73	9,375
Desvio médio	9,01	3,21

Fonte: o autor

Os resumos dos dados dos desvios médios experimentais com relação aos dados do NUEMhyd e do MultiFlash, para o metano se encontram dispostos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resumo desvios médios absolutos do NUEMhyd e do Multiflash em unidades de pressão calculada para os dados de hidratos de CH₄

Sistema	MultiFlash	NUEMhyd Sirino <i>et al.</i>, (2018)
Sistema não inibido	0,18	0,20
1% Isopropanol	21,90	4,226
2% Isopropanol	5,60	5,687
5% isopropanol	8,80	4,506
10% isopropanol	19,67	4,06
25% isopropanol	23,45	2,830
Desvio médio	13,26	4,263

Fonte: o autor

5 CONCLUSÕES

Um procedimento experimental isocórico foi realizado a fim de investigar a influência do isopropanol no equilíbrio de fases em sistemas de dissociação de hidratos de dióxido de carbono e metano. Os dados experimentais do sistema de água pura foram usados para validar o procedimento experimental, comparando estes com as informações disponíveis na literatura. Foi verificado que não existem dados na literatura de hidratos de CO₂ inibidos com isopropanol acima do ponto quádruplo superior (Q₂), bem como dados experimentais de hidratos de CO₂ e CH₄ inibidos com a mistura de NaCl e isopropanol.

A revisão bibliográfica identificou os estudos sobre hidratos de gás, com foco nos hidratos de CO₂ e CH₄, inibidores termodinâmicos e sobre o isopropanol em si, em situações sendo analisado como inibidor de hidratos de dióxido de carbono e promotor de hidratos de metano. Buscou-se entender os principais parâmetros (temperaturas de equilíbrio, poder de inibição e poder de formação) e os fenômenos (transições estruturais e mudança de comportamento: inibição/promoção), bem como as formas de caracterizá-lo, por meio uma metodologia isocórica. Observou-se que são escassos os estudos da literatura que tratam o isopropanol como inibidor termodinâmico para hidratos de CO₂ e que, a base de dados para hidratos de CH₄, que o caracteriza como promotor de hidratos, ainda se mostra carente de resultados experimentais. Dessa forma, o presente estudo experimental fez-se necessário com o intuito de entender melhor esses tipos de fenômenos e contribuir para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos que ajudem a prevê-los.

As pressões avaliadas para hidratos de CO₂ foram de 20, 30, 40, 100, 170, 210 e 260 bar, as quais foram escolhidas com o intuito de investigar o comportamento do inibidor utilizado, em baixas e altas pressões (acima do Q₂), até atingir a condensação da fase gasosa, respeitando as limitações do aparato experimental. Para o CH₄, dada a ausência de ponto quádruplo superior e visando mapear lacunas presentes na literatura, as pressões analisadas foram de 50, 100, 150, 200 bar, com o mesmo objetivo de investigar os potenciais de inibição ou promoção do isopropanol.

Como a água produzida na indústria do óleo e gás é naturalmente inibida pela presença de sais, a quantidade de inibidor termodinâmico pode ser otimizada. Assim, a fim de avaliar o efeito de inibição ou algum possível efeito de promoção, o isopropanol e o NaCl foram usados em diferentes concentrações e dispostos em misturas, de modo que uma avaliação da influência da interação destes nos sistemas de equilíbrio de fases de hidratos fosse investigada.

Os testes tiveram como foco principal, a obtenção de dados experimentais de referência para a comparação com os dados da literatura e, conseqüente, contribuição para o estado da arte. Uma comparação com os *softwares* comerciais (MultiFlashTM, PVTsimTM e CSMGemTM) e o NUEMhyd, baseado no modelo desenvolvido por Sirino *et al.* (2018) foi realizada. De modo geral, o MultiFlash retornou uma boa concordância para a maioria dos sistemas, no entanto, o NUEMhyd foi capaz de prever, de maneira mais eficaz, as condições de equilíbrio para sistemas mais complexos, como em altas e baixas concentrações de inibidores, altas pressões e nos possíveis cenários de inversão/transição de estruturas de hidrato formado.

Em suma, para hidratos de CO₂, o isopropanol foi caracterizado como inibidor termodinâmico e, para hidratos de CH₄, o mesmo se comportou como um promotor de hidratos, para todas as concentrações avaliadas. Concordando com a literatura, as simulações realizadas revelaram que existe a transição e/ou coexistência estrutural do tipo sII para o tipo sI, e que esse fenômeno pode ocorrer em cenários onde o isopropanol é utilizado em baixas concentrações.

5.2. Sugestões para futuros trabalhos

Com base nos resultados obtidos, sugerem-se para investigações futuras:

- Estudos experimentais utilizando a mistura de componente (CO₂ e CH₄), simulando gases ricos em CO₂, a fim de avaliar alguma influência de inibição e/ou promoção nestes cenários;
- Utilização de concentrações, ainda mais altas ou mais baixas de inibidor, na qual esta avaliação pode ajudar a fornecer uma melhor compreensão da confiabilidade da análise de dados, via modelo termodinâmico, que pode ter limitações, nestas concentrações de inibidores;
- Diferentes misturas de inibidores, e/ou adições de maiores concentrações de sais;
- Uso de diferentes gases, como o etano (C₂H₆) ou o propano (C₃H₈), como gases de formação, utilizando o isopropanol como inibidor, a fim de avaliar sua influência.

REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, K; STENBY, E; FREDENSLUND, A. Prediction of high-pressure gas solubilities in aqueous mixtures of electrolytes. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 9, p. 2180-2185, 1991.
- ADISASMISTO, S.; FRANK, R. J., III; SLOAN, E. D., Jr. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. **J. Chem. Eng. Data**, 1991, 36, 68-71.
- ALAVI, S. TAKEYA, S.; OHMURA, R.; WOO, T.K.; RIPMEESTER, J.A., Hydrogen-bonding alcohol-water interactions in binary ethanol, 1-propanol, and 2- propanol + methane structure II clathrate hydrates, **J. Chem. Phys.** 133, 2010, 074505.
- BALLARD, A. L. **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program**. Tese de doutorado. Colorado School of Mines, Golden, Colorado, Estado Unidos da América, 2002.
- BARRER, R. M., STUART, W. I. Non-Stoichiometric Clathrate Compounds of Water. **Proceedings of the Royal Society a Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 242, n. 1233, p.172-189, 1957.
- BEDIAKO E. B., AMORIN R; BAVOH C. B. Gas Hydrate Formation Phase Boundary Behaviour of Synthetic Natural Gas System of the Keta Basin of Ghana, **The open petroleum engineering journal**, Department of Petroleum Engineering, University of Mines and Technology, Tarkwa, Ghana, v. 10, 64-72, TOPEJ-10-64, 2017
- BERECZ, E., BALLA-ACHS, M., Gas Hydrates (Studies in Inorganic Chemistry Vol. 4), Chapter 3, **Elsevier Science Publishers**, Amsterdam, Oxford, New York, 1983.
- BISHNOI, P. R., NATARAJAN, V. Formation and decomposition of gas hydrates, **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1-2, p. 169-177, 1996.
- CARROLL, J., (2014) **Natural Gas Hydrates - A Guide for Engineers** (3rd Edition). Elsevier.
- CARSON, D. B.; Katz, D. L. Natural gas hydrates, **Pet. Trans. A I M**, 1942, 146, 150.
- CASE, J. L.; Ryan, B. F.; Johnson. J. E. **Oil gas J.** 1985, 83, (May 13),103.
- CHAPOY, A.; ANDERSON, R.; HAGHIGHI, H.; EDWARDS, T.; TOHIDI, B., Can *n*-Propanol Form Hydrate. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2008, 47, 1689-1694.
- CHAPOY, A. et al. On the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) systems at low temperatures: Experimental and modelling. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 47, p. 6–12, 2012.
- CHRISTOV, M., DOHRN, R., High Pressures fluid Phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). **Fluid Phase Equilibria**, v. 202 n. 1, p. 153-218, 2002. Curitiba/PR - Brazil.

CORDEIRO, J. C. J., **Experimental characterization of inhibited carbon dioxide hydrates above the upper quadruple point**. 2019. 116p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Paraná, Curitiba, Brasil. 2019.

DE ROO, J. L., PETERS, C. J., LICHTENTHALER, R. N., & DIEPEN, G. A. M. (1983). Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. **AIChE Journal**, 29(4), 651–657.

DEATON, W. M., FROST, E. M., Jr. **Gas Hydrate and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Lines**. United States Bureau of Mines. Monograph, 1946.

DEVLIN, J. P., BUCH V., MONREAL I. A., JAGODA-CWIKLIK, B., AYTEMIZ-URAS, N., and CWIKLIK, L., Clathrate hydrates with hydrogen-bonding guests, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2009,11, 10245-10265

DEXTRE, G. N. D (2017). **Desenvolvimento de um modelo numérico para a Simulação da formação de hidratos em paredes de tubulações**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Curitiba/PR – Brazil,

DHOLABHAI, P. D.; PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R. Equilibrium Conditions for Hydrate Formation from Binary Mixtures of Methane and Carbon Dioxide in the Presence of Electrolytes, Methanol and Ethylene Glycol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 141, pp. 235-246, 1997.

DHOLABHAI, P.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, R. Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 38, p. 650–654,1993.

DIAS, D. L. "**Forças intermoleculares e o ponto de ebulição das substâncias**"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/forcas-intermoleculares-ponto-ebulicao-das-substancias.htm>. Acesso em 12 de novembro de 2019.

DOHRN, R., BRUNNER, G., High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213-282, 1995.

FERRARI, P. F.; GUEMBAROSKI, A. Z.; MARCELINO NETO, M. A.; MORALES, R. E. **Hydrate phase equilibrium with and without ethanol**. *Fluid Phase Equilibria.*, 413, 176–183. Federal University of Technology of Parana - Paraná - Curitiba/PR – Brazil, 2016.

FLEXIM. **Instrumentos de Medição**. Berlim, 2014.

GIAVARINI, C., HESTER, K. Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges. **Springer Science & Business Media**, 2011.

GUEMBAROSKI, A. Z., (2016) **An experimental study on the phase equilibrium of carbon dioxide hydrates in the presence of thermodynamical inhibitors**. Federal University of Technology of Parana - Paraná - Curitiba/PR – Brazil.

HAGHIGHI, H. et al. Experimental and thermodynamic modelling of systems containing water and ethylene glycol: Application to flow assurance and gas processing. **Fluid Phase Equilibria**, n.276, p. 24–30, 2009.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, pp. 851, 1934.

HAMMERSCHMIDT, E. G., Gas hydrate formations: A Further Study on Their Prevention and Elimination from Natural Gas Pipe Lines. **Gas**, v. 15, n. 5 p. 30-35, 1939.

KAKITANI, C., (2014) **Study of Phase Equilibrium of Methane Hydrate and Mixture of Methane and Carbon Dioxide Hydrate**. Federal University of Technology of Parana - Paraná - Curitiba/PR - Brazil.

KEENEY, B. R.; FROST, J. G. Guidelines Regarding the Use of Alcohols in Acidic Stimulations Fluids. **J. Pet. Technol.** 1975, 27, 552-554.

KLAUDA, J. B.; SANDLER, S. I. A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, pp. 3377-3386, 2000.

KNOX, W. G.; HESS, M.; JONES, G. E., Jr.; SMITH, H. B., Jr. The Hydrate Process. **Chemistry Engineering Progress**, v. 57, pp. 66-71, 1961.

KOBAYASHI, R., WITHROW, H.J., WILLIAMS, G.B. and KATZ, D.L., 1951. **Gas Hydrate formation with Brine and Ethanol solutions**, Proceedings of the 30th Annual Convention, Natural Gasoline Association of America, pp. 27-31.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. An equation of state for associating fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 35, p. 4310–4318, 1996.

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

KVENVOLDEN, K. A.; McMENAMIN, M. A. Hydrates of natural gas; a review of their geologic occurrence. **Geological Survey Circular**, n. 825, 1980.

LEE, Y.; LEE, S.; PARK, S.; KIM, Y.; LEE, J.W.; SEO, Y., 2-Propanol As a Co-Guest of Structure II Hydrates in the Presence of Help Gases. **The Journal of Physical Chemistry B** (2013), 117, 2449–2455.

LEE, Y.; LEE, S.; KEUNJIN, Y.; SEO, Y., 1-propanol as a co-guest of gas hydrates and its potential role in gas storage and CO₂ sequestration, **Chem. Eng. J.** 258 (2014) 427–432.

LEPORCHER, E. M.; FOUREST, J. M.; LABES-CARRIER, C.; LOMPRES, M. Multiphase transportation: **a kinetic inhibitor replaces METANOL to prevent hydrates in a 12-inc. pipeline (SPE 50683)**. The 1998 SPE European Petroleum Conference, The Hague, The Netherlands, Oct 20-22, 1998.

- LIRIO, C. F. da S. **Hidrato Gasoso de Dióxido de Carbono: Armazenamento, Cinética e Efeito de Aditivos**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- MAEKAWA, T., Equilibrium conditions for clathrate hydrates formed from methane and aqueous propanol solutions, **Fluid Phase Equilib.** 267 (2008) 1–5.
- MAKOGON, Y.F., **Hydrates of Natural Gas**, Tulsa, OK: Pennwell Publishing Corp., 1997.
- MAKIYA, T., MURAKAMI, T., TAKEYA, S., SUM, A., ALAVI, S., OHMURA, R. Synthesis and characterization of clathrate hydrates containing carbon dioxide and ethanol. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 12, p. 9927-9932, 2010.
- MCKOY, V.; SINANOGLU, O. Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, pp. 2946, 1963.
- MENTEN, P.D., PARRISH, W.R. and SLOAN, E.D., 1981. Effect of inhibitors on hydrate formation. **Ind. Eng. Chem.**, Process Des. Dev., 20: 399-401.
- MILLER, B.; STRONG, E. R.; Jr. Hydrate Storage of Natural Gas. **American Gas Association**, v. 28, pp. 63-67, 1946.
- MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Experimental Gas Hydrate Dissociation Data for Methane, Ethane, and Propane + 2-Propanol Aqueous Solutions and Methane + 1-Propanol Aqueous Solution Systems Centre Energie'tique et Proce'de's, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. **J. Chem. Eng. Data** (2007), 52, 2509-2510.
- MOHAMMADI, A. H., ANDERSON R., and TOHIDI, B. Carbon Monoxide Clathrate Hydrates: Equilibrium Data and thermodynamic Modeling. **AIChE Journal October** (2005) Vol. 51, No. 10
- MUNK, J.; SKJOLD-JORGENSEN, S.; RASMUNSEN, P. Computations of the formation of gas hydrates. **Chemical Engineering Sciences**, n. 43, p. 2661–2672, 1988.
- NG, H.J., ROBINSON, D. B. Hydrate Formation in Systems Containing Methane, Ethane, Propane, Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in the Presence of Methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 21, pp. 145-155, 1985.
- OHMURA, R.; TAKEYA, S; UCHIDA, T; EBINUMA, T; Clathrate hydrate formed with methane and 2-propanol: Confirmation of structure-II hydrate formation. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2004, 43, 4964-4966.
- ØSTERGAARD, K. K.; TOHIDI, B.; ANDERSON, R.; TODD, A. C.; DANESH, A. Can 2-Propanol Form Clathrate Hydrates? **Ind. Eng. Chem. Res.** 2002, 41, 2064-2068.
- PARRISH, W.R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 11, pp. 26-35, 1972.

PEAVY, M. A.; CAYIAS, J. L. Hydrate Formation/Inhibition During Deepwater Subsea completion Operations. **J. Pet. Technol.** **1995**, *47*, 330-331.

PERROT; PIERRE. **A to Z of Thermodynamics**. [S.l.]: Oxford University Press, 1998.

PETROBRAS. "**Poços e linhas de conexão entre as linhas de produção**". Disponível em <https://medium.com/petrobras/wag-loop-saiba-como-essa-tecnologia-in%C3%A9dita-pode-resultar-em-economia-na-produ%C3%A7%C3%A3o-no-pr%C3%A9-sal-926605be7e25>. Acesso em 12 de novembro de 2019.

RAAL, J.D., MUEHLBAUER, A.L. **Phase Equilibria: Measurement and Computation**, Washington, DC: Taylor & Francis, 1998.

RIPMEESTER, J. A.; TSE, J. S.; RATCLIFFE, C. I.; POWELL, B. M. A New Clathrate Hydrate Structure. **Nature**, v. 325, pp. 135, 1987.

ROBINSON, D. B.; METHA, B.R., Hydrates In the PropaneCarbon Dioxide- Water System, 8. R. **J. Cen. Pet. Technol.** 1971. *10*, 133.

ROSSI, L. F. dos Santos. **Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural**. 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Departamento de Engenharia do Petróleo. Campinas, 1990.

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

SEIF, M.; K-PIRZAMAN A.; MOHAMMADI, A. H., Phase equilibria of clathrate hydrates in CO₂/CH₄ + (1-propanol/ 2-propanol) + water systems: Experimental measurements and thermodynamic modeling. **J. Chem. Thermodynamics**. 118 (2018) 58–66

SERVIO, P., ENGLEZOS, Peter. Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 190, p. 127-134, 2001.

SIRINO, T. H.; MARCELINO NETO, M. A.; BERTOLDI, D.; MORALES, R. E. M.; SUM, A. K., (2018) Multiphase flash calculations for gas hydrates systems. **Fluid Phase Equilibria**. 2018, *475*, 45–63.

SIZIKOV, A.A.; MANAKOV, Y. A, Double gas hydrate of isopropanol and methane, **Fluid Phase Equilibria**, 371 (2014) 75–81.

SLOAN, E. D., (1991) Natural Gas Hydrates. **Journal of Petroleum Technology**, 43, 1414–1417.

SLOAN, E. D.; KOH, C.; SUM, A. K., (2011) Natural gas hydrates in flow assurance. **Gulf Professional Pub./Elsevier**.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, 3rd ed. Boca Raton - Fl: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.

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

SOAVE, G.; Equilibrium constants from a modified Relich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, 1972, Vol. 27, pp. 1197-1203.

SONG, K. Y.; YARRISON, M.; CHAPMAN, W. Experimental low temperature water content in gaseous methane, liquid ethane, and liquid propane in equilibrium with hydrate at cryogenic conditions. **Fluid Phase Equilib.**, 2004, 224, 271-277.

SOUSA, R. "Pré-sal no Brasil"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/brasil/presal.htm>. Acesso em 23 de março de 2021.

TAKEYA, S.; KAMATA, Y.; UCHIDA, T.; NAGAO, J.; EBINUMA, T.; NARITA, H.; HORI, A.; HONDOH, T. Coexistence of structure I and II hydrate formed from mixture of methane and ethane gases. **Can. J. Phys.** 2003, 1/2, 479-484.

TOHIDI, Bahman Kalorazi. **Gas Hydrate equilibria in the presence of electrolyte solutions**. 1995. Thesis (PhD). Heriot-Watt University, Edinburgh, 1995.

TOHIDI, B.; BURGASS, R.W.; DANESH, A.; ØSTERGAARD, K.K.; TODD, A.C.; **Improving the Accuracy of Gas Hydrate Dissociation Point Measurements**. *Annals New York Academy of Sciences*, v. 914, pp. 924-931, 2000.

TSIVINTZELIS, Ioannis et al. Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 306, n. 1, p. 38-56, 2011.

UNRUH, C. H.; Katz, D. L. **Pet. Trans. A I M** 1949, 186, 83.

VAN DER WAALS, J.D., PLATTEEUW, J.C., Clathrate Solutions, **Adv. Chem. Phys.**, v. 2, p. 1-57, 1959.

VILLARD, M., P., **Experimental Study of Gas Hydrates**, *Ann. Chim. Phys.* v. 7, n. 11, p. 353-360, 1897 [citado por Sloan e Koh, 2008].

ZHURKO, F.V.; MANAKOV, A.Y.; KOSYAKOV, V., Formation of gas hydrates in the systems methane-water-ROH (ROH = ethanol, n-propanol, i-propanol, ibutanol), **Chem. Eng. Sci.** 65 (2010) 900–905.

APENDICE A – ANÁLISE DE INCERTEZAS

Partindo do conceito que uma medição experimental deve ser acompanhada de sua incerteza, e que isso reflete o conhecimento da confiabilidade de tal erro mensurando (valor real da propriedade medida), para uma propriedade genérica x com uma incerteza u_c (COLEMAN e STEELE, 2018), temos que:

$$x_{\text{mensurado}} = x_{\text{real}} + u_c \quad (\text{A-1})$$

Uma incerteza padrão é definida como sendo o desvio da população original, da qual o erro se origina. A equação (2) mostra o desvio padrão, onde x é uma propriedade medida, N é o número de medições de x .

$$S_x = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A-2})$$

O valor médio das medições é indicado como \bar{x} e pode ser calculado com a equação (3).

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (\text{A-3})$$

A.1 – INCERTEZAS DA TEMPERATURA

A temperatura foi monitorada usando um sensor RTD PT-100 (YTA-710 de Yokogawa) de diâmetro igual a 1/8", com 6" de comprimento apto a aferir temperaturas entre -100 e 400°C conectado a uma interface USB da National Instruments (NI-6009) e um computador para aquisição e gravação de dados. A calibração da sonda PT-100 foi realizada com um banho termostático e um termômetro de mercúrio de referência certificado (T_{ref}). Usando o método de mínimos quadrados, a incerteza da curva de calibração é calculada com a Equação (4), onde N é o número de medições e C é o grau do ajuste da curva.

$$u_{cal} = \sqrt{\frac{\sum (T_{ref} - T_{PT-100})^2}{N - (1 + C)}} \quad (A-4)$$

Em seguida, na Equação (A-5), é calculada a incerteza combinada. A incerteza da referência do termômetro é de 0,09 °C, fornecida pela empresa de certificação.

$$\begin{aligned} u_c^2 &= u_{calculado}^2 + u_{ref}^2 = \\ u_c^2 &= 0,306^2 + 0,09^2 = 0.102 \\ u_c^2 &= 0.102 \end{aligned} \quad (A-5)$$

A incerteza expandida é dada pela Equação (6), com $k = 1,96$, para 95% nível de confiança, resultando em medições de temperatura, com incerteza de $\pm 0,19$ °C.

$$\begin{aligned} U_{95\%}(T) &= 1.96 \times u_c \\ U_{95\%}(T) &= 1.96 \times 0.102 \\ U_{95\%}(T) &= \pm 0.19^\circ C \end{aligned} \quad (A-6)$$

A.2 – INCERTEZAS DA PRESSÃO

De maneira semelhante, a pressão foi medida usando um transdutor de pressão (EJX510A-C de Yokogawa), também conectado a uma interface USB da *National Instruments* (NI- 6009) e um computador para aquisição e gravação de dados. O transdutor possui faixa de medição de 0 a 400 bar, com precisão de 0,04%.

A incerteza oriunda da calibração é de 0,30% (95% de nível de confiança). Partindo do mesmo raciocínio anteriormente apresentado, a incerteza para a medição de pressão foi de $\pm 0,142$ bar, como pode ser observado na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Resumo da incerteza de medição do transdutor de pressão

FONTE DE INCERTEZA	Incerteza padrão(u)	Incerteza padrão combinada (Uc)	Incerteza expandida(U)
TRANSDUTOR DE PRESSÃO	0,238	0,0711	0,142

Fonte: o autor