



ANÁLISE DE GARANTIA DE ESCOAMENTO EM LINHAS DE PRODUÇÃO
OFFSHORE: MODELAGEM MATEMÁTICA E GERENCIAMENTO DAS
CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Thamires Anelieze Leal Guedes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2023

ANÁLISE DE GARANTIA DE ESCOAMENTO EM LINHAS DE PRODUÇÃO
OFFSHORE: MODELAGEM MATEMÁTICA E GERENCIAMENTO DAS
CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Thamires Anelieze Leal Guedes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Aprovada por: Prof. Argimiro Resende Secchi
Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr.
Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Prof. Paulo Couto
Prof. Claudia Miriam Scheid Pereira
Dr. Mário César Mello Massa Campos

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2023

Leal Guedes, Thamires Anelieze

Análise de Garantia de Escoamento Em Linhas de Produção Offshore: Modelagem Matemática e Gerenciamento das Condições de Formação de Hidratos/Thamires Anelieze Leal Guedes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XXIV, 229 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 216 – 229.

1. Escoamento Multifásico. 2. Garantia de Escoamento. 3. Hidratos. I. Resende Secchi, Argimiro *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*"Tudo tem seu tempo
determinado, e há tempo para
todo propósito debaixo do céu: há
tempo de nascer e tempo de
morrer, tempo de plantar e
tempo de arrancar o que se
plantou."
Eclesiastes 3:1-2 (ARA)*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Programa de Engenharia Química da COPPE-UFRJ, pela oportunidade oferecida e pelo aprendizado adquirido durante os anos de pesquisa voltados ao mestrado e ao doutorado.

Agradeço aos meus orientadores, Argimiro e Príamo, pela compreensão e apoio durante a pesquisa, sempre me motivando e incentivando, além de todo conhecimento fornecido ao longo de todos os anos.

Agradeço a minha querida amiga de *Flow Assurance* Maria Rosa pela oportunidade de podermos trabalhar juntas durante o tempo em que estive no LADES.

Agradeço a minha mãe Sandra por todo apoio e carinho durante os momentos mais difíceis ao longo desses anos. Agradeço ao meu pai Manuel por fornecer as condições necessárias para que eu pudesse dar continuidade aos meus estudos. Agradeço a minha tia Andréa por todos os momentos de descontração, a minha prima Beatriz e a minha avó Leny por todo carinho e apoio, por estarem sempre ao meu lado e me ajudarem a vencer esta etapa de minha vida.

Foi uma longa caminhada, com muitos momentos de dificuldade, mas que agora chegou ao fim. Por fim agradeço a Deus por ter me sustentado durante todos esses anos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ANÁLISE DE GARANTIA DE ESCOAMENTO EM LINHAS DE PRODUÇÃO
OFFSHORE: MODELAGEM MATEMÁTICA E GERENCIAMENTO DAS
CONDIÇÕES DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS

Thamires Anelieze Leal Guedes

Fevereiro/2023

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

O desenvolvimento de estratégias para a exploração e produção em campos de petróleo requer um elevado grau de planejamento através do conhecimento do fluido (*e.g.*, cálculos de equilíbrio e propriedades físicas) e das condições de operação (*e.g.*, modelagem do escoamento multifásico). Com poços cada vez mais profundos (*e.g.*, poços do pré-sal), com condições mais extremas (elevada pressão e baixa temperatura) e água sendo produzida juntamente com o óleo e o gás, surge o risco da formação de estruturas cristalinas sólidas denominadas de hidratos, as quais podem se aglomerar e causar bloqueios nas linhas e grandes perdas econômicas devido às paradas de produção. Surge então a disciplina de Garantia de Escoamento, a qual é responsável por avaliar o problema da formação de hidratos e propor estratégias para que a produção seja mantida ininterruptamente. Este trabalho teve como objetivo modelar o escoamento multifásico, focando na problemática de formação de hidratos, de modo a gerar estratégias para prever problemas durante a produção. Foi realizada uma etapa inicial referente à escolha de modelos, os quais sejam capazes de retratar o escoamento multifásico e as condições de equilíbrio entre as fases. Por fim, foi escolhida uma geometria de um poço real e um fluido característico de óleo volátil para caracterizar uma zona de interesse. Foi adotado regime estacionário na modelagem do escoamento. A abordagem apresentada é capaz de prever as condições de formação de hidratos, juntamente com a previsão das condições do escoamento (*e.g.*, pressão, temperatura *etc.*), além da possibilidade de manipular a válvula no *topside* para alterar as condições de operação do sistema de produção. A estratégia de despressurização se mostrou eficiente para condições mais brandas de pressão,

em águas menos profundas. A ferramenta apresentada também pode ser aplicada com o propósito de monitoramento e controle da produção em tempo real.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

FLOW ASSURANCE ANALYSIS IN OFFSHORE PRODUCTION LINES:
MATHEMATICAL MODELING AND MANAGEMENT OF HYDRATE
FORMATION CONDITIONS

Thamires Anelieze Leal Guedes

February/2023

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

The development of strategies for exploration and production in oil fields requires a high degree of planning through knowledge of the fluid (*e.g.*, consideration of equilibrium and physical properties) and operating conditions (*e.g.*, multiphase flow modeling). With increasingly deeper wells (*e.g.*, pre-salt wells), with more extreme conditions (high pressure and low temperature) and water being produced together with the oil and gas, there is a risk of forming solid crystalline structures called hydrates, which can agglomerate and cause blockages in the lines and large losses due to production shutdown. Then arises the Flow Assurance discipline, which is responsible for evaluating the problem of hydrates formation and propose strategies so that production is maintained uninterruptedly. This work aimed to model the multiphase flow, focusing on the problem of hydrate formation, in order to generate strategies to anticipate problems during production. An initial step referring to the choice of models was performed, which are capable of representing the multiphase flow and equilibrium conditions between phases. Finally, a geometry of a real well and a characteristic volatile oil fluid were chosen in order to define a zone of interest. Steady state regime was adopted in the flow modeling. The presented approach is able to predict the conditions of hydrate formation, together with the prediction of flow conditions (*e.g.*, pressure, temperature *etc.*), in addition to the possibility of manipulating the valve on the *topside* to change the operating conditions of the production system. The depressurization strategy proved to be efficient for milder pressure conditions, in shallower waters. The presented tool can also be applied for the purpose of monitoring and controlling production in real time.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xix
Lista de Abreviaturas	xxii
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	4
2.1 Características dos Hidratos	4
2.2 Fundamentos da Formação de Hidratos	11
2.2.1 Condição de Equilíbrio	11
2.2.2 Processo de Formação	20
2.2.3 Cinética de Formação	23
2.3 Modelagem do Escoamento Multifásico	27
2.3.1 Escoamento Multifásico	27
2.3.2 Formulação Local Instantânea (FLI)	28
2.3.3 Formulação Baseada em Processos de Média	29
3 Revisão Bibliográfica	35
3.1 Estudos Envolvendo Garantia de Escoamento	35
3.1.1 Avaliação do Desempenho de Reservatórios	37
3.1.2 Importância da Modelagem do Escoamento em Estudos de Garantia de Escoamento	41
3.2 Termodinâmica da Formação de Hidratos	44
3.2.1 Métodos Pioneiros para Predição das Condições de Formação de Hidratos	44
3.2.2 Origem dos Métodos Baseados na Termodinâmica Estatística .	45
3.2.3 Evolução dos Modelos Termodinâmicos a partir do Método Proposto por DER WAALS e PLATTEEUW (1959)	58

3.2.4	Modelos Termodinâmicos Baseados em Novos Conceitos	67
3.3	Modelo Cinético CSMHyK	68
3.4	Considerações Finais	72
4	Metodologia	74
4.1	Etapas da Simulação do Escoamento	77
4.1.1	Dados de Entrada do Modelo	77
4.1.2	Cálculo das Propriedades do Óleo	79
4.1.3	Cálculo das Propriedades da Fase Líquida (Óleo + Água)	79
4.1.4	Modelagem do Escoamento Monofásico: Escoamento na Coluna de Produção	80
4.1.5	Cálculo da Pressão de Fundo do Poço (P_{wb})	83
4.1.6	Implementação das Equações para Resolução com o Código DASSLC	85
4.2	Etapas do Procedimento Iterativo para os Cálculos de Equilíbrio de Hidratos	88
4.2.1	Definição de Parâmetros e de Condições Iniciais	89
4.2.2	Cálculo do Termo $\Delta\mu_{W,j}^H$: Diferença entre os Estados β e H	90
4.2.3	Cálculo do Termo $\Delta\mu_{W,j}^L$: Diferença entre os Estados β e L	92
4.2.4	Cálculo da Função $f(T_j)$	93
4.3	Considerações Finais	94
5	Resultados e Discussões	96
5.1	Resultados Parciais: Avaliação e Verificação da Modelagem Proposta	96
5.1.1	Taxa de Transferência de Massa para a Fase Vapor, Γ_v	96
5.1.2	Cálculo de Propriedades e Parâmetros para Óleo Volátil	101
5.1.3	Cálculo de Propriedades e Parâmetros para Fase Líquida (Óleo Volátil + Água)	104
5.1.4	Avaliação da Velocidade de Deslizamento da Mistura	117
5.1.5	Cálculo da Curva de Equilíbrio Termodinâmico para Formação de Hidratos	121
5.2	Resultados Finais: Avaliação e Verificação da Metodologia Proposta	124
5.2.1	Avaliação da Metodologia de Despressurização Proposta: Estudo de Caso Utilizando o <i>software</i> OLGA®	124
5.2.2	Avaliação da Metodologia de Transição entre o Escoamento Monofásico e Multifásico: Inclusão da Coluna de Produção	129
5.2.3	Avaliação do Cenário de Despressurização com a Inclusão da Coluna de Produção	132
6	Conclusões	137

A	Origem das Equações de Conservação	140
A.1	Conceitos Básicos de Mecânica dos Fluidos	140
A.2	Origem das Equações de Transporte	142
A.3	Balancos Macroscópicos - Formulação Integral das Equações de Conservação	143
A.3.1	Conservação de Massa	143
A.3.2	Conservação de <i>Momentum</i>	144
A.3.3	Conservação de Energia (Total)	145
A.4	Balancos Microscópicos - Formulação Diferencial das Equações de Conservação	146
A.5	Definição do Tensor Tensão	149
B	Fundamentos Termodinâmicos	152
B.1	Propriedades Termodinâmicas e Relações Fundamentais	152
B.2	Equações de Estado	155
B.3	Definição de Propriedade Parcial Molar	157
B.4	Definição de Propriedade em Excesso	158
B.5	Origem da Equação de Gibbs-Duhem	159
B.6	Origem da Equação de Gibbs-Helmholtz	160
B.7	Conceitos Sobre Equilíbrio de Fases	161
B.8	Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	165
B.9	Cálculos de <i>Flash</i> e de Ponto de Bolha	167
B.10	Cálculos de <i>Flash</i> Trifásico	171
B.10.1	Equação de Estado	171
B.10.2	Equilíbrio de fases	175
B.10.3	Cálculos de <i>Flash</i> para ELLV	178
B.10.4	Determinação das Fases em Equilíbrio e dos Fatores de Separação α e β	181
B.11	Solubilidade de Compostos Gasosos na Água	188
B.12	Origem da Equação de Clapeyron	189
C	Equações de Balanço para Cálculos de <i>Flash</i>	191
D	Parâmetros das Equações de Estado Cúbicas	195
D.1	Constantes das Eqs. (B.25), (B.29) e (B.30) Usadas nas EdEs Cúbicas Obtidas em BRILL e MUKHERJEE (1999)	195
D.2	Parâmetros de Interação Binária Obtidos em WHITSON e BRULE (2000)	196
D.3	Parâmetros de Interação Binária Retirados da Base de Dados do <i>software</i> ASPEN HYSYS por FERREIRA (2016)-EoS SRK	197

D.4	Relações Recomendadas para o Cálculo dos Parâmetros de Interação Binária na Fase Aquosa Apresentadas em WHITSON e BRULE (2000) - EdE PR	198
E	Propriedades dos Componentes Obtidas no <i>software</i> Multiflash® (INFOCHEM/KBC, 2017)	199
E.1	Propriedades dos Componentes Puros	200
E.2	Parâmetros de Interação Binária	201
F	Parâmetros Usados no Cálculo da Constante de Equilíbrio Vapor/Sólido	202
F.1	Eq. (3.21) de SLOAN e KOH (2008)	202
G	Parâmetros Usados no Cálculo da Constante de Langmuir	204
G.1	Parâmetros de Kihara da Eq. (3.36) Obtidos por PARRISH e PRAUSNITZ (1972)	204
G.2	Parâmetros de Kihara da Eq. (3.36) Obtidos por DAUBERT e DANNER (1997)	204
G.3	Parâmetros de Kihara da Eq. (3.36) Obtidos por NG e ROBINSON (1977)	205
G.4	Parâmetros A_{Ki} e B_{Ki} da Eq. (3.41) Obtidos por PARRISH e PRAUSNITZ (1972)	206
G.5	Parâmetros A_{Ki} e B_{Ki} da Eq. (3.41) Obtidos por MUNCK <i>et al.</i> (1988)	207
H	Valores de Referência Utilizados nos Cálculos de $\Delta\mu_W$	208
H.1	Constantes Físicas das Eqs. (3.49) e (3.50) Usadas por MUNCK <i>et al.</i> (1988)	208
I	Equações de MANN (1988) para o Cálculo das Constantes de Equilíbrio Líquido/Vapor Referentes a Estruturas de Hidrato do Tipo II	209
I.1	Equações e Parâmetros da Abordagem Desenvolvida por MANN (1988), para Estrutura II de Hidratos	209
J	Parâmetros da Lei de Henry	215
J.1	Parâmetros da Eq. (3.66) para Cálculo da Constante de Henry Obtidos em KLAUDA e SANDLER (2000)	215
	Referências Bibliográficas	216

Lista de Figuras

2.1	Condições necessárias para formação de hidratos.	9
2.2	Deslocamento da curva de equilíbrio devido ao uso de inibidores (de acordo com (BOXALL <i>et al.</i> , 2009)).	12
2.3	Curvas de coexistência para hidrato (H), vapor (V), composto formador no estado líquido (L_{HC}), gelo (α) e fase aquosa (L_W) (de acordo com (PEDERSEN <i>et al.</i> , 1989))	13
2.4	Curva de equilíbrio de formação de hidrato para componentes puros (de acordo com CARROLL (2009)).	15
2.5	Definição das regiões de estabilidade e comparação entre os processos de cristalização (de acordo com MULLIN (1993)) e de formação de hidratos (de acordo com BAI e BAI (2005)).	21
2.6	Adaptação da curva de formação/dissociação de hidratos obtida no experimento de SLOAN e KOH (2008).	23
2.7	Diagrama parcial do equilíbrio trifásico entre hidrato, gás formador e água líquida (de acordo com ENGLEZOS <i>et al.</i> (1987b)).	25
3.1	<i>Inflow Performance Relationship</i> (de acordo com AHMED (2001)).	39
3.2	Formação de hidratos em sistemas dominados pelo óleo (de acordo com TURNER <i>et al.</i> (2005)).	68
3.3	Envelope da formação de hidratos com deslocamento da curva de equilíbrio por injeção de inibidores termodinâmicos durante uma operação transiente (de acordo com BOXALL <i>et al.</i> (2009)).	72
4.1	Procedimento iterativo para o cálculo da pressão de fundo do poço.	83
4.2	Procedimento para o cálculo do novo valor do procedimento iterativo da pressão de fundo do poço.	84
4.3	Procedimento para cálculo do equilíbrio termodinâmico da formação de hidratos.	89
5.1	Aproximação da geometria usada por NEMOTO e BALINO (2010).	97
5.2	Comparação dos perfis de temperatura ao longo da linha de produção considerando as aproximações de TEIXEIRA <i>et al.</i> (2017).	100

5.3	Comparação dos perfis de temperatura ao longo da linha de produção após modificações no cálculo da taxa de geração de vapor.	102
5.4	Teste de Convergência para <i>Flash</i> trifásico.	106
5.5	Envelope de fases comparando os resultados obtidos no Multiflash® e os resultados calculados pelo modelo.	107
5.6	Fração molar vaporizada calculada pelo modelo.	115
5.7	Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos.	115
5.8	Fração molar vaporizada para a temperatura de 290 K.	115
5.9	Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos para a temperatura de 290 K.	115
5.10	Fração molar vaporizada para a temperatura de 370 K.	116
5.11	Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos para a temperatura de 370 K.	116
5.12	Fração molar vaporizada para a temperatura de 470 K.	116
5.13	Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos para a temperatura de 470 K.	116
5.14	Geometria referente ao estudo de caso para avaliação da velocidade de deslizamento da mistura, representando a distância horizontal e a medida da <i>flowline</i> e do <i>riser</i> a partir da cabeça do poço.	120
5.15	Perfis de temperatura e pressão.	121
5.16	Perfis de velocidade.	121
5.17	Perfis de fração de vapor.	122
5.18	Envelope de fases e curva de equilíbrio termodinâmico de hidratos comparando os resultados obtidos no Multiflash® e os calculados pelo modelo.	123
5.19	Fronteira entre a zona que apresenta risco de formação de hidratos e a região livre de formação desses sólidos.	123
5.20	Intervalo de confiança para a temperatura de formação de hidrato do tipo II.	124
5.21	Erro absoluto para a temperatura de formação de hidrato do tipo II (T_{sII}).	124
5.22	Geometria da linha de produção utilizada para estudo de caso em um cenário de despressurização da linha	125
5.23	Comparação entre o perfil de pressão obtido pelo <i>software</i> e o calculado pelo modelo proposto.	126
5.24	Comparação entre o perfil de temperatura obtido pelo <i>software</i> e o calculado pelo modelo proposto.	126

5.25	Condições de operação da linha de produção ao longo do escoamento, juntamente com o envelope de fases e as condições de formação de hidratos.	128
5.26	Condições de operação da linha de produção ao longo do escoamento, juntamente com as condições de hidrato.	128
5.27	Distanciamento das condições de operação da linha de produção em relação à região de formação de hidratos.	129
5.28	Geometria de uma linha de produção real.	130
5.29	Perfil de temperatura ambiente considerado.	130
5.30	Perfil de pressão para a geometria de uma linha de produção real. . .	131
5.31	Perfil de temperatura para a geometria de uma linha de produção real.	132
5.32	Perfil de <i>holdup</i> do líquido para a geometria de uma linha de produção real.	133
5.33	Condições de operação para a geometria de uma linha de produção real, sem considerar a válvula <i>choke</i> no <i>topside</i>	133
5.34	Condições de operação para a geometria de uma linha de produção real, considerando a válvula <i>choke</i> no <i>topside</i>	134
5.35	Perfis de pressão e temperatura para a geometria de uma linha de produção real, considerando a válvula <i>choke</i> no <i>topside</i>	135
5.36	Distanciamento das condições de operação da linha de produção em relação a região de formação de hidratos, considerando a depressurização pela válvula <i>choke</i> no <i>topside</i>	136
B.1	Diagrama com etapas do processo iterativo para cálculo típico de <i>Flash</i> (de acordo com BRILL e MUKHERJEE (1999)).	169
B.2	Diagrama com etapas do processo iterativo para cálculo da fração molar vaporizada pelo método de Newton-Raphson.	169
B.3	Diagrama com etapas do processo iterativo para cálculo da pressão de ponto de bolha e respectiva composição da fase vapor.	170
B.4	Algoritmo para <i>flash</i> trifásico.	181
B.5	Diagrama triangular (de acordo com NELSON (1987).)	184
B.6	Algoritmo para verificar a existência de uma única fase.	186
B.7	Algoritmo para verificar a existência duas fases em equilíbrio.	187
B.8	Algoritmo para calcular os fatores de separação das fases.	187

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades dos hidratos de acordo com CARROLL (2009), SLOAN (1998) e SLOAN e KOH (2008).	6
2.2	Gases formadores de hidrato de gás natural e sua ocorrência em diferentes cavidades (de acordo com PEDERSEN <i>et al.</i> (1989) e SLOAN (1998)).	7
2.3	Razão diâmetro molecular/diâmetro da cavidade livre para algumas moléculas formadoras de hidrato (de acordo com SLOAN (1998)).	8
2.4	Condições de pressão e temperatura nos pontos quádruplos (SLOAN (1998)).	15
3.1	Tipos e características de fluidos de reservatório (de acordo com RIAZI (2005)).	37
3.2	Coefficientes usados no cálculo da pressão de dissociação do hidrato de referência na Eq. (3.59) (P_R em Pa; T em K) (PARRISH e PRAUSNITZ, 1972)	56
3.3	Coefficientes usados no cálculo da constante de Henry para o CO_2 na Eq. (3.65) ($\mathcal{H}_{CO_2,l}$ em Pa e T em K) (MUNCK <i>et al.</i> , 1988).	58
3.4	Composição molar das misturas usadas por MEREY e SINAYUC (2016).	60
3.5	Coefficiente de determinação dos modelos para misturas gasosas usadas no estudo de MEREY e SINAYUC (2016).	61
3.6	Constantes de interação para pares binários usadas na Eq. (3.67) (NG e ROBINSON, 1976)	62
5.1	Composição do óleo usado por NEMOTO e BALINO (2010).	98
5.2	Composição do óleo volátil fornecida por WHITSON e BRULE (2000)	103
5.3	Erro Relativo Percentual Médio (ERP) para cada caso avaliado no cálculo da pressão de ponto de bolha.	103
5.4	Erro Relativo Percentual (ERP) para cálculo de massa específica e RGO.	104
5.5	Composição do fluido contendo água	105

5.6	Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 450 K e 1×10^7 Pa referente ao ponto ‘p2’	109
5.7	Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 290 K e 1×10^6 Pa referente ao ponto ‘p5’	110
5.8	Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 290 K e 5×10^7 Pa referente ao ponto ‘p6’	111
5.9	Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 470 K e 1×10^6 Pa referente ao ponto ‘p7’	112
5.10	Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 470K e 5×10^7 Pa referente ao ponto ‘p8’	113
5.11	Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 370 K e 2×10^7 Pa referente ao ponto ‘p9’	114
5.12	Erro Relativo Percentual (ERP) para cálculo de massa específica, RGO, RGL e BSW.	118
5.13	Erro Relativo Percentual (ERP) para cálculo de vazão mássica de produção.	131
5.14	Valores de temperatura e pressão para o cenário de despressurização.	135
A.1	Descrição cinemática do fluido.	142
A.2	Termos da Eq. (A.26).	149
D.1	Parâmetros das Eqs. (B.25), (B.29) e (B.30).	195
D.2	Parâmetros de interação binária.	196
D.3	Parâmetros de interação binária apresentados por FERREIRA (2016) ($10^3 \times k_{ij}$).	197
D.4	Cálculo dos parâmetros de interação binária em uma fase aquosa.	198
D.5	Parâmetros de interação binária em uma fase não aquosa.	198
E.1	Propriedades dos componentes puros obtidas no <i>software</i> Multiflash®	200
E.2	Parâmetros de interação binária obtidos no <i>software</i> Multiflash® para EdE de PENG e ROBINSON (1976a)	201
F.1	Parâmetros da Eq. (3.21).	203
G.1	Parâmetros da Eq. (3.36).	204
G.2	Parâmetros da Eq. (3.36).	205
G.3	Parâmetros da Eq. (3.36).	205
G.4	Parâmetros da Eq. (3.41).	206
G.5	Parâmetros da Eq. (3.41).	207
H.1	Parâmetros da Eq. (3.49).	208

I.1	Parâmetros da Eq. (I.1).	210
I.2	Parâmetros da Eq. (I.2).	211
I.3	Parâmetros da Eq. (I.3).	212
I.4	Parâmetros da Eq. (I.4).	213
I.5	Parâmetros da Eq. (I.5).	214
J.1	Coeficientes usados no cálculo da constante de Henry para os componentes na água na Eq. (3.65) ($\mathcal{H}_{K,W}$ em Pa e T em K)	215

Lista de Símbolos

B_g : Fator volumétrico de formação do gás [Sm^3/Sm^3]

B_o : Fator volumétrico de formação da água [Sm^3/Sm^3]

B_W : Fator volumétrico de formação da água [Sm^3/Sm^3]

d, D, Di : Diâmetro interno da tubulação/externo da tubulação/externo da tubulação com isolamento [m]

F_{mw} : Perda friccional de pressão por unidade de comprimento [$kg/m^2/s^2$]

h_∞ : Coeficiente de convecção do ambiente no exterior da tubulação [$W/m^2/K$]

G : Fluxo mássico da mistura [$kg/s/m^2$]

\hat{H}_i : Entalpia específica da fase i [J/kg]

IP : Índice de Produtividade [$(Sm^3/d)/Pa$]

k_p, k_i : Condutividade térmica da tubulação/ do isolante [$W/m/K$]

N_h : Número de hidratação do hidrato [—]

M_i : Massa molar do componente i [g/mol]

P : Pressão [Pa]

P_{br} : Pressão de ponto de bolha na temperatura do reservatório [Pa]

P_{wb} : Pressão de fundo de poço [Pa]

P_r : Pressão estática do reservatório [Pa]

q_i : Vazão volumétrica da fase i [m^3/s]

Q_{ki} : Termo interfacial de transferência de calor associado à fase k [W/m^3]

Q_{kw} : Termo referente ao calor trocado através da parede [W/m^3]

Q_{mw} : Taxa de transferência de calor por unidade de volume entre a parede e a mistura [$\text{kg}/\text{m}/\text{s}^3$]

T : Temperatura [K]

T_r : Temperatura do reservatório [K]

RGL : Razão Gás-Líquido [Sm^3/Sm^3]

RGO : Razão Gás-Óleo [Sm^3/Sm^3]

R_s : Razão de solubilidade do gás no óleo [Sm^3/Sm^3]

R_{sW} : Razão de solubilidade do gás na água [Sm^3/Sm^3]

T_a : Temperatura ambiente no exterior da tubulação [K]

U : Coeficiente global de transferência de calor [$\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$]

v_m : Velocidade da mistura [m/s]

\hat{v}_v^{des} : Velocidade de deslizamento da fase vapor em relação a mistura [m/s]

W_{vd} : Vazão mássica de gás dissolvido no óleo [kg/s]

W_v : Vazão mássica de gás livre [kg/s]

W_o : Vazão mássica de óleo [kg/s]

W_{oT} : Vazão mássica de óleo total [kg/s]

W_W : Vazão mássica de água [kg/s]

Símbolos gregos

α_k : Fração volumétrica da fase k [-]

β : Fração molar vaporizada [-]

β_{mass} : Fração mássica vaporizada [-]

d_i : densidade da fase i [-]

Γ_v : Taxa de transferência de massa por unidade de volume para a fase vapor [kg/m³/s]

ρ_i : Massa específica da fase i [kg/m³]

Lista de Abreviaturas

API: American Petroleum Institute

CPTP: Condições Padrão de Temperatura e Pressão (do inglês, *Standard Conditions of Temperature and Pressure, SCTP*)

DFM: Drift-Flux Model

EdE: Equação de Estado

ELV: Equilíbrio Líquido-Vapor

ERP: Erro Relativo Percentual

ERPM: Erro Relativo Percentual Médio

FLI: Formulação Local Instantânea

HDT: Hydrate Dissociation Temperature (Temperatura de Dissociação de Hidratos)

HEM: Homogeneous Equilibrium Model (Modelo Homogêneo)

HFT: Hydrate Formation Temperature - HFT (Temperatura de Formação de Hidratos)

HTFS: Heat Transfer and Fluid Flow Service

IPR: Inflow Performance Relationship

MFL: *software* Multiflash[®]

TFM: Two-Fluid Model

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de estratégias para a exploração e produção em campos de petróleo requer um elevado grau de planejamento. Neste contexto, é de grande importância o conhecimento do fluido proveniente do reservatório e das condições de pressão e temperatura nas quais as linhas de produção operam. O óleo produzido é composto por uma mistura de hidrocarbonetos e, em alguns casos, por compostos como H_2S , N_2 e CO_2 . Dependendo das condições de pressão e temperatura, esta mistura pode se apresentar como bifásica líquida/vapor desde o reservatório. Sendo assim, estudos sobre escoamento multifásico representam uma etapa importante para avaliar o comportamento das linhas de produção. Além disso, em alguns casos, água é produzida juntamente com o óleo, o que, a partir de uma combinação de pressão e temperatura, pode gerar um dos grandes problemas encontrados durante a produção, sendo este a formação de estruturas cristalinas sólidas denominadas de hidratos. Surge então uma disciplina, denominada Garantia de Escoamento (*Flow Assurance*), a qual tem como um de seus objetivos avaliar a problemática da formação de hidratos incluindo estudos estratégicos para que a produção seja mantida ininterruptamente.

Avaliar a formação de hidratos requer o conhecimento sobre as estruturas destes sólidos, assim como sua cinética de formação e condições de equilíbrio termodinâmico. Com o surgimento de poços cada vez mais profundos e condições ambientais mais extremas, as condições em que as linhas de produção operam se tornam cada vez mais propícias para a formação de hidratos, ou seja, condições de elevada pressão e baixa temperatura. Sendo assim, o transporte multifásico em linhas de produção de petróleo vem sendo alvo de muitos estudos e pesquisas. Portanto, nesta tese, serão apresentadas estratégias de Garantia de Escoamento aplicadas à problemática da formação de hidratos, assim como a modelagem da formação destes sólidos e do escoamento multifásico.

A contribuição deste trabalho consiste em fornecer uma ferramenta capaz de monitorar o sistema de produção e avaliar variáveis de grande importância, como

pressão, temperatura e vazão, as quais impactam diretamente na produção e devem ser monitoradas para prever ou evitar problemas que gerem perdas econômicas. Neste estudo é considerada a etapa a montante do processamento no *topside*, ou seja, as avaliações realizadas se concentram na etapa de elevação do escoamento. Saber prever as condições de equilíbrio e caracterizar um fluido é algo importante, mas poder avaliar o seu comportamento ao longo de uma linha de produção e estudar os possíveis problemas que podem vir a surgir durante esse processo é algo mais complexo e que requer estudos mais aprofundados. A partir desse cenário, é possível demonstrar a importância deste estudo, que consiste em avaliar de forma mais ampla a questão da elevação do escoamento, desde o fundo do poço até um ponto a montante do processamento no *topside*, em conjunto com uma problemática que pode causar grandes perdas econômicas como a formação de hidratos. Poder apresentar possíveis estratégias para evitar este tipo de problema, além de avaliar a sua eficácia, apresenta grande importância no setor de produção de óleo e gás.

O presente trabalho está dividido de modo que, no Capítulo 2, juntamente com os Apêndices A e B, primeiramente é apresentada uma fundamentação teórica, a qual é necessária para o entendimento dos assuntos abordados no Capítulo 3, no qual é feita uma revisão bibliográfica. No Capítulo 2 são explicados os fundamentos da formação de hidratos, tanto em relação à termodinâmica quanto à cinética, assim como suas principais características e propriedades. Por esse estudo retratar a formação de hidratos em linhas de produção, é necessário um conhecimento sobre as características do escoamento multifásico, o que é baseado nas equações de transporte e em conceitos de mecânica dos fluidos, definições apresentadas também no Capítulo 2 e complementado pelo Apêndice A.

Para entender a termodinâmica de formação de hidratos, assim como conceitos de equilíbrio de fases, são apresentados no Apêndice B conceitos fundamentais da termodinâmica, os quais são aplicados no Capítulo 3. Partindo do que foi apresentado nos Capítulos 2 e 3, a metodologia da tese é proposta no Capítulo 4. A partir de então, no Capítulo 5, inicialmente é feita uma verificação da modelagem proposta, através da apresentação de alguns resultados parciais deste trabalho. Os resultados finais, para os quais toda a metodologia apresentada no Capítulo 4 é aplicada, são apresentados posteriormente no Capítulo 5. As conclusões deste trabalho estão apresentadas no Capítulo 6. No Apêndice C são apresentadas as equações de balanço implementadas para os cálculos de *flash* e no Apêndice D são apresentados os parâmetros das Equações de Estado Cúbicas. No Apêndice E são fornecidas as propriedades dos componentes puros e parâmetros de interação binária obtidos no *software* Multiflash[®]. Nos Apêndices F, G, H e I são apresentados parâmetros e equações referentes aos cálculos de equilíbrio para a formação de hidratos. Por fim, no Apêndice J são apresentados os parâmetros para o cálculos da

constante de Henry.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Características dos Hidratos

Os hidratos de gás consistem em estruturas de água contendo cavidades ocupadas por hidrocarbonetos menores que n-butano ou outros compostos gasosos leves (*e.g.*, N₂ ou CO₂). Estes compostos são chamados de moléculas hóspedes (*guest molecules*) e apenas gases com tamanho e forma apropriados conseguem entrar nas cavidades formadas pela molécula hospedeira ou formadora (*host molecules* ou *former*), formando diferentes tipos de estrutura de hidratos (PEDERSEN *et al.*, 1989; SLOAN e KOH, 2008).

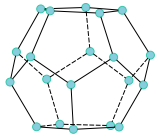
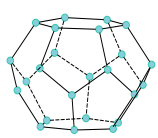
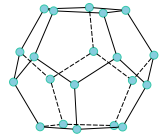
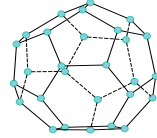
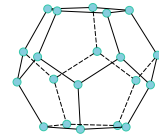
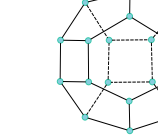
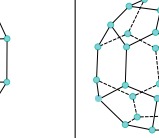
Hidratos de gás natural são formados por três categorias de estruturas cristalinas: I, II e H. A unidade de célula para o tipo I é representada por uma estrutura cúbica de corpo centrado, com o dodecaedro nos vértices e na face. Já para o tipo II, a estrutura é dodecaédrica pentagonal cúbica de face centrada (MANN, 1988). Estruturas do tipo I e II podem ser formadas na presença de um único formador, mas o tipo H requer que dois formadores estejam presentes, sendo um deles uma molécula pequena, como o metano, e o outro uma molécula formadora maior do tipo H (*e.g.*, 2-metil-butano, 2,2-dimetil-butano, ciclo-hexano *etc.*). Devido às estruturas do tipo I, II e H de hidratos consistirem de, aproximadamente, 85% de água em base molar, muitas das propriedades mecânicas dos hidratos se assemelham às daquelas do gelo Ih. Hidratos do tipo I e II são aqueles mais encontrados, enquanto que estruturas do tipo H são muito menos comuns (CARROLL, 2009; SLOAN e KOH, 2008).

Algumas das propriedades dos hidratos são dadas na Tabela 2.1, incluindo as fórmulas teóricas de acordo com o tipo de ocupação das cavidades, sendo X o formador de hidrato e Y um formador do tipo H, o qual entra apenas nas cavidades maiores. O número de hidratação do hidrato, também chamado de número do hidrato, (N_h), é definido como o número de moléculas de água associadas a cada molécula do componente formador. A fórmula de ocupação para estruturas do tipo II

com ocupação apenas das cavidades grandes, por exemplo, é calculada dividindo-se o número de moléculas de água por unidade de célula pelo número de cavidades grandes na célula (*i.e.*, $136/8 = 17$). Portanto, existem 17 moléculas de água por cavidade ($N_h = 17$). Como cada cavidade contém apenas uma molécula de gás formador, para cada molécula de gás formador existem 17 moléculas de água, ou então, para cada mol de gás formador existem 17 mols de água (CARROLL, 2009). As moléculas de oxigênio da água se localizam nos vértices das estruturas poliédricas. O número de moléculas de oxigênio por cavidade é definido como número de coordenação (SLOAN, 1998). O diâmetro livre é obtido subtraindo um valor referente à intrusão de moléculas de água em cada cavidade, ou seja, o raio de van der Waals da água, equivalente a um diâmetro de $2,8\text{\AA}$ (SLOAN *et al.*, 2011; SLOAN e KOH, 2008).

Moléculas com tamanhos menores que $3,8\text{\AA}$ (*e.g.*, H, He) não formam hidratos, enquanto que para tamanhos maiores que este, até $4,2\text{\AA}$ (*e.g.*, Kr, N₂), são formados hidratos do tipo II, sendo substâncias suficientemente pequenas para ocupar tanto cavidades pequenas quanto grandes. Para tamanhos entre aproximadamente $4,4$ e $5,4\text{\AA}$ (*e.g.*, CH₄, H₂S, CO₂) são formados hidratos do tipo I, ocupando cavidades pequenas e grandes, e entre $5,6$ e $5,8\text{\AA}$ (*e.g.*, C₂H₆) ocupando apenas cavidades grandes. As moléculas grandes de tamanho entre 6 e $6,9\text{\AA}$ (*e.g.*, C₃H₈, *i*-C₄H₁₀) são formadoras de hidratos do tipo II que ocupam apenas cavidades grandes. Moléculas maiores que 7\AA não formam hidratos do tipo I nem II e, moléculas um pouco maiores, podem formar hidratos do tipo H, com um tamanho máximo de 9\AA para esses componentes (CARROLL, 2009). Enquanto que hidratos do tipo I são encontrados em sua maioria na natureza, aqueles do tipo II são tipicamente encontrados em processos e operações de óleo e gás. Estruturas do tipo H são raramente encontrados em processos naturais ou artificiais (SLOAN *et al.*, 2011). A possibilidade de ocupação por determinados compostos em estruturas do tipo I e II podem ser visualizados na Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Propriedades dos hidratos de acordo com CARROLL (2009), SLOAN (1998) e SLOAN e KOH (2008).

Propriedades	Estrutura I		Estrutura II		Estrutura H		
	Cavidades Pequenas	Cavidades Grandes	Cavidades Pequenas	Cavidades Grandes	Cavidades Pequenas	Cavidades Médias	Cavidades Grandes
Estrutura Poliédrica							
Faces do Poliedro	12 \square	12 \square + 2 \square	12 \square	12 \square + 4 \square	12 \square	3 \square + 6 \square + 3 \square	12 \square + 8 \square
Nomenclatura de JEFFREY (1984)	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Moléculas de H ₂ O por Unidade de Célula	46		136		34		
Cavidades por Unidade de Célula	2	6	16	8	3	2	1
Número de Hidratação do Hidrato (N_h)	23	23/3	17/2	17	34/3	17	34
Diâmetro da Cavidade [Å]	7,90	8,66	7,82	9,46	7,82	8,12	11,42
Diâmetro Livre da Cavidade [Å]	5,10	5,86	5,02	6,66	5,02	5,32	8,62
Fórmula de Ocupação por Cavidade (Todas as Cavidades)	$X.5 \frac{3}{4}H_2O$		$X.5 \frac{2}{3}H_2O$		$5X.Y.34H_2O$		
Fórmula de Ocupação por Cavidade (Apenas das Cavidades Grandes)	$X.7 \frac{2}{3}H_2O$		$X.17H_2O$		n.a.*		
Volume de uma Célula [m^3]	$1,728 \times 10^{-27}$		$5,178 \times 10^{-27}$		- **		
Número de Coordenação	20	24	20	28	20	20	36

* não se aplica

** não disponibilizado pelos autores

Tabela 2.2: Gases formadores de hidrato de gás natural e sua ocorrência em diferentes cavidades (de acordo com PEDERSEN *et al.* (1989) e SLOAN (1998)).

Molécula	Estrutura I		Estrutura II	
	Cavidades Pequenas	Cavidades Grandes	Cavidades Pequenas	Cavidades Grandes
CH ₄	✓	✓	✓	✓
C ₂ H ₆	✗	✓	✗	✓
C ₃ H ₈	✗	✗	✗	✓
C ₄ H ₁₀	✗	✗	✗	✓
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	✗	✗	✗	✓
CO ₂	✓	✓	✓	✓
N ₂	✓	✓	✓	✓
H ₂ S	✓	✓	✓	✓

* 1Å = 1 × 10⁻¹⁰m

Para nomear os poliedros, JEFFREY (1984) sugeriu a nomenclatura $n_i^{m_i}$, em que n_i é o número de arestas na face do tipo i , e m_i é o número de faces com n_i arestas. Como observado na Tabela 2.1, a cavidade comum às três estruturas é o poliedro de doze faces pentagonais (dodecaedro - 5¹²), formado por moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio, com uma molécula de oxigênio em cada vértice. De acordo com o teorema de Euler para poliedro convexo, o dodecaedro possui 20 vértices e 30 arestas. Como cada aresta representa uma ponte de hidrogênio e cada vértice um átomo de oxigênio, para 20 vértices, ou seja, 20 moléculas de água, existem 10 átomos de hidrogênio apontando para fora da cavidade, representando pontos potenciais para que sejam anexadas outras moléculas ou cavidades (SLOAN *et al.*, 2011; SLOAN e KOH, 2008).

Dentro do dodecaedro, com um diâmetro livre de 5,10 Å (ver Tabela 2.1), pode estar, por exemplo, uma molécula de metano, a qual apresenta um diâmetro de 4,36 Å (ver Tabela 2.2). Quando o dodecaedro está conectado a outras cavidades do mesmo tipo através de seus vértices, uma estrutura cúbica de corpo centrado (*body-centered*) é formada, caracterizando a estrutura do tipo I. Para aliviar a tensão nas pontes de hidrogênio, são incluídas, entre os dodecaedros, cavidades contendo 14 faces (12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais - 5¹²6²) (SLOAN *et al.*, 2011).

O diâmetro livre da cavidade 5¹²6² é um pouco maior (5,86 Å) que a da cavidade 5¹², podendo conter moléculas do tamanho do etano (5,5 Å), sendo este tipicamente

Tabela 2.3: Razão diâmetro molecular/diâmetro da cavidade livre para algumas moléculas formadoras de hidrato (de acordo com SLOAN (1998)).

Molécula	Diâmetro do Formador [Å]	$D_{\text{Molecular}}/D_{\text{Livre da Cavidade}}$			
		Estrutura I		Estrutura II	
		5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
CH_4	4,36	0,86*	0,74*	0,87	0,66
C_2H_6	5,50	1,08	0,94*	1,10	0,83
C_3H_8	6,28	1,23	1,07	1,25	0,94*
C_4H_{10}	7,10	1,39	1,21	1,41	1,07
<i>i</i> - C_4H_{10}	6,50	1,27	1,11	1,29	0,98*
CO_2	5,12	1,00	0,83*	1,02	0,77
N_2	4,10	0,80	0,70	0,82*	0,62*
H_2S	4,58	0,90*	0,78*	0,91	0,69

* Indica que a cavidade é ocupada apenas por uma molécula formadora

o segundo componente mais comum do gás natural. Quando misturas de metano e etano formam a estrutura do tipo I, as moléculas de etano se encontram nas cavidades $5^{12}6^2$ e as de metano se encontram, na sua maioria, nas cavidades 5^{12} e um pequeno número nas cavidades $5^{12}6^2$. Em alguns casos, metano e etano se combinam para formar estruturas do tipo II (SLOAN e KOH, 2008).

Na Tabela 2.3 são mostradas as razões entre o diâmetro da molécula formadora de hidrato e o diâmetro livre da cavidade de determinada estrutura, sendo esta razão um fator determinante para definir qual tipo de estrutura cristalina será formada. Moléculas com razões acima de 1,0 (*e.g.*, C_4H_{10}) não formam hidratos do tipo I nem II, pois são muito grandes para caberem nas cavidades. O tamanho ótimo do formador é definido para uma razão entre 0,86 e 0,98 (SLOAN *et al.*, 2011). Hidratos formados por apenas um tipo de gás são chamados de hidratos de gás puro ou simples. A partir da Tabela 2.3 é possível concluir que os gases CH_4 , C_2H_6 , CO_2 e H_2S formam hidratos puros do tipo I e os gases C_3H_8 , *i*- C_4H_{10} e N_2 formam hidratos puros do tipo II (MEREY e SINAYUC, 2016).

Hidratos de etano puro ocupam cavidades $5^{12}6^2$ da estrutura do tipo I, enquanto de propano e *i*-butano puros ocupam as cavidades $5^{12}6^4$ da estrutura do tipo II, deixando as cavidades menores livres. Dadas essas definições, para uma mistura de metano e uma outra molécula maior, como propano ou *i*-butano, a estrutura

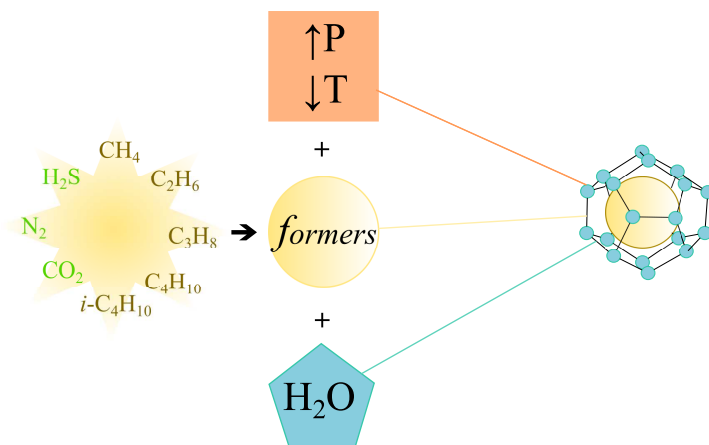


Figura 2.1: Condições necessárias para formação de hidratos.

do hidrato será do tipo II, pois propano ou *i*-butano ocupam apenas as cavidades maiores, e as cavidades menores são então ocupadas pelo metano. É possível essa ocupação do metano nas cavidades menores da estrutura do tipo II pois a razão é quase a mesma (0,87) que na cavidade 5¹² da estrutura de tipo I (0,86). Portanto, como sistemas de óleo e gás geralmente contêm misturas com metano, raramente serão encontradas estruturas do tipo I (SLOAN *et al.*, 2011).

Nem todas as cavidades da molécula hospedeira (*i.e.*, da água) precisam ser preenchidas para o hidrato ser estável (hidratos são não estequiométricos) e sua formação ocorre quando o estado do hidrato é energeticamente favorável quando comparado com o estado de água pura (gelo, líquido ou vapor). Além disso, os hidratos nem sempre são formados de uma fase condensada da água. As moléculas de água de uma fase gás também podem formar uma estrutura de hidrato (PEDERSEN *et al.*, 1989).

O modo como a estrutura cristalina sólida dos hidratos é formada os incluem em um subconjunto de compostos conhecidos como clatratos. Estes compostos são caracterizados por possuírem uma molécula de uma substância cercada por uma estrutura de moléculas de outra substância. As moléculas hóspedes estabilizam o cristal formado pelas moléculas de água, as quais se encontram alinhadas de forma regular devido à presença de pontes de hidrogênio. Apesar da estrutura sólida formada pelos hidratos, não há ligação entre as moléculas formadoras e a água, deixando as moléculas hóspedes livres para rotacionar e vibrar dentro das cavidades, porém com limitada translação. Se uma molécula interfere nas pontes de hidrogênio da água (*e.g.*, metanol), o hidrato não irá ser formado. As condições necessárias para a formação dos hidratos são observadas na Figura 2.1 (CARROLL, 2009).

Os hidratos apresentam densidade entre 0,96 e 0,98 e, portanto, flutuam na água e afundam em hidrocarbonetos líquidos. Eles são compostos por 90% em peso de água e os outros 10% são compostos de um ou mais dos componentes apresentados na

Tabela 2.2. Sua formação é acelerada pela agitação, a qual pode ser provocada por elevadas velocidades de escoamento ou outro fator que promova turbulência. Além disso, a presença de locais adequados para a formação do cristal (*e.g.*, cotovelos de tubulações) também podem facilitar a formação destes sólidos MANNING e THOMPSON (1991).

O desenvolvimento de estratégias de controle de sólidos, como hidratos e outros (*e.g.*, parafinas ou asfaltenos), dependem do conhecimento das propriedades dos fluidos e de análises térmicas e hidráulicas do sistema. Estas estratégias fazem parte da disciplina de Garantia de Escoamento, cujo objetivo é manter ininterrupto e economicamente viável o transporte de hidrocarbonetos em linhas de produção. A formação destes sólidos ocorre devido a uma combinação de pressão e temperatura, ocasionando deposições nas paredes dos equipamentos e na linha de escoamento (*flowline*) e um possível bloqueio do escoamento (BAI e BAI, 2005).

De acordo com KINNARI *et al.* (2015), o gerenciamento de hidratos pode ser feito de duas formas. A primeira forma consiste em evitar que as condições de operação do sistema se encontrem dentro da zona de risco de formação de hidratos. Já a segunda forma consiste em permitir que o sistema opere dentro do domínio dos hidratos, com um gerenciamento apropriado para que não ocorram perdas de produção. Esta última é uma abordagem permitida apenas quando o risco de bloqueio das linhas é baixo.

As estratégias de controle, com relação aos hidratos, podem ser preventivas ou de remediação, como controle termodinâmico, cinético e mecânico. Estratégias de prevenção estão bem estabelecidas na indústria, assim como a termodinâmica dos sistemas, está bem compreendida. A inibição de hidratos pode ser feita continuamente com a injeção de metanol, MEG (monoetilenoglicol) ou LDHI (*low-dosage hydrate inhibitor*), já a remoção pode ser feita por pigagem (*pigging*). Despressurização também pode ser usada na dissociação do hidrato, até um ponto em que o caminho do escoamento seja liberado para que ocorra a injeção de químicos. Já foi provada a eficácia do metanol com relação à quantidade e ao custo. MEG é mais usado para sistemas gasosos e o etanol aparenta ser o inibidor predominante nos campos do Brasil (BAI e BAI, 2005; SUM, 2013).

As estratégias de Garantia de Escoamento para evitar a formação de sólidos, como isolamento e injeção de inibidores, passam a se tornar economicamente inviáveis conforme vai aumentando a profundidade dos campos de produção. Essa problemática começa a seguir uma tendência para evitar o bloqueio das linhas de produção pela formação de sólidos, e não mais impedir que estes sejam formados. Ou seja, é permitido que os hidratos se formem, porém devem permanecer dispersos com os fluidos nas tubulações. Sendo assim, o comportamento transiente da formação de hidratos deve ser bem compreendido de modo a gerar estratégias de controle para

evitar paradas de produção (TURNER *et al.*, 2005).

Outra abordagem que tem sido desenvolvida e implementada é o uso de inibidores cinéticos de hidratos de baixa dosagem (*Kinetic Hydrate Inhibitors - KHIs*) ou antiaglomerantes (AAs). Estes químicos retardam a formação dos hidratos ou previnem a aglomeração das partículas de hidrato, respectivamente (SUM *et al.*, 2009). Uma estratégia para reduzir a quantidade de químicos injetados seria reduzir a quantidade de água escoando nos dutos, o que poderia ser feito, por exemplo, por um processamento no fundo do mar (GUO *et al.*, 2014).

Problemas relacionados à formação de hidratos podem surgir durante condição estacionária (produção normal), porém operações transientes se apresentam mais vulneráveis, como paradas (*shutdown*) ou reinício (*restart*)/início (*start-up*) de produção (BAI e BAI, 2005). Pontos onde haja acúmulo de água (*e.g.*, pontos baixos na *flowline*) ou então algum sítio de nucleação (*e.g.*, areia) favorecem a formação e acúmulo de hidratos. Pontos a jusante de válvulas *choke* também representam regiões onde podem ser formados hidratos, devido ao efeito de resfriamento *Joule-Thompson*. Em linhas de exportação de gás não se deve esperar a formação de hidratos, já que o gás passa por um processo de desidratação, a não ser que haja uma falha neste último (GUO *et al.*, 2014; SLOAN *et al.*, 2011). O ponto onde se dá o início da formação da estrutura do hidrato não é necessariamente aquele onde ocorre o bloqueio do escoamento, já que o aglomerado formado pode ser carregado pela fase líquida.

2.2 Fundamentos da Formação de Hidratos

Para que sejam avaliados os impactos ocasionados pela presença de hidratos em um sistema de produção, além do conhecimento de suas propriedades físicas e estruturais, é necessário investigar o comportamento termodinâmico e cinético da formação e decomposição dos hidratos de gás. A formação de hidratos é um processo de cristalização, o qual é caracterizado por dois fenômenos distintos denominados nucleação e crescimento. As condições nas quais se dá a formação dos hidratos são definidas pela termodinâmica. Já a taxa de crescimento das partículas é ditada pela cinética (ENGLEZOS *et al.*, 1990).

2.2.1 Condição de Equilíbrio

A termodinâmica de hidratos tem como principal objetivo definir as condições de equilíbrio para formação de hidratos, além do interesse em avaliar as condições que promovam ou inibam a formação dos mesmos, ao se deslocar a curva de equilíbrio, em um diagrama P e T , para a direita ou para a esquerda, respectivamente. O uso

de promotores (*e.g.*, tetrahidrofurano - THF) pode ser desejável quando o interesse é armazenar determinado gás (*e.g.*, H_2) que, isoladamente, apresenta condições de estabilidade impraticáveis e que, juntamente com os promotores, podem apresentar o hidrato estável em menores pressões.

No caso da inibição, o deslocamento da curva de equilíbrio pode ser feito através do uso de sais inorgânicos (*e.g.*, NaCl, NaOH, $CaCl_2$) ou álcoois/glicóis (*e.g.*, metanol, monoetilenoglicol - MEG). A Figura 2.2 apresenta o deslocamento da curva de equilíbrio com o aumento da concentração do inibidor, reduzindo a área onde o hidrato é estável, a qual se situa à esquerda da curva de equilíbrio (com ou sem inibidor) (SUM *et al.*, 2009). Vale ressaltar que inibidores termodinâmicos não afetam a nucleação nem o crescimento dos cristais de hidrato, apenas alteram as condições de temperatura e pressão para sua formação (GUO *et al.*, 2014).

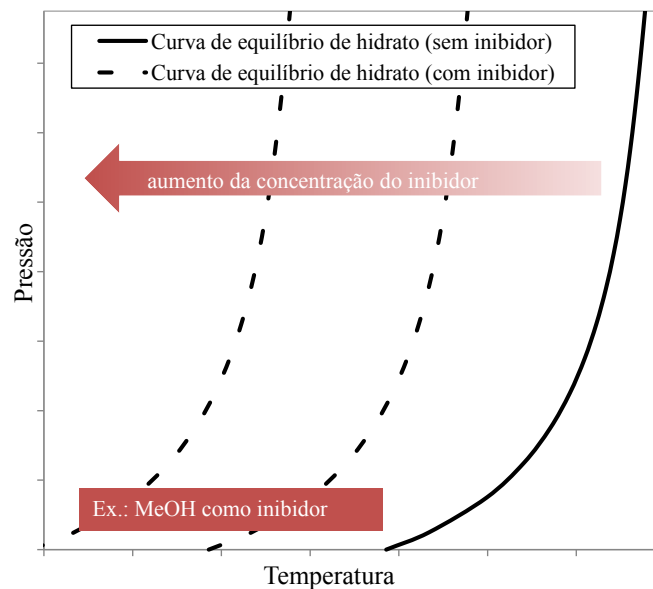
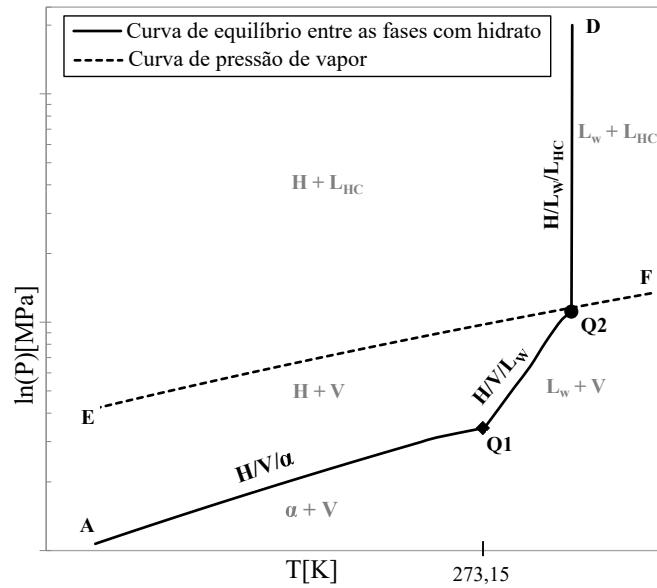


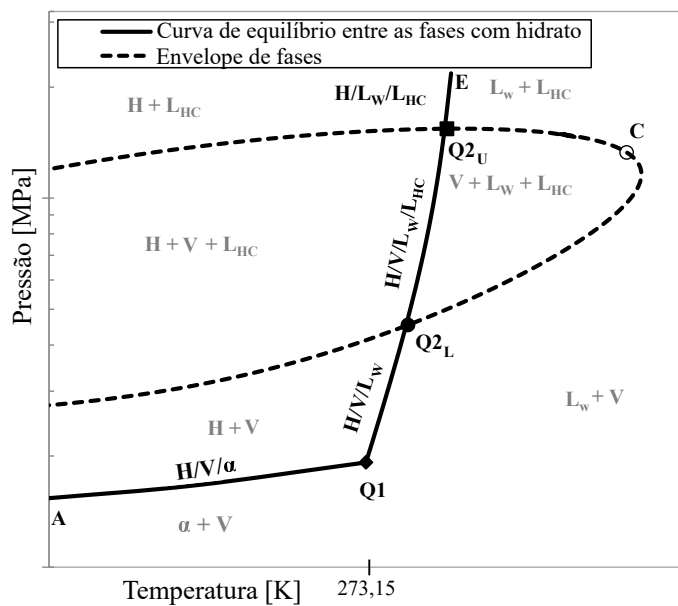
Figura 2.2: Deslocamento da curva de equilíbrio devido ao uso de inibidores (de acordo com (BOXALL *et al.*, 2009)).

Como diferentes condições de pressão e temperatura são encontradas desde o reservatório até as unidades de processamento na superfície, é importante avaliar o comportamento das fases escoando, juntamente com as condições de equilíbrio para formação de hidratos. Neste contexto, diagramas de fases para sistemas de produção contendo água, conforme apresentados na Figura 2.3, desempenham um importante papel. Para um sistema contendo água e apenas um componente formador de hidrato, o diagrama de fases contendo as curvas de equilíbrio (ou coexistência) é representado pela Figura 2.3(a). Já quando existe uma mistura de compostos formadores, o diagrama é referente à Figura 2.3(b). Os diagramas da Figura 2.3 apresentam o eixo da pressão em escala logarítmica. (PEDERSEN *et al.*, 1989;

WHITSON e BRULE, 2000).



(a) Componente formador puro



(b) Mistura de componentes formadores

Figura 2.3: Curvas de coexistência para hidrato (H), vapor (V), composto formador no estado líquido (L_{HC}), gelo (α) e fase aquosa (L_W) (de acordo com (PEDERSEN *et al.*, 1989))

Regiões e pontos importantes podem ser definidos a partir do diagrama de fases. Com relação às curvas apresentadas na Figura 2.3(a), a linha tracejada que vai do ponto **E** até o ponto **F** representa a curva de pressão de vapor do componente formador puro. A linha contínua que se inicia no ponto **A** e termina no ponto **D** representa a curva onde três fases coexistem em equilíbrio. Ao longo da linha

contínua, as três fases em equilíbrio são diferentes para cada região do diagrama de fases. Para as curvas $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{Q1}$, $\mathbf{Q1} \rightarrow \mathbf{Q2}$ e $\mathbf{Q2} \rightarrow \mathbf{D}$ as fases em equilíbrio são $\text{H/V}/\alpha$, $\text{H/V}/\text{L}_W$ e $\text{H}/\text{L}_W/\text{L}_{\text{HC}}$, respectivamente. Os pontos $\mathbf{Q1}$ e $\mathbf{Q2}$ são chamados de pontos quádruplos, os quais definem as condições nas quais quatro fases se encontram em equilíbrio. No ponto quádruplo inferior (ponto $\mathbf{Q1}$) as fases em equilíbrio são $\alpha/\text{L}_W/\text{H/V}$ e este ponto representa a transição entre L_W e α . Já o ponto quádruplo superior (ponto $\mathbf{Q2}$) representa o limite de temperatura para a formação de hidrato a partir de determinado componente, sendo o equilíbrio neste ponto dado entre fases $\text{L}_W/\text{H/V}/\text{L}_{\text{HC}}$ (PEDERSEN *et al.*, 1989; WHITSON e BRULE, 2000).

De acordo com a regra das fases de Gibbs (ver Eq. (2.1)), os pontos quádruplos são invariantes. Ou seja, para quatro fases em equilíbrio ($\pi = 4$) e dois componentes (*i.e.*, água e componente formador, $N = 2$), o sistema apresenta grau de liberdade zero $F = 0$. Para a curva de equilíbrio $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{D}$, $\pi = 3$ e $F = 1$. O fato de os pontos quádruplos serem únicos e invariantes para cada componente formador faz com que sirvam como uma base quantitativa para classificação destes compostos. Alguns compostos mais leves, como metano e nitrogênio, não apresentam um ponto quádruplo superior, fazendo com que a formação de hidratos possa ocorrer mesmo em elevadas temperaturas. Os valores de pressão e temperatura de cada ponto quádruplo para cada componente formador de hidrato são fornecidos na Tabela 2.4, exceto para o componente *n*-butano, o qual necessita da presença de outro gás para formar hidrato (SMITH *et al.*, 2005; WHITSON e BRULE, 2000).

$$F = 2 - \pi + N \quad (2.1)$$

As curvas de equilíbrio termodinâmico para formação de hidratos, quando o gás contém apenas um componente formador, são apresentadas na Figura 2.4. O diagrama, com o eixo da pressão em escala logarítmica, assim como na Figura 2.3(a), foi obtido a partir de dados fornecidos por CARROLL (2009), cujas curvas de equilíbrio tem início na temperatura de 273,15 K. De acordo com SLOAN e KOH (2008), condições abaixo desta temperatura são evitadas industrialmente, devido a problemas com a formação de gelo. Conforme apresentado na Tabela 2.4, o ponto $\mathbf{Q1}$ se aproxima de 273,15 K para todos os formadores de hidrato, mesmo que as pressões neste ponto variem bastante. Isso se deve à pouca solubilidade dos compostos formadores na água, não alterando significativamente o ponto de fusão da água. Os valores fornecidos para o metano foram limitados à uma temperatura de 303,15 K, onde a pressão de formação é 85,9 MPa, já que, de acordo com CARROLL (2009), essas condições provavelmente representam um limite para o que é encontrado em operações normais no setor petrolífero.

Como em sistemas de produção, é mais comum se observar uma mistura de

Tabela 2.4: Condições de pressão e temperatura nos pontos quádruplos (SLOAN (1998)).

Molécula	Ponto Quádruplo			
	Inferior - Q1		Superior - Q2	
	T [K]	P [MPa]	T [K]	P [MPa]
CH ₄	272,9	2,563	não existe	
C ₂ H ₆	273,1	0,530	287,8	3,39
C ₃ H ₈	273,1	0,172	278,8	0,556
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	273,1	0,113	275,0	0,167
CO ₂	273,1	1,256	283,0	4,499
N ₂	271,9	14,338	não existe	
H ₂ S	272,8	0,093	302,7	2,239

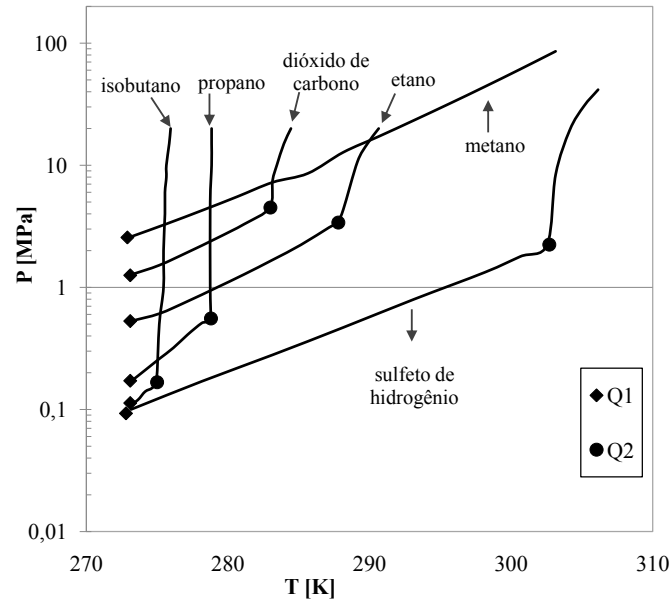


Figura 2.4: Curva de equilíbrio de formação de hidrato para componentes puros (de acordo com CARROLL (2009)).

compostos formadores do que a presença de apenas um componente, o diagrama apresentado na Figura 2.3(b) também deve ser considerado. Neste caso, a curva **Q2**→**F**, que representa o equilíbrio entre as fases L_W/V/L_{HC} na Figura 2.3(a), se amplia para formar uma região delimitada pelos pontos **Q2_L/C/Q2_U** na Figura 2.3(b). Essa região é formada pela combinação de pressões de vapor dos compostos formadores e da água, criando um envelope de equilíbrio de fases.

Dessa forma, o ponto quádruplo superior se torna uma curva ($\mathbf{Q2}_L \rightarrow \mathbf{Q2}_U$) para sistemas multicomponentes, na qual as quatro fases H/V/L_{H_C}/L_W se encontram em equilíbrio. A possível interseção do envelope de fases com a curva de equilíbrio do hidrato torna esse tipo de sistema mais complexo. As curvas $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{Q1}$, $\mathbf{Q1} \rightarrow \mathbf{Q2}_L$ e $\mathbf{Q2}_U \rightarrow \mathbf{E}$ na Figura 2.3(b) são análogas às curvas $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{Q1}$, $\mathbf{Q1} \rightarrow \mathbf{Q2}$ e $\mathbf{Q2} \rightarrow \mathbf{D}$ na Figura 2.3(a). O ponto **C** representa o ponto crítico da mistura (PEDERSEN *et al.*, 1989; SLOAN e KOH, 2008).

Diversos métodos e correlações foram propostos com o objetivo de obter as condições de equilíbrio para a formação de hidratos. Para componentes puros que apresentem o ponto **Q2**, dada uma temperatura, SLOAN e KOH (2008) sugerem fazer uma interpolação semilogarítmica entre os pontos **Q1** e **Q2** para determinar a pressão de equilíbrio do hidrato. Já para compostos sem o ponto quádruplo superior, uma relação, como aquela de Antoine (*i.e.*, $\ln P = a + b/T$), pode ser utilizada, com as constantes a e b fornecidas em SLOAN e KOH (2008) para cada componente.

A maioria dos métodos utilizados para cálculos de equilíbrio envolvendo hidratos são baseados em dados experimentais obtidos para baixas e moderadas pressões, ou seja, para o equilíbrio L_W/H/V ou α /H/V. Para pressões acima do ponto de orvalho, a fase vapor tende a condensar e formar a fase líquida em hidrocarbonetos L_{H_C}. Para pressões ainda mais elevadas, acima do ponto de bolha, coexistem apenas as fases H/L_W/L_{H_C}. Nesta região, a pressão de dissociação do hidrato é fortemente dependente da temperatura, pois as três fases em equilíbrio são incompressíveis e imiscíveis, fazendo com que uma pequena elevação de temperatura cause uma grande variação de pressão (SLOAN e KOH, 2008).

Para misturas de compostos formadores, relações simplificadas como aquelas apresentadas para compostos puros não existem. No entanto, podem ser usados os gráficos de densidade do gás ($d_v = M_v/M_{ar}$) propostos por KATZ (1945), os quais representam o método mais simplificado para prever as condições de pressão e temperatura nas quais ocorrem o equilíbrio L_W/H/V. Este método se baseia no cálculo da densidade média do gás (ver Eq. (2.2)), o qual é composto de n componentes de fração molar y_i e massa molar M_i . Calculado d_v e dada uma temperatura, é possível fazer a leitura do gráfico e encontrar a pressão de equilíbrio do hidrato. Os gráficos originais de KATZ (1945) foram gerados para gases contendo apenas hidrocarbonetos, não levando em conta compostos como CO₂, H₂S e N₂.

$$d_v = \frac{M_v}{M_{ar}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i M_i}{M_{ar}} \quad (2.2)$$

A relação dada pela Eq. (2.2) é obtida através da definição de massa específica fornecida pela termodinâmica (*cf.* Eq. (B.26)) e apresentada na Eq. (2.3). Para sistemas gasosos a densidade é uma propriedade adimensional definida como a razão

entre as massas específicas da fase vapor e do ar, para dada temperatura T e pressão P , conforme Eq. (2.4). De acordo com RIAZI (2005), a densidade calculada para a caracterização do petróleo é definida para $T = 60$ °F e $P = 1$ atm. Nestas condições, a Eq. (2.4) pode ser aproximada pela Eq. (2.2) pois a razão entre os fatores de compressibilidade do ar e da fase vapor é aproximadamente igual a 1 (*i.e.*, $Z_{ar}/Z_v \approx 1$).

$$\rho = \frac{PM}{ZRT} \quad (2.3)$$

$$d_v = \frac{\rho_v(T, P)}{\rho_{ar}(T, P)} = \frac{M_v Z_{ar}}{M_{ar} Z_v} \quad (2.4)$$

Existem ainda outros métodos que apresentam uma melhor estimativa das condições de equilíbrio. De acordo com WHITSON e BRULE (2000), os métodos mais utilizados são baseados no cálculo da constante de equilíbrio vapor/sólido e em cálculos de termodinâmica estatística. O primeiro método, também chamado de método do fator **K** (CARROLL, 2009), se baseia no fato dos hidratos constituírem uma fase sólida e, através do cálculo da constante de equilíbrio vapor/sólido (K_{vs}), é possível definir a distribuição dos componentes entre as fases sólida (hidrato) e gás. A constante K_{vs} é definida para cada componente i formador de hidrato a partir da Eq. (2.5), em que y_i é a fração molar do i -ésimo componente formador de hidrato na fase vapor e x_{si} a fração molar do mesmo componente i na fase sólida. Ambas as frações são definidas em base livre de água. Já no método baseado na termodinâmica estatística, são levadas em conta as interações entre as moléculas de água e as moléculas de gás (CARROLL, 2009; ELGIBALY e ELKAMEL, 1998). As condições de formação de hidratos são levemente dependentes da quantidade de água presente na alimentação. Porém, quando álcoois estão presentes, é necessária uma maior preocupação devido ao particionamento em relação às interações água-gases, água-álcool e álcool-gases, em que os gases agora interagem também com o álcool, reduzindo a probabilidade de formar hidratos (SLOAN e KOH, 2008).

$$K_{vs,i} = \frac{y_i}{x_{si}} \quad (2.5)$$

Para uma dada pressão, os cálculos de equilíbrio vapor/sólido, efetuados para determinar a temperatura de formação de hidratos (*Hydrate Formation Temperature - HFT*), são semelhantes aos cálculos de equilíbrio líquido/vapor para encontrar a temperatura do ponto de orvalho. Por outro lado, os cálculos de equilíbrio vapor/sólido, efetuados para determinar a temperatura de dissociação de hidratos (*Hydrate Dissociation Temperature - HDT*), são semelhantes aos cálculos de equilíbrio líquido/vapor para encontrar a temperatura do ponto de bolha. Deste

modo, para um total de n componentes formadores, hidratos são formados se a relação dada pela Eq. (2.6) for satisfeita, na qual a igualdade caracteriza a temperatura em que a formação de hidratos tem início (*i.e.*, *HFT*). Da mesma forma, o hidrato se dissocia quando o somatório dado pela Eq. (2.7) é igual ou superior a 1 (RIAZI, 2005; WHITSON e BRULE, 2000).

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vs,i}} \geq 1 \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{si} K_{vs,i} \geq 1 \quad (2.7)$$

Vale ressaltar que os valores de $K_{vs,i}$ não são razões verdadeiras do equilíbrio vapor/sólido, já que essas constantes são calculadas para uma base livre de água. No entanto, o conceito de equilíbrio vapor/sólido, utilizado no cálculo da constante $K_{vs,i}$, pode ser aplicado para prever tanto a temperatura quanto a pressão nas quais os hidratos são formados, a partir do cálculo da raiz das Eqs. (2.8) e (2.9). Quando a questão a ser respondida é 'Dada a pressão e a composição do gás, qual a temperatura na qual o hidrato irá se formar?', a pressão é conhecida e o processo iterativo é realizado sobre a variável desconhecida, ou seja, a temperatura, até encontrar a raiz da Eq.(2.8). Caso contrário, ou seja, quando a temperatura é dada e a pressão é a variável a ser calculada (*Hydrate Formation Pressure-HFP*), o processo iterativo é realizado para encontrar a raiz da Eq.(2.9) (CARROLL, 2009; RIAZI, 2005; WHITSON e BRULE, 2000).

$$f_1(T) = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vs,i}} \quad (2.8)$$

$$f_2(P) = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{K_{vs,i}} \quad (2.9)$$

Com base nos valores de $K_{vs,i}$, é possível determinar qualitativamente em que fase cada componente irá se concentrar. Quando $K_{vs,i} > 1$ (*e.g.*, nitrogênio), a tendência é que o componente se concentre na fase vapor. Caso $K_{vs,i} < 1$ (*e.g.*, propano), o componente tende a se concentrar na fase sólida correspondente ao hidrato. Para os componentes que não sejam formadores de hidrato (*i.e.*, qualquer componente que não esteja presente na Tabela 2.2), admite-se que o valor de $K_{vs,i}$ seja infinito, zerando o termo referente a esses compostos não formadores no somatório $\sum_{i=1}^n y_i/K_{vs,i}$ (WHITSON e BRULE, 2000).

Os métodos de densidade do gás de KATZ (1945) e do fator \mathbf{K} apresentados são usados para calcular as condições de temperatura e pressão nas quais os hidratos são formados, a partir de determinado gás e água livre. Ou seja, estes métodos são aplicados para calcular as condições de equilíbrio entre as fases H/V/L_W e,

de acordo com SLOAN e KOH (2008), estas condições de equilíbrio são as mais utilizadas devido às suas aplicações industriais e acadêmicas. Quando o método do fator \mathbf{K} é aplicado para regiões acima do ponto $\mathbf{Q2}$ (ver Figura 2.3(a)), não se consegue prever a mudança de inclinação da curva de equilíbrio e se tende a fazer uma extrapolação da curva H/V/L_W como se o fluido ainda fosse um gás (CARROLL, 2009). Portanto, para que sejam calculadas as condições de equilíbrio de hidratos envolvendo uma fase L_{HC}, além da constante $K_{vs,i}$, referente ao método do fator \mathbf{K} , deve ser levada em conta a constante de equilíbrio vapor/líquido dada pela Eq. (2.10), em que x_i é a fração molar do componente i na fase líquida não aquosa (*i.e.*, L_{HC}).

$$K_{vl,i} = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.10)$$

Considerando apenas as curvas de equilíbrio definidas a partir do ponto quádruplo inferior $\mathbf{Q1}$, quando na presença de uma fase aquosa L_W, ocorre o equilíbrio entre um hidrato e uma fase vapor e os cálculos para determinação da condição inicial de formação dos sólidos (*i.e.*, hidratos) são realizados de acordo com a Eq. (2.8) ou Eq. (2.9). Já quando o equilíbrio envolve um hidrato e uma fase não aquosa líquida (*i.e.*, L_{HC}), a formação de hidratos é possível devido aos gases dissolvidos na fase L_{HC}, sendo a determinação do ponto inicial de formação destes sólidos feita de modo a satisfazer a Eq. (2.11). A substituição de $y_i = K_{vl,i}x_i$ (ver Eq. (2.10)) no numerador do somatório dado pela Eq. (2.8) (ou Eq. (2.9)) resulta na Eq. (2.11). Essa substituição sugere que a Eq. (2.11) se aplica ao ponto de bolha e, portanto, define a menor pressão da região trifásica H/L_W/L_{HC} (*i.e.*, ponto $\mathbf{Q2_U}$ na Figura 2.3(b)). Assim como no equilíbrio vapor/sólido, os cálculos do equilíbrio líquido/vapor podem ser realizados através de iterações na temperatura ou na pressão (CARROLL, 2009; SLOAN e KOH, 2008).

$$\sum_{i=1}^n \frac{K_{vl,i}x_i}{K_{vs,i}} = 1 \quad (2.11)$$

Exemplos de *softwares* utilizados para a previsão das condições de equilíbrio de hidratos são o *CSMHYD* e o *CSMGEM*, ambos desenvolvidos pela *Colorado School of Mines*, sendo o último aplicado para casos em que inibidores são utilizados. Ambos são *softwares* livres, mas de código fonte fechado (MEREY e SINAYUC, 2016). Já no caso de um *software* comercial é possível citar o Multiflash[®], o qual oferece um conjunto de modelos termodinâmicos capaz de modelar a formação de hidratos com estruturas do tipo I, II e H. O modelo também pode representar o efeito da presença de inibidores (INFOCHEM/KBC, 2017).

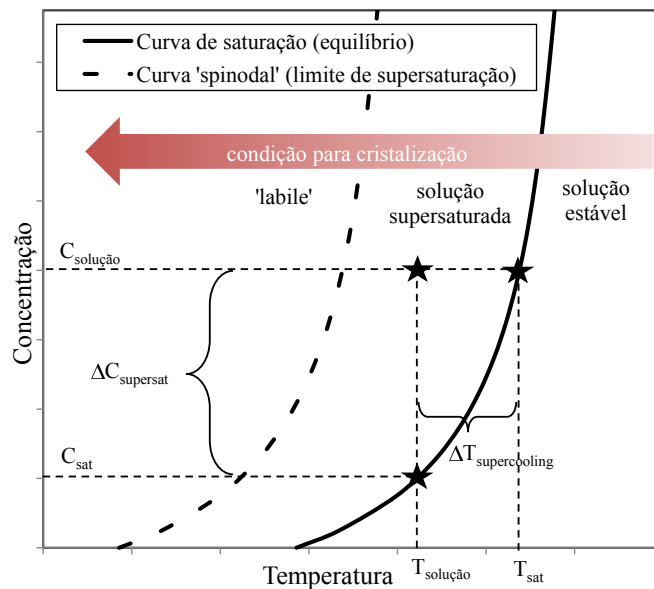
2.2.2 Processo de Formação

Após ser determinada a região onde as condições são termodinamicamente favoráveis à formação de hidratos, ou seja, a partir da definição da condição de equilíbrio para a formação destes sólidos, surge a necessidade de entender como ocorre o processo de formação e crescimento das partículas de hidrato. Conforme mencionado anteriormente, a formação de hidratos ocorre em estágios através de um processo de cristalização, o qual é baseado na nucleação e no crescimento dos cristais. A nucleação é necessária para os cristais alcançarem um tamanho crítico, no qual são energeticamente favoráveis para sustentar seu crescimento e, abaixo do qual as estruturas cristalinas são instáveis e se decompõem (MAKOGON, 1997; PEDERSEN *et al.*, 1989; SLOAN e KOH, 2008).

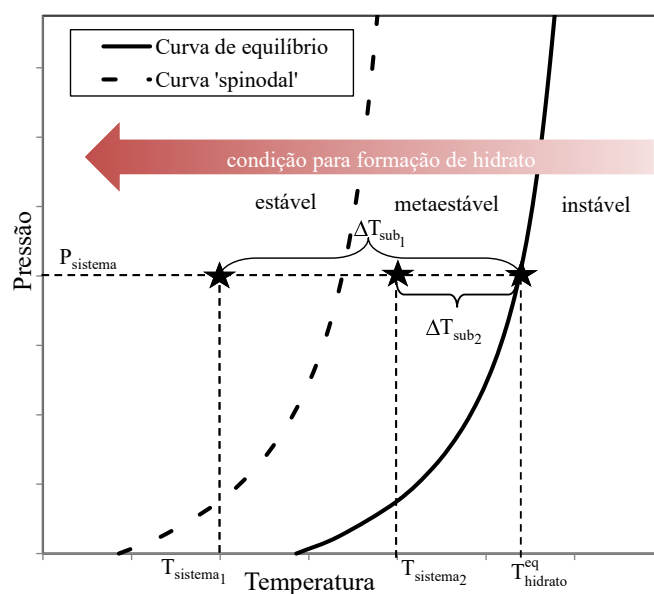
A partir da Figura 2.5(a), a qual representa o processo de formação de cristais a partir de determinada solução, é possível definir o que ocorre em um processo de cristalização. A região à direita da curva de saturação caracteriza uma solução estável, onde todo soluto se encontra dissolvido e, portanto, não ocorre cristalização. Conforme a solução vai sendo resfriada, vai entrando em uma região de metaestabilidade, caracterizada por uma supersaturação da solução, ou seja, existe mais soluto do que a solução pode manter dissolvido. Nesta região é improvável que o processo de cristalização ocorra de forma espontânea. No entanto, caso seja adicionada uma partícula de cristal nesta região, esta servirá como uma semente sobre a qual ocorrerá o crescimento dos cristais. O período de resfriamento que se inicia a partir da curva de saturação até o momento da formação das partículas sólidas é denominado tempo de indução (MULLIN, 1993; SLOAN e KOH, 2008).

O processo de cristalização tem início para que a solução retorne ao seu estado de equilíbrio, a partir do momento em que a solução deixa sua região de estabilidade e entra em uma região de supersaturação. O limite de supersaturação é definido como curva 'spinodal', e a região à esquerda dessa curva é chamada de região 'labile'. Vale ressaltar que a nucleação ocorre de forma espontânea se a solução se encontrar nas condições da região 'labile', enquanto que na região de metaestabilidade isso não ocorre. Um determinado estado de supersaturação de uma solução, ou certo grau de *supercooling*, são requeridos para que haja cristalização, e a força motriz para que este processo ocorra é definida como a diferença de potencial químico de dada substância na solução e no cristal (MULLIN, 1993).

Uma analogia pode ser feita entre um processo de cristalização (*e.g.*, de precipitação de um sal a partir de uma solução) e o processo de formação de hidratos através da comparação das Figuras 2.5(a) e 2.5(b). As curvas representadas em ambas as figuras apresentam efetivamente o mesmo significado. No entanto, não se sabe a localização da curva 'spinodal' para hidratos. A região de metaestabilidade



(a) Processo de cristalização



(b) Formação de hidrato

Figura 2.5: Definição das regiões de estabilidade e comparação entre os processos de cristalização (de acordo com MULLIN (1993)) e de formação de hidratos (de acordo com BAI e BAI (2005)).

apresentada na Figura 2.5(b) ocorre durante o período de indução, sendo este o tempo necessário para que ocorra a nucleação e o crescimento dos hidratos até o ponto em que estes atinjam um volume detectável. Ou seja, é o tempo levado para que os hidratos sejam detectados macroscopicamente após a nucleação e o início do crescimento, já que a nucleação ocorre em uma escala muito pequena para ser detectada SLOAN e KOH (2008).

Durante o período de indução, as condições de temperatura e pressão se encontram na região termodinamicamente favorável à formação do hidrato. No entanto, os hidratos não se formam neste período devido à metaestabilidade (*i.e.*, a habilidade de um estado de não equilíbrio persistir por um longo período de tempo). Já à esquerda da curva 'spinodal', a nucleação ocorre prontamente devido a um elevado grau de sub-resfriamento ou sobre-pressão. No processo de cristalização de um sal, a metaestabilidade ocorre através da região de supersaturação (SLOAN e KOH, 2008). O conceito de sub-resfriamento (*subcooling*) apresenta grande importância já que representa uma força motriz térmica para a formação de hidratos. *Subcooling* é a diferença entre a temperatura de equilíbrio do hidrato ($T_{hidrato}^{eq}$) e a temperatura do sistema ($T_{sistema}$) na pressão do sistema ($P_{sistema}$), conforme apresentado na Eq. 2.12. Observando a Figura 2.5(b), não se pode garantir que haja formação de hidratos quando o *subcooling* é referente à $T_{sistema2}$ (ΔT_{sub2}). Apesar disso, não é aconselhável operar o sistema nesta região de metaestabilidade. Já para o *subcooling* referente à $T_{sistema1}$ (ΔT_{sub1}), as condições são favoráveis para a formação de hidratos (BAI e BAI, 2005).

$$\Delta T_{sub} = T_{hidrato}^{eq} - T_{sistema} \quad (2.12)$$

Baseando-se em uma célula de volume constante, com pressão e temperatura fixadas nas condições de formação de hidratos, contendo água e adição de gás, SLOAN e KOH (2008) definem o tempo de indução como um período dominado pela nucleação, mas que também inclui o início do crescimento dos cristais, até um ponto em que sejam detectados (escala macroscópica), ou seja, até que o número de mols consumidos do gás formador de hidrato seja perceptível. A partir do momento em que este consumo é observado, tem-se uma elevada taxa de consumo de gás, o que caracteriza o período de crescimento dos hidratos. O consumo de gás vai diminuindo conforme a água é utilizada para formação dos hidratos.

Em outro experimento, SLOAN e KOH (2008) avaliaram não apenas a formação mas também a dissociação do hidrato, utilizando uma célula de volume constante, com variação de temperatura, contendo água pressurizada com metano, sem que estes sejam adicionados à célula durante o experimento. Inicialmente o sistema se encontra no ponto **A** (ver Figura 2.6) e, conforme a temperatura é reduzida, há uma

redução de pressão devido principalmente à contração do gás. O ponto **B** representa a condição de equilíbrio (temperatura e pressão) para formação do hidrato. No entanto, devido à metaestabilidade, sua formação só é observada no ponto **C**. Sendo assim, **A**→**C** é definido como o período de indução. Com o início da formação observada em **C**, há uma brusca queda de pressão até **D**, sendo este considerado o período de rápido crescimento. Dada a etapa de formação, a dissociação se inicia quando a célula é aquecida a partir de **D**, acompanhada de uma pequena elevação de pressão em **D**→**E** e uma brusca elevação de pressão em **E**→**B**. No ponto **B**, os hidratos se encontram completamente dissociados. Sendo assim, o ponto **B** representa a condição de equilíbrio para a formação de hidrato (ou a pressão e temperatura de dissociação).

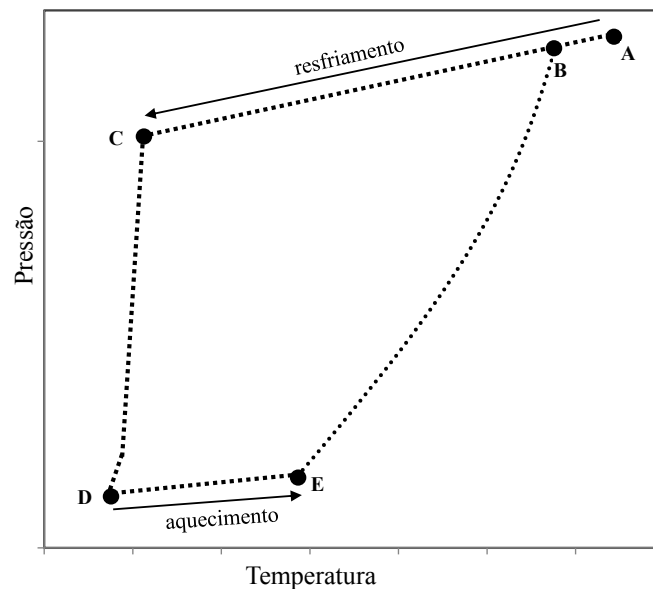


Figura 2.6: Adaptação da curva de formação/dissociação de hidratos obtida no experimento de SLOAN e KOH (2008).

Como pode ser observado na Figura 2.6, a formação dos hidratos é dificultada pela região de metaestabilidade a partir de seu estado de equilíbrio, enquanto que a dissociação começa relativamente rápido após sair da região de estabilidade. Isso se deve ao fato do favorecimento do estado desordenado (em nível molecular) das fases líquida e vapor em relação ao estado ordenado dos cristais, baseando-se no conceito de entropia (SLOAN e KOH, 2008).

2.2.3 Cinética de Formação

Como mencionado anteriormente, a tendência atual em estudos de hidratos tem seguido para prevenir a aglomeração dos mesmos, evitando o bloqueio, ao invés de

evitar que sejam formados. Isso requer estratégias de gerenciamento, as quais se baseiam na injeção de químicos do tipo antiaglomerantes (AAs). A aplicação dessas estratégias depende do conhecimento do processo de formação de hidratos, assim como da sua aglomeração e acúmulo, o que é mais complexo do que o entendimento da termodinâmica do sistema, requerido na aplicação de estratégias de prevenção. Sendo assim, deve ser analisada a natureza transiente da formação de hidratos, ou seja, a cinética de formação (SUM, 2013).

Mesmo que as condições se apresentem termodinamicamente favoráveis para a formação de hidratos, isso não quer dizer necessariamente que estes serão formados. Além disso, o equilíbrio termodinâmico não pode fornecer informações sobre a taxa na qual o processo de formação ocorre (SCHRAMM, 2005). O modo como se dá essa formação depende da cinética de formação destes sólidos. O crescimento das partículas de hidrato pode ser definido a partir de uma expressão cinética baseada em uma determinada força motriz.

Uma das formas de avaliar a taxa de formação de hidratos é através de experimentos que consigam monitorar a quantidade de gás formador consumido ao longo do tempo. Neste contexto, ENGLEZOS *et al.* (1987b) apresentam resultados de experimentos realizados para avaliar o comportamento do processo de formação de hidratos, sob condições de nucleação homogênea. Os experimentos são realizados em um reator operando de forma adiabática e isotérmica, onde o gás formador de hidrato é colocado em contato com a água (líquida) e a quantidade de gás consumido é medida ao longo do tempo. Conforme o gás vai sendo consumido, um reservatório fornece gás adicional ao reator para que a pressão seja mantida constante. O reator é assistido constantemente para avaliar a turbidez da fase líquida, já que esta é uma importante propriedade da fase líquida que é causada por partículas sólidas em suspensão.

Inicialmente, o consumo de gás é devido à solubilização do metano na água. Em um determinado momento, a solução se torna translúcida devido ao surgimento das partículas de hidrato. A partir deste ponto, o qual é definido como ponto de turbidez, o consumo do gás é referente à formação de hidratos. Portanto, o tempo desde o início do experimento até o ponto de turbidez representa o período de indução e, a partir de então, tem-se início o período de crescimento. Considerando uma mesma temperatura, o tempo necessário para alcançar o ponto de turbidez é maior para pressões mais próximas à pressão de equilíbrio, devido ao menor grau de *subcooling* (ENGLEZOS *et al.*, 1987b).

No ponto de turbidez, a concentração de gás é a mais elevada possível, já que as moléculas de gás que estavam dissolvidas se encontram aprisionadas nas cavidades das estruturas cristalinas formadas pela água, liberando espaço para que mais moléculas de gás possam se dissolver. Dessa forma, a quantidade adicional

de gás é utilizada para contribuir com o crescimento e estabilização dos núcleos de hidrato já existentes, já que, energeticamente, é mais provável que isso ocorra do que o direcionamento do gás adicional para a formação de novos núcleos (ENGLEZOS *et al.*, 1990).

Para garantir que não haja condensação do gás formador durante os experimentos, para cada temperatura de operação foi selecionada uma condição de pressão que estivesse na região entre a curva de equilíbrio trifásico e a curva de pressão de vapor (*e.g.*, ponto $(\mathbf{P}_{\text{exp}}, \mathbf{T}_{\text{exp}})$ na Figura 2.7). Como as partículas de hidrato formadas no reator devem permanecer nas condições de equilíbrio trifásico, para um experimento realizado a $\mathbf{P}_{\text{exp}}, \mathbf{T}_{\text{exp}}$, por exemplo, as condições de temperatura e pressão devem estar situadas na curva de equilíbrio trifásico, entre os pontos $(\mathbf{P}_{\text{eq}}, \mathbf{T}_{\text{exp}})$ e $(\mathbf{P}_{\text{exp}}, \mathbf{T}_{\text{eq}})$. Na Figura 2.7, esta condição é exemplificada por um ponto \mathbf{X} , cuja posição é determinada por fenômenos de transferência de massa e calor ao redor da partícula. Quando a resistência à transferência de calor é significativa, \mathbf{X} se aproxima de $(\mathbf{P}_{\text{exp}}, \mathbf{T}_{\text{eq}})$ e, caso contrário, se aproxima de $(\mathbf{P}_{\text{eq}}, \mathbf{T}_{\text{exp}})$ (ENGLEZOS *et al.*, 1987b).

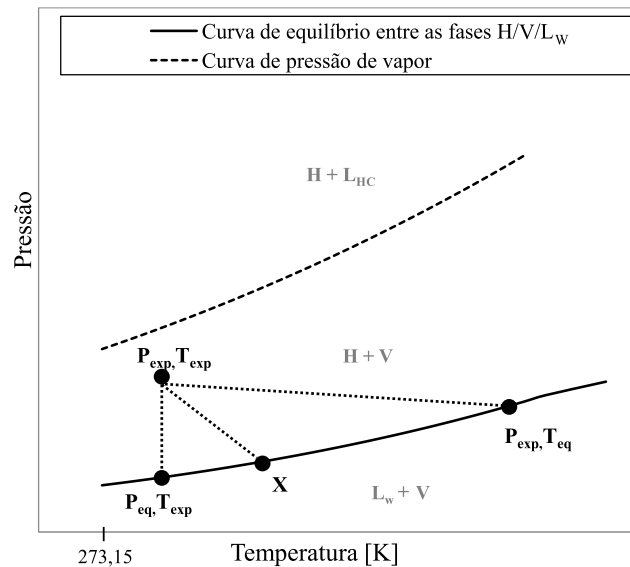


Figura 2.7: Diagrama parcial do equilíbrio trifásico entre hidrato, gás formador e água líquida (de acordo com ENGLEZOS *et al.* (1987b)).

Finalmente, para definir a força motriz responsável pelo crescimento das partículas de hidrato, ENGLEZOS *et al.* (1987b) se basearam no fato de que a fugacidade no equilíbrio trifásico representa o valor mínimo no qual os hidratos podem existir. Dessa forma, foi proposto que a força motriz global do processo de cristalização fosse dada pela diferença entre a fugacidade do gás dissolvido no líquido e da sua fugacidade referente ao equilíbrio trifásico, na temperatura

experimental (\mathbf{T}_{exp}), conforme a Eq. (2.13). Vale ressaltar que a força motriz não é determinada pela magnitude da pressão experimental e sim pelo desvio das condições de equilíbrio.

$$\Delta f = f(T_{\text{exp}}, P_{\text{exp}}) - f_{\text{eq}}(T_{\text{exp}}, P_{\text{eq}}) \quad (2.13)$$

Para que haja o crescimento dos cristais de hidrato, primeiramente deve haver a difusão do gás dissolvido até a interface da água com o cristal e, posteriormente, a incorporação das moléculas de gás à estrutura cristalina através de um processo de adsorção. Considerando que o processo de crescimento de uma partícula de hidrato é composto por estas duas etapas e que a força motriz é dada pela Eq (2.13), a taxa de crescimento por partícula pode ser definida de acordo com a Eq. (2.14) (ENGLEZOS *et al.*, 1987b).

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_p = K^* A_p \Delta f \quad (2.14a)$$

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (2.14b)$$

em que K^* é um parâmetro de taxa combinado, contendo um termo referente à transferência de massa ao redor da partícula (k_d) e um termo relacionado à constante da taxa de ‘reação’ devido ao processo de adsorção (k_r), A_p é a área superficial da partícula, a qual é considerada esférica, e n é o número de mols do gás formador consumido. O parâmetro cinético K^* é um parâmetro ajustável, o qual é obtido pelo ajuste de dados experimentais. Quando o sistema é submetido a elevadas taxas de agitação, a resistência à transferência de massa ao redor da partícula é eliminada, não havendo limitações de difusão. Desse modo, $k_d \gg k_r$ e a constante de taxa K^* representa a constante de taxa cinética do processo de adsorção (k_r) (ENGLEZOS *et al.*, 1987a,b, 1990).

O aparecimento dos núcleos de cristais de hidrato ocorre quando a solução líquida atinge uma supersaturação devido ao processo de dissolução, condição que ocorre no ponto de turbidez (ENGLEZOS *et al.*, 1987b, 1990). Quanto maior a solubilidade de um gás na água, maior a probabilidade desse gás ser aprisionado em uma cavidade da estrutura cristalina, conforme o cristal de hidrato é formado. Portanto, a taxa de formação é parcialmente dependente da solubilidade do gás na água, sendo também influenciada pelo tamanho da molécula do gás formador. Comparando a formação de hidratos a partir de metano ou etano, por exemplo, apesar de o metano ser considerado mais solúvel na água do que o etano, pressões mais elevadas são requeridas para a formação de hidratos de gás a partir metano puro. Isso ocorre pois, como as moléculas de metano são menores, estas encontram dificuldade de entrar nas cavidades das estruturas cristalinas conforme estas vão se fechando, não

conseguindo preencher cavidades o suficiente para estabilizar o cristal de hidrato (WHITSON e BRULE, 2000).

2.3 Modelagem do Escoamento Multifásico

Conhecer o comportamento do escoamento em um sistema de transporte é de extrema importância, os quais estão, geralmente, sujeitos ao transporte de um escoamento multifásico (*e.g.*, linhas de produção de óleo e gás). À medida que as condições operacionais desses sistemas são levadas a novos limites, correlações empíricas não são mais suficientes para caracterizar o comportamento do escoamento multifásico, sendo necessária uma modelagem matemática mais acurada que consiga retratar o comportamento desses sistemas (ISHII e HIBIKI, 2011). A origem das equações de conservação, as quais são capazes de representar o comportamento do escoamento monofásico de um fluido, é apresentada no Apêndice A. A modelagem do escoamento monofásico é então estendida para ser aplicada para o escoamento multifásico, cujas características são apresentadas na seção a seguir.

2.3.1 Escoamento Multifásico

O escoamento multifásico pode ser descrito em termos de equações de conservação de massa, *momentum* e energia, complementadas por equações constitutivas (*e.g.*, equações de estado, tensão, transferência de energia *etc.*), assim como o escoamento monofásico. No entanto, diferentemente do escoamento monofásico, o escoamento multifásico apresenta interfaces móveis e deformáveis, incluindo descontinuidades nas mesmas, o que torna mais complexa a modelagem desse tipo de escoamento (ISHII e HIBIKI, 2011).

O escoamento bifásico pode então ser considerado como um campo dividido em subregiões monofásicas separadas por fronteiras móveis (interfaces). Estas subregiões são representadas por equações diferenciais de balanço, com condições de contorno e de salto na interface apropriadas para encontrar a solução destas equações diferenciais (ISHII e HIBIKI, 2011). As condições de salto relacionam os valores de grandezas fundamentais em ambos os lados da interface (DELHAYE, 1974), considerando as descontinuidades das variáveis nesta região e representando o balanço na interface que corresponde às equações de campo. De acordo com ISHII e HIBIKI (2011) é teoricamente possível formular um problema de escoamento multifásico baseado em variáveis locais e instantâneas da forma $F = F(x, t)$, sendo esta chamada de Formulação Local e Instantânea (FLI).

Enquanto o escoamento monofásico pode ser classificado como laminar, de transição ou turbulento, o escoamento bifásico pode ser classificado, de acordo com

a geometria das interfaces, em diferentes tipos de regimes de escoamento (*e.g.*, estratificado, transição ou de mistura, disperso *etc.*). A definição destes tipos de regimes (ou padrões) de escoamento é baseada em uma análise macroscópica com um comprimento de escala comparado à escala do sistema. Isso faz com que modelos dependentes desses regimes não consigam avaliar mecanisticamente fenômenos que ocorram abaixo dessa escala de referência (ISHII e HIBIKI, 2011).

A determinação do padrão do escoamento, juntamente com o cálculo do gradiente de pressão ao longo do escoamento, representam importantes questões quando são feitas investigações sobre o escoamento bifásico. Os métodos aplicados para prever os gradientes de pressão e mapear o escoamento ao longo de tubulações podem ser classificados como correlações empíricas (BEGGS e BRILL, 1973; DUNS e ROS, 1963; HAGEDORN e BROWN, 1965; POETTMAN, 1984) ou modelos mecânicos (ANSARI *et al.*, 1994; HASAN e KABIR, 1988a,b, 1990). Outros métodos podem ser encontrados em BRILL e MUKHERJEE (1999).

Dois parâmetros geométricos importantes ao se analisar um escoamento bifásico são a fração de fase (de qualquer uma) e a concentração da área interfacial, os quais estão relacionados ao tipo de regime existente no escoamento. A concentração de área interfacial pode ser determinada por relações constitutivas dependentes do tipo de regime ou por equações de transporte, sendo esta última uma melhor aproximação (ISHII e HIBIKI, 2011).

2.3.2 Formulação Local Instantânea (FLI)

A FLI resulta em um problema complexo, de difícil acoplamento entre as equações de campo e as condições interfaciais, devido à presença de múltiplas fronteiras móveis com posições desconhecidas, gerando dificuldades matemáticas que podem ser insuperáveis. No entanto, essa formulação é de grande importância já que serve como base fundamental para os modelos de escoamentos bifásicos macroscópicos com equações obtidas por técnicas de promediação. Quando à hipótese do contínuo é válida para cada subregião, a FLI é matematicamente rigorosa (ISHII e HIBIKI, 2011). A equação de balanço válida no interior da fase k é dada pela Eq. (2.15) (ver Eq. (A.26)) e a condição de salto na interface é dada pela Eq. (2.16), em que v_i é a velocidade de deslocamento da interface, S_i o termo fonte interfacial e \underline{n}_k é o vetor unitário normal à interface que aponta para fora da fase k . Para o escoamento bifásico contendo as fases α e β , $\underline{n} = \underline{n}_\alpha = -\underline{n}_\beta$. Como o produto escalar de dois vetores unitários é o cosseno do ângulo entre os dois vetores, tem-se que $\underline{n}_\alpha \cdot \underline{n}_\alpha = 1$ e $\underline{n}_\alpha \cdot \underline{n}_\beta = -1$. A forma para as condições de salto fornecida pela Eq. (2.16) foi representada de acordo com DREW e PASSMAN (1999) e KLEINSTREUER (2003).

$$\frac{\partial(\rho_k \hat{\phi}_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \hat{\phi}_k \underline{v}_k) = -\nabla \cdot \mathbb{J}_k + \rho_k \mathbb{F}_k \quad (2.15)$$

$$\sum_{k=1}^2 [\rho_k \hat{\phi}_k (\underline{v}_k - \underline{v}_i) + \mathbb{J}_k] \cdot \underline{n}_k = S_i \quad (2.16)$$

2.3.3 Formulação Baseada em Processos de Média

Devido à complexidade na resolução da Formulação Local Instantânea, surge a necessidade de elaborar uma formulação mais simplificada, a qual é obtida por processos de média, mas ainda baseada nos fundamentos da FLI. Nessa abordagem, são obtidas equações médias para as fases, condições de salto médias e equações médias para a mistura. Estas equações são baseadas em médias temporais ou volumétricas ou amostrais. A partir de então, é possível gerar modelos de escoamento bifásicos macroscópicos, sendo estes os modelos de mistura (*i.e.*, Modelo Homogêneo e Modelo *Drif-Flux* - *DFM*) e o modelo de dois fluidos (*Two-Fluid Model* - *TFM*) (TEIXEIRA *et al.*, 2015).

Para obter uma equação média para a fase k , é aplicada a média sobre o produto de X_k por sua equação de balanço local instantânea (Eq. (2.15)), em que X_k é definida como função indicadora de fase, sendo apresentada pela Eq. (2.17). O gradiente desta função somente apresenta valores não nulos na interface, podendo ser representado por uma função delta de Dirac através da Eq. (2.18). Para obter as condições de salto médias ou, de acordo com ISHII e HIBIKI (2011), as condições de salto macroscópicas, é aplicada a média sobre o produto de $-\delta(\underline{x} - \underline{x}_c)$ pela condição de salto local dada pela Eq. (2.16). Quando é necessário o uso de equações que representem o sistema bifásico como um todo, equações de balanço médias para a mistura podem ser obtidas a partir das equações médias de cada fase, com as propriedades médias sendo ponderadas pela fração de cada fase, α_k (ISHII e HIBIKI, 2011).

$$X_k(\underline{x}; t) = \begin{cases} 1, & \text{se o ponto } \underline{x} \text{ estiver ocupado pela fase } k \text{ no instante } t \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.17)$$

$$\nabla X_k = -\delta(\underline{x} - \underline{x}_i(t)) \hat{n}_k \quad (2.18)$$

em que $\underline{x}_i(t)$ representa os pontos ocupados pela interface no instante t .

As equações médias obtidas podem ser aplicadas para um escoamento tridimensional, pois tem origem nas Eqs. (2.15) e (2.16). Nestas equações, o operador ∇ faz referência às três dimensões do escoamento. No entanto, para

escoamentos bifásicos em tubulações, pode ser feita uma aproximação por equações unidimensionais, através da aplicação de um processo de média na seção transversal do escoamento. Dessa forma, qualquer propriedade do escoamento apresenta um único valor em determinado ponto da seção transversal, reduzindo os vetores a escalares na direção axial do escoamento (ISHII e HIBIKI, 2011).

O modelo de dois fluidos unidimensional, em sua forma mais ampla, é composto por seis equações de balanço médias complementadas por três equações de balanço interfaciais. Cada equação de conservação (massa, *momentum* e energia) é aplicada para as duas fases, onde o conjunto de equações referente à continuidade é dado pela Eq. (2.19), o conjunto de equações da quantidade de movimento é dada pela Eq. (2.20) e da energia é dada pela Eq. (2.21). As condições de salto médias para massa, *momentum* e energia são dadas pelas Eqs. (2.22), (2.23) e (2.24), respectivamente. A dedução destas equações pode ser encontrada em ISHII e HIBIKI (2011).

Equações da continuidade para fase k:

$$\frac{\partial[\alpha_k \rho_k]}{\partial t} + \frac{\partial[\alpha_k \rho_k v_k]}{\partial x} = \Gamma_k \quad (2.19)$$

Equações da quantidade de movimento para fase k:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\alpha_k \rho_k v_k]}{\partial t} + \frac{\partial[\alpha_k \rho_k v_k^2]}{\partial x} = & -\alpha_k \frac{\partial P_k}{\partial x} - \alpha_k \rho_k g \sin(\theta) - \\ & F_{kw} + \Gamma_k v_{ki} + (P_i - P_k) \frac{\partial \alpha_k}{\partial x} + F_{ki} + F_{kMV} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Equações de energia para fase k:

$$\frac{\partial[\alpha_k \rho_k \hat{H}_k]}{\partial t} + \frac{\partial[\alpha_k \rho_k v_k \hat{H}_k]}{\partial x} = \alpha_k \frac{\partial P}{\partial t} + Q_{kw} + \Gamma_k \hat{H}_{ki} + Q_{ki} \quad (2.21)$$

Balanços interfaciais:

$$\Gamma_l + \Gamma_v = 0 \quad (2.22)$$

$$\Gamma_l v_{li} + F_{li} + F_{lMV} + \Gamma_v v_{vi} + F_{vi} + F_{vMV} = 0 \quad (2.23)$$

$$Q_{li} + Q_{vi} + \Gamma_v [\hat{H}_{vi} - \hat{H}_{li}] = 0 \quad (2.24)$$

em que F_{kw} é a força de atrito com a parede; Γ_k é a taxa volumétrica de geração da fase k , com $\Gamma_v > 0$ indicando que ocorre evaporação; v_{ki} é a velocidade média interfacial; P_k é a pressão média da fase k e P_i é a pressão média da interface F_{ki} é a força de atrito interfacial; F_{kMV} é a força de massa virtual; Q_{kw} é o calor trocado entre a fase k e a parede; \hat{H}_{ki} é o valor médio interfacial da entalpia associada à fase

k ; Q_{ki} é o termo interfacial de transferência de calor associado à fase k .

O modelo de dois fluidos representa, atualmente, a formulação macroscópica mais detalhada e acurada do escoamento bifásico. No entanto, devido ao seu grau de complexidade, requer um elevado esforço computacional para sua resolução. Surge então a possibilidade de retratar o comportamento do escoamento bifásico como um todo, e não detalhar cada fase individualmente. Sendo assim, surge o interesse em uma abordagem que seja capaz de representar o escoamento como um todo através de equações médias para a mistura. O modelo de mistura mais simples é o modelo homogêneo (*Homogeneous Equilibrium Model - HEM*), o qual é baseado em três equações de balanço médias aplicadas à mistura, sem considerar o deslizamento entre as fases (*i.e.*, $\hat{v}_v^{des} = 0$). Já o modelo *Drift-Flux* é representado por três equações de balanço médias aplicadas à mistura (Eqs. (2.25), (2.27) e (2.28)), além da equação da continuidade para a fase vapor (Eq. (2.26)), considerando o deslizamento entre as fases (*i.e.*, $\hat{v}_v^{des} \neq 0$) e, portanto, necessitando ser complementado por uma equação constitutiva cinemática (Eq. (2.29)) (ISHII e HIBIKI, 2011).

Equação da continuidade da mistura:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \frac{\partial [\rho_m v_m]}{\partial x} = 0 \quad (2.25)$$

Equação da continuidade da fase vapor:

$$\frac{\partial [\alpha_v \rho_v]}{\partial t} + \frac{\partial [\alpha_v \rho_v v_m]}{\partial x} = \Gamma_v - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\alpha_v \rho_v \rho_l}{\rho_m} \hat{v}_v^{des} \right] \quad (2.26)$$

Equação da quantidade de movimento da mistura:

$$\frac{\partial [\rho_m v_m]}{\partial t} + \frac{\partial [\rho_m v_m^2]}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} - \rho_m g \sin(\theta) - F_{mw} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\alpha_v \rho_v \rho_l}{\alpha_l \rho_m} \hat{v}_v^{des^2} \right] \quad (2.27)$$

Equação de energia da mistura:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [\rho_m \hat{H}_m]}{\partial t} + \frac{\partial [\rho_m v_m \hat{H}_m]}{\partial x} = & \frac{\partial P}{\partial t} + Q_{mw} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\alpha_v \rho_v \rho_l}{\rho_m} (\hat{H}_v - \hat{H}_l) \hat{v}_v^{des} \right] + \\ & \left[v_m + \frac{\alpha_v (\rho_l - \rho_v) \hat{v}_v^{des}}{\rho_m} \right] \frac{\partial P}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Equação Constitutiva Cinemática:

$$\hat{v}_v^{des} = \langle v_v^{des} \rangle_\alpha + (C_0 - 1) v_m \quad (2.29)$$

em que $\langle v_v^{des} \rangle_\alpha$ é a média transversal ponderada da velocidade local de deslizamento e C_0 representa um parâmetro de distribuição; \hat{v}_v^{des} é a velocidade de deslizamento definida pela Eq. (2.30); ρ_m é a massa específica da mistura definida pela Eq. (2.31); v_m é a velocidade da mistura definida pela Eq. (2.32).

$$\hat{v}_v^{des} = \frac{\rho_m}{\rho_l} (v_v - v_m) \quad (2.30)$$

$$\rho_m = \rho_l \alpha_l + \rho_v \alpha_v \quad (2.31)$$

$$v_m = \frac{1}{\rho_m} (\rho_l \alpha_l v_l + \rho_v \alpha_v v_v) \quad (2.32)$$

BHAGWAT e GHAJAR (2014) propuseram equações para calcular os parâmetros $\langle v_v^{des} \rangle_\alpha$ e C_0 do modelo *Drift-Flux*. Essas equações são definidas em função de variáveis que caracterizam o escoamento bifásico e são independentes do regime de escoamento. De acordo com TEIXEIRA *et al.* (2017), a maioria das equações existentes para o cálculos desses parâmetros requer a determinação do regime de escoamento, o que pode ser feito através de mapas de regime de escoamento, sendo a acurácia e aplicabilidade de tais mapas condicionadas às condições experimentais que lhes deram origem. Portanto, a vantagem de se utilizar as equações propostas por BHAGWAT e GHAJAR (2014) é o fato de não estarem condicionadas a uma determinação prévia do regime de escoamento.

De acordo com LOCKHART e MARTINELLI (1949), a perda friccional de pressão F_{mw} pode ser calculada a partir da Eq. (2.33), em que o termo $(dP/dx)_{f(v)}$ é referente à perda de carga por unidade de comprimento que existiria caso considerasse que a fase vapor fosse a única escoando. O termo ϕ_v^2 é o multiplicador definido para calcular a perda friccional considerando o vapor como única fase escoando. Este multiplicador é calculado pela correlação HTFS (*Heat Transfer and Fluid Flow Service*) (CHAXTON *et al.*, 1972) e fornecido pela Eq. (2.34), o qual é função da variável χ e do coeficiente de correlação C . O termo χ^2 é definido como a razão de Lockhart-Martinelli (LOCKHART e MARTINELLI, 1949), sendo calculado pela Eq. (2.35) (ISL, 2001)

$$F_{mw} = \phi_v^2 \left(\frac{dP}{dx} \right)_{f(v)} \quad (2.33)$$

$$\phi_v^2 = \chi^2 + C\chi + 1 \quad (2.34)$$

$$\chi^2 = \frac{(dP/dx)_{f(l)}}{(dP/dx)_{f(v)}} \quad (2.35)$$

De acordo com o manual RELAP5 (ISL, 2001), o coeficiente de correlação C pode ser expresso em termos de fluxo mássico da mistura G , conforme a Eq. (2.36). Caso o valor do coeficiente C calculado na Eq. (2.36) seja menor do que 2, considerar $C = 2$. O fluxo mássico pode ser calculado pela Eq. (2.37), através da ponderação entre os fluxos mássicos das fases líquida e vapor. Os gradientes referentes às perdas friccionais de pressão das fases na parede são calculados pelas Eqs. (2.38) e (2.39), considerando apenas líquido ou apenas vapor como única fase escoando, respectivamente, em que A se refere a área da seção transversal da tubulação. As vazões mássicas das fases líquida e vapor são calculadas pelas Eqs. (2.40) e (2.41), respectivamente.

$$C = -2 + (28 - 0,3\sqrt{G}) \exp \left\{ - \frac{[\log_{10} (\rho_v \rho_l^{-1} \mu_l^{0,2} \mu_v^{-0,2} + 2,5)]^2}{2,4 - 10^{-4}G} \right\} \quad (2.36)$$

$$G_1 = \sum G_k = \sum \alpha_k \rho_k v_k = \alpha_v \rho_v v_v + \alpha_l \rho_l v_l \quad (2.37)$$

$$\left(\frac{dP}{dx} \right)_{f(l)} = \frac{f_l m_l^2}{2d \rho_l A^2} \quad (2.38)$$

$$\left(\frac{dP}{dx} \right)_{f(v)} = \frac{f_v m_v^2}{2d \rho_v A^2} \quad (2.39)$$

$$m_l = (1 - \alpha_v) \rho_l v_l A \quad (2.40)$$

$$m_v = \alpha_v \rho_v v_v A \quad (2.41)$$

Os termos f_l e f_v nas Eqs. (2.38) e (2.39) representam os fatores de atrito de Darcy-Weisbach, considerando as fases líquida ou vapor escoando como única fase, respectivamente, calculados em função do respectivo número de Reynolds, Re_k , pela Eq. (2.42), sendo $k = l$ para a fase líquida e $k = v$ para a fase vapor (ISL, 2001). Para escoamento laminar (*i.e.*, Reynolds inferior a 2100), os fatores de atrito são calculados apenas em função no número de Reynolds. Para escoamento turbulento, os fatores de atrito podem ser calculados a partir da Eq. (2.44) (CHEN, 1979), conforme a Eq. (2.43).

$$Re_k = \frac{m_k d}{\mu_k A} \quad (2.42)$$

$Re_k \leq 2100$:

$$f_k = \frac{64}{Re_k} \quad (2.43a)$$

$Re_k > 2100$:

$$f_k = \frac{1}{f_{nk}^2} \quad (2.43b)$$

$$f_{nk} = -2 \log_{10} \left\{ \frac{e}{3,7065d} - \frac{5,0452}{Re_k} \log_{10} \left[\frac{(e/d)^{1,1098}}{2,8257} + \left(\frac{7,149}{Re_k} \right)^{0,8981} \right] \right\} \quad (2.44)$$

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Estudos Envolvendo Garantia de Escoamento

O termo *Flow Assurance* (Garantia de Escoamento) foi primeiramente usado pela Petrobras no início dos anos 1990 e, como o próprio nome diz, representa estratégias para garantir o escoamento em uma linha de produção de petróleo, ou seja, para que a produção seja mantida ininterruptamente. Apesar de o termo *flow assurance* ser relativamente novo, o bloqueio das linhas de produção devido à formação de hidratos, por exemplo, a qual é uma das principais preocupações da Garantia de Escoamento, foi identificada nos anos 1930 pelo trabalho pioneiro de HAMMERSCHMIDT (1934) (BAI e BAI, 2005).

A avaliação das propriedades do escoamento e a caracterização dos fluidos de produção para, por exemplo, prever as condições de estabilidade dos hidratos, caracterizam uma das questões associadas à Garantia de Escoamento. Análises estacionárias ou transientes do desempenho hidráulico e térmico do sistema de produção também se encontram no escopo da Garantia de Escoamento. Análises estacionárias, por exemplo, podem ser realizadas para determinar critérios de isolamento das linhas ou para dimensionar a *flowline* de acordo com determinada vazão de produção, o que foi feito em um estudo anterior por GUEDES *et al.* (2020). Análises transientes estão relacionadas a cenários de início, reinício, parada, redução ou aumento da produção (BAI e BAI, 2005). A manipulação de uma válvula para alterar as condições de produção, por exemplo, caracteriza um cenário transiente.

Algumas técnicas de Garantia de Escoamento, aplicadas para o gerenciamento térmico de linhas de produção (*e.g.*, isolamento, aquecimento elétrico *etc.*), são apresentadas por AJA e RAMASAMY (2016) e WANG *et al.* (2009). Já KINNARI *et al.* (2015) abordam a problemática referente à formação de hidratos, descrevendo estratégias adotadas pelos sistemas de produção de óleo e gás da Equinor (antiga Statoil).

A caracterização do fluido de produção representa uma etapa importante em estudos de *flow assurance*. Dependendo dos componentes presentes na mistura proveniente do reservatório e das frações molares dos mesmos, diferentes classificações podem ser aplicadas. WHITSON e BRULE (2000) apresentam fluidos de reservatório contendo hidrocarbonetos de metano a C_{7+} e os compostos não hidrocarbonetos CO_2 e N_2 . De acordo com a distribuição dos componentes na mistura, WHITSON e BRULE (2000) apresentam algumas classificações para os fluidos, dentre elas a de gás condensado, óleo volátil e *black oil*, com este último contendo a menor quantidade de metano. O formato do envelope de fases varia para cada tipo de mistura. Gases condensados, por exemplo, apresentam um comportamento anômalo descrito pelo fenômeno de condensação retrógrada. Esse comportamento é característico de misturas gasosas que são capazes formar uma fase líquida através de uma redução isotérmica da pressão ou por um aumento isobárico da temperatura.

Quando a composição do fluido é conhecida, conforme em WHITSON e BRULE (2000), cálculos do tipo composicional podem ser realizados. Neste tipo de abordagem, a partir das propriedades de cada componente (*i.e.*, propriedades críticas, fator acêntrico *etc.*), é possível realizar cálculos do tipo ELV (ver Apêndice B.8) para definir a fração vaporizada da mistura e a composição das fases líquida e vapor formadas. Cálculos composicionais utilizando a abordagem ϕ_i/ϕ_i , através de um procedimento de *flash* típico, foram realizados em um estudo anterior (GUEDES *et al.*, 2020).

Caso a composição do fluido não seja conhecida e sua caracterização seja feita com relação a propriedades como densidade (do óleo - d_o , gás - d_v e água - d_w), fator volumétrico de formação (do óleo- B_o , gás- B_v e água- B_w), razão gás-óleo (RGO) e razão gás-líquido (RGL), os cálculos realizados são do tipo *black oil*. Nesta abordagem, correlações empíricas devem ser adotadas para calcular as propriedades ao longo do escoamento (*e.g.*, LASATER (1958) para R_s , STANDING (1981) para B_o *etc.*), e a solubilidade do gás, no óleo (R_s) ou na água (R_{sW}), é a variável que determina a transferência de massa entre as fases vapor e líquida (BAI e BAI, 2005; BRILL e MUKHERJEE, 1999). Alguns trabalhos envolvendo os dois tipos de abordagens podem ser encontrados na literatura (COATS *et al.*, 1998; GAJDA, 2014; MESBAH *et al.*, 2012).

A RGO representa a quantidade de gás produzida em pés cúbicos padrão (do inglês, *Standard cubic feet, Scf*) em relação à quantidade de óleo produzida em barris em condições de tanque (do inglês, *Stock tank barrel, Stb*). A unidade *Stb* representa a quantidade de barris de óleo nas Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP, do inglês, *Standard Conditions of Temperature and Pressure, SCTP*). A RGO é um parâmetro importante na determinação dos tipos de fluidos

Tabela 3.1: Tipos e características de fluidos de reservatório (de acordo com RIAZI (2005)).

Tipo de Fluido de Reservatório	RGO [Scf/Stb]	RGO [Sm ³ /Sm ³]	CH ₄ [%mol]	C ₆₊ [%mol]	°API
<i>Black Oil</i>	<1000	<178	≤50	≥30	<40
Óleo Volátil	1000-3000	178-534	50-70	10-30	40-50
Gás Condensado	3000-50000	534-8905	70-85	3-10	≥45
Gás Úmido	≥50000	≥8905	≥75	<3	>50
Gás Seco	≥100000	≥17811	≥90	<1	Sem Líquido

de reservatório, conforme apresentado na Tabela 3.1 (RIAZI, 2005).

Com relação à densidade, para sistemas líquidos esta propriedade adimensional é definida como a razão entre as massas específicas do líquido e da água. Para frações de petróleo e óleo cru, ambas as massas específicas são expressas em SC (*Standard Conditions*), conforme Eq. 3.1. Outra unidade para densidade de hidrocarbonetos líquidos é definida pelo *American Petroleum Institute (API)* e é chamada de °API, conforme Eq. 3.2. Para gases, a densidade é definida como a razão entre as massas específicas do gás e do ar em condições padrão, o que é equivalente a razão entre as massas molares, conforme Eq. 3.3 (RIAZI, 2005).

$$d_o = \frac{\rho_o(T_{SC}, P_{SC})}{\rho_w(T_{SC}, P_{SC})} \quad (3.1)$$

$$API = \frac{141,5}{d_o} - 131,5 \quad (3.2)$$

$$d_v = \frac{M_v}{M_{ar}} \quad (3.3)$$

3.1.1 Avaliação do Desempenho de Reservatórios

Para simular o escoamento do fluido a partir do reservatório para a coluna de produção é necessário um modelo que relacione a vazão de líquido ou gás produzido com a queda de pressão. A relação funcional entre a vazão de produção do reservatório e a pressão de fundo do poço (P_{wb}) é definida como *IPR (Inflow Performance Relationship)* (BRILL e MUKHERJEE, 1999).

Para escoamento monofásico de líquido, quando $P_{wb} > P_{br}$, pode ser estabelecido um *IPR* linear através da Lei de Darcy, na qual a vazão de líquido nas condições de superfície, $q_{L,SC}$, é calculada pela Eq. (3.4).

$$q_{L,SC} = IP(P_r - P_{wb}) = IP(\Delta P) \quad (3.4)$$

em que IP representa o Índice de Produtividade, P_r a pressão estática do

reservatório, P_{br} a pressão de ponto de bolha na temperatura do reservatório e ΔP é conhecido como *drawdown*.

O índice de produtividade é normalmente utilizado para medir a capacidade de produção de um poço, sendo calculado em função de características da formação (*e.g.*, permeabilidade efetiva, k_o , e área de drenagem do reservatório, em que r_e é o raio de drenagem e r_w o raio do poço) e do óleo (*e.g.*, fator volumétrico de formação, B_o , e viscosidade, μ_o) conforme a Eq. (3.5) (BRILL e MUKHERJEE, 1999).

$$IP = \frac{7,08 \times 10^{-3} k_o h_{form}}{\mu_o B_o \left[\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - 0,75 + S_t + Dq_o \right]} \quad (3.5)$$

em que IP é calculado em unidades de ‘Stb/d/psi’, Dq_o é definido como pseudo *skin* causada pela turbulência, S_t é definido como *skin* e h_{form} é a espessura da formação. Valores típicos dos parâmetros e variáveis apresentados na Eq. (3.5) podem ser encontrados em BRILL e MUKHERJEE (1999).

A medição do índice de produtividade é feita quando um teste de poço é realizado e monitorar seu valor se torna importante para identificar problemas na produção devido a, por exemplo, operações de injeção ou problemas mecânicos. Caso o valor medido do índice de produção apresente um declínio inesperado com relação ao valor medido em um teste de poço anterior, isso se torna um indicativo de problemas que devem ser investigados (AHMED, 2001).

Rearranjando a Eq.(3.4) é possível obter a relação dada pela Eq. (3.6), a qual representa o gráfico P_{wb} vs $q_{L,SC}$, indicado por uma linha reta com inclinação igual a $(-1/IP)$ e coeficiente linear igual a P_r (*c.f.* Figura 3.1). Essa representação gráfica da relação entre a vazão e a pressão de fundo de poço é definida como IPR . Algumas características importantes podem ser observadas por essa linha reta definida pelo IPR linear, como por exemplo (AHMED, 2001):

- Quando a pressão de fundo de poço se iguala a pressão de reservatório, a vazão se torna zero devido a ausência da força motriz para o poço produzir definida como *drawdown*;
- A vazão máxima, $q_{L,max,SC}$ ocorre quando a pressão de fundo de poço se iguala a zero. Essa vazão máxima é definida como *AOF* (*Absolute Open Flow*) e, apesar de não ser uma condição de produção que exista na prática, se torna uma definição útil nas aplicações da indústria petrolífera.

$$P_{wb} = P_r - \left(\frac{1}{IP} \right) q_{L,SC} \quad (3.6)$$

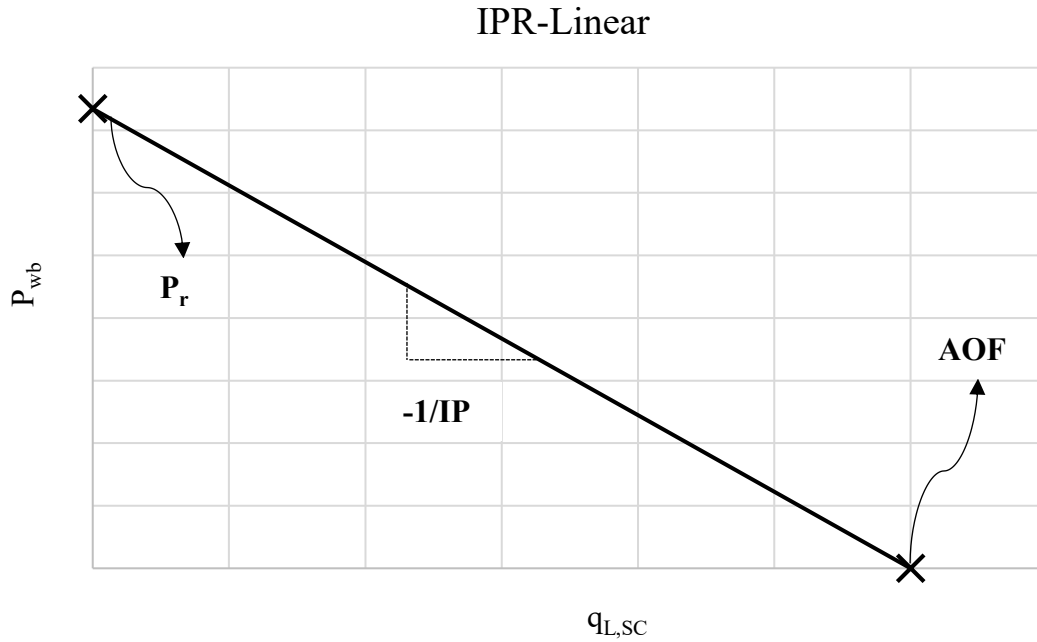


Figura 3.1: *Inflow Performance Relationship* (de acordo com AHMED (2001)).

IPR de Vogel: Reservatório de Óleo Saturado

Quando $P_{wb} < P_{br}$, a Lei de Darcy não é aplicável e ambos os escoamentos monofásico e bifásico podem ocorrer no reservatório. Para o caso de escoamento bifásico (reservatório de óleo saturado, $P_r < P_{br}$) existe, portanto, um *IPR* não linear estabelecido por VOGEL (1968) (Eq. (3.7)). Esta não linearidade é devido à geração de bolhas para pressões abaixo da pressão de saturação do óleo (P_{br}), as quais escoam simultaneamente com o óleo, diminuindo a permeabilidade relativa do mesmo (NETO, 2013).

$$\frac{q_{L,SC}}{q_{L,max,SC}} = 1 - 0,2 \left(\frac{P_{wb}}{P_r} \right) - 0,8 \left(\frac{P_{wb}}{P_r} \right)^2 \quad (3.7)$$

IPR Composto: Reservatório de Óleo Subsaturado

Para o caso de escoamento monofásico (reservatório de óleo subsaturado, $P_r > P_{br}$), é caracterizado um reservatório composto. Para lidar com esta situação, NEELY (1967) desenvolveu um *IPR* composto o qual foi demonstrado por BROWN (1984). Este *IPR* composto usa a Lei de Darcy quando $P_{wb} > P_{br}$ e o *IPR* de VOGEL (1968) quando $P_{wb} < P_{br}$. A relação que fornece a máxima produção de líquido é dada pela Eq. (3.8).

$$q_{L,max,SC} = IP \left(P_r - P_{br} + \frac{P_{br}}{1,8} \right) \quad (3.8)$$

As relações para determinar a vazão de produção de líquido para diferentes valores de P_{wb} é fornecida pela Eq. (3.9).

$P_{wb} > P_{br}$:

$$q_{L,SC} = IP(P_r - P_{wb}) \quad (3.9a)$$

$P_{wb} < P_{br}$:

$$q_{L,SC} = q_{Lb,SC} + (q_{L,max,SC} - q_{Lb,SC}) \times \left[1 - 0,2 \left(\frac{P_{wb}}{P_r} \right) - 0,8 \left(\frac{P_{wb}}{P_r} \right)^2 \right] \quad (3.9b)$$

$P_{wb} = P_{br}$:

$$q_{Lb,SC} = IP(P_r - P_{br}) \quad (3.9c)$$

O valor apropriado do Índice de Produtividade (IP) a ser usado depende de P_{wb}

$P_r > P_{wb} > P_{br}$:

$$IP = \frac{q_{L,SC}}{P_r - P_{wb}} \quad (3.10a)$$

$P_r > P_{br} > P_{wb}$:

$$IP = \frac{q_{L,SC}}{P_r - P_{br} + \frac{P_{br}}{1,8}} \times \left[1 - 0,2 \left(\frac{P_{wb}}{P_{br}} \right) - 0,8 \left(\frac{P_{wb}}{P_{br}} \right)^2 \right] \quad (3.10b)$$

Após calcular a vazão de líquido, $q_{L,SC}$, através das relações apresentadas até o momento, as vazões de óleo e de água podem ser calculadas a partir do BSW (*Basic Sediments and Water*), conforme as Eqs. (3.11) e (3.12). O Parâmetro BSW mede o percentual de água em relação ao volume total de líquidos produzidos (água+óleo).

$$q_{o,SC} = q_{L,SC}(1 - BSW) \quad (3.11)$$

$$q_{w,SC} = q_{L,SC}BSW \quad (3.12)$$

Com relação à vazão de gás, primeiramente é calculada a vazão de gás total proveniente do reservatório, incluindo o gás livre e o gás dissolvido no óleo. A vazão de gás da formação é calculada através da RGO pela Eq. (3.13). A vazão de gás

livre, descontando o gás dissolvido no óleo através da razão de solubilidade do gás no óleo (R_s), é fornecida pela Eq.(3.14).

$$q_{vf,SC} = q_{o,SC}RGO \quad (3.13)$$

$$q_{v,SC} = q_{vf,SC} - R_s q_{o,SC} \quad (3.14)$$

A partir das vazões volumétricas calculadas em condições padrão é possível então calcular a vazão mássica total. Algumas relações para este cálculo são fornecidas em SCHLUMBERGER (2017b). Considerando que sejam conhecidos os valores de BSW , RGO e da vazão volumétrica de líquido em condições padrão, $q_{L,SC}$, a vazão mássica total é calculada pela Eq.(3.15). As vazões mássicas individuais das fases podem ser calculadas pelas relações fornecidas pelas Eqs. (3.16), (3.17), (3.18), (3.18), (3.19), (3.20).

$$\begin{aligned} W_T &= q_{L,SC} [BSW \rho_{w,SC} + (1 - BSW) \rho_{o,SC} + RGO(1 - BSW) \rho_{v,SC}] \\ &= W_o + W_{vd} + W_v + W_w \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$W_o = q_{L,SC}(1 - BSW) \rho_{o,SC} \quad (3.16)$$

$$W_{vd} = q_{L,SC} R_s (1 - BSW) \rho_{v,SC} \quad (3.17)$$

$$W_v = q_{L,SC} RGO(1 - BSW) \rho_{v,SC} - q_{L,SC} R_s (1 - BSW) \rho_{v,SC} \quad (3.18)$$

$$W_{oT} = W_o + W_{vd} \quad (3.19)$$

$$W_w = q_{L,SC} BSW \rho_{w,SC} \quad (3.20)$$

em que W_o é a vazão mássica de óleo, W_{vd} é a vazão de gás dissolvido no óleo, W_v é a vazão de gás livre, W_{oT} é a vazão de óleo total e W_w é a vazão de água.

3.1.2 Importância da Modelagem do Escoamento em Estudos de Garantia de Escoamento

A modelagem do escoamento multifásico também caracteriza uma etapa importante em estudos de *flow assurance*, juntamente com a caracterização dos fluidos de produção. Um simulador dinâmico para escoamento multifásico muito utilizado

em estudos de Garantia de Escoamento é o OLGA[®] (SCHLUMBERGER, 2017a). De acordo com DUUS (2013), este é o *software* de simulação líder no campo do escoamento multifásico referente ao transporte em linhas de produção. A partir deste *software*, é possível caracterizar o comportamento do escoamento, fornecendo importantes análises sobre todo o sistema de produção, desde o reservatório até as unidades de processamento, de modo a gerar estratégias que maximizem a produção.

Uma das aplicações do OLGA[®] é o gerenciamento de sólidos como hidratos. Uma curva de equilíbrio de hidratos referente a determinado fluido de produção, previamente determinada, deve ser fornecida e, a partir de então, o *software* é capaz de calcular a variável $DTHYD$, a qual caracteriza a distância do sistema com relação à zona de formação de hidratos. Esta variável é calculada da mesma forma que o ΔT_{sub} apresentado na Eq. (2.12).

Além de sua aplicação na indústria, o OLGA[®] tem sido utilizado para fins acadêmicos de modo a comparar modelos propostos ou apenas definir estratégias de Garantia de Escoamento. NEMOTO e BALINO (2010) definiu um estudo de caso, com uma geometria composta pelo sistema *flowline-riser* terminando em um separador no *topside*, modelando o sistema no *software* OLGA[®]. Foram abordadas estratégias de gerenciamento referente a análises estacionárias e transientes, incluindo estratégias de isolamento de linhas, avaliação do comportamento do escoamento frente a variações na abertura da válvula no *topsides* e análises da variável $DTHYD$ referente à formação de hidratos. DUUS (2013) desenvolveu uma modelagem simples baseada em princípios básicos e comparou os resultados com aqueles obtidos pelo OLGA[®]. A modelagem proposta envolve conceitos sobre o escoamento a partir de reservatórios (*i.e.*, lei de Darcy), relações de escoamento ao longo de tubulações e também através de válvulas. JAHANSHAHI (2013) desenvolveu um modelo dinâmico simplificado para o sistema *flowline-riser*, aplicado para controle de golfadas severas. A pressão no topo do *riser* e na entrada da *flowline* foram calculadas através da modelagem proposta para diferentes aberturas da válvula no *topsides*, fazendo a comparação dos resultados com aqueles obtidos pelo OLGA[®].

BENDIKSEN *et al.* (1991) apresentaram as equações básicas adotadas pelo OLGA[®] na modelagem do escoamento multifásico. As equações são obtidas a partir de um modelo de dois fluidos estendido, o qual utiliza três equações da continuidade, as quais são aplicadas para a fase vapor, para a fase líquida (*bulk*) e para as gotículas de líquido, duas equações da quantidade de movimento, sendo uma equação combinada para a fase vapor e possíveis gotículas de líquido e outra para o filme de líquido nas paredes internas da tubulação, e uma equação de conservação de energia aplicada à mistura. Portanto, ao todo, a modelagem é baseada em seis equações de conservação. Esta abordagem se diferencia do modelo de dois fluidos

apresentado por ISHII e HIBIKI (2011) pela inclusão de uma equação referente às gotículas de líquido. BENDIKSEN *et al.* (1991) mostraram que ignorar o campo referente às gotículas de líquido em um escoamento vertical anular pode superestimar a pressão em alguns casos. A modelagem apresentada por ISHII e HIBIKI (2011) também apresenta seis equações de conservação. No entanto, essas equações são aplicadas apenas para a fase vapor e líquida, sendo duas equações da continuidade, duas da quantidade de movimento e duas equações de energia.

TEIXEIRA *et al.* (2015) apresentou a modelagem unidimensional do escoamento bifásico em tubulações, comparando os modelos *Drift-Flux* e *Two-Fluid*, e considerando a possibilidade da ocorrência dos padrões de escoamento de bolhas, *slug*, anular, nevoeiro e estratificado. As descontinuidades existentes nas transições entre os padrões de escoamento foram tratadas através de funções de regularização. O modelo *Drift-Flux* representou melhor o estudo de caso apresentado, de acordo com os dados de entrada disponíveis para o modelo, quando comparado com o modelo *Two-Fluid*, tornando o modelo *Drift-Flux* uma opção mais atraente também devido ao seu fácil equacionamento. O modelo *Two-Fluid* é mais detalhado e, portanto, necessita que sejam fornecidos mais dados de entrada para que o modelo represente de forma adequada o caso a ser avaliado.

O tipo de modelagem apresentada por TEIXEIRA *et al.* (2015) e TEIXEIRA *et al.* (2017) é caracterizada por um sistema de equações algébrico-diferenciais (*Differential-Algebraic Equations - DAE*). A solução dinâmica dos modelos de dois fluidos e *Drift-Flux* foi realizada através do *transverse method of lines*, onde as derivadas foram discretizadas no tempo pelo método *two point backward* (GILAT e SUBRAMANIAM, 2014) e a integração das derivadas espaciais e solução do sistema *DAE* foi realizada pelo *solver* DASSLC (SECCHI, 2012). A seleção do passo de integração foi feita conforme GILAT e SUBRAMANIAM (2014).

O trabalho recente de GÓES *et al.* (2023) utilizou o *software* OLGA[®] para comparar os resultados obtidos através da modelagem multifásica utilizando o *DFM*, considerando uma linha de produção hipotética. Foram comparados perfis de temperatura e pressão ao longo da linha de produção, assim como propriedades como massa específica e viscosidade das fases. O fluido considerado é um típico óleo volátil, como apresentado em WHITSON e BRULE (2000). Os resultados obtidos pela modelagem proposta apresentaram uma boa concordância com os fornecidos pelo *software* OLGA[®].

De modo a caracterizar as fases escoando, para uma dada composição global do fluido a uma dada condição de temperatura e pressão ao longo da linha de produção, cálculos típicos de *flash* são realizados para determinar as composições das fases líquida e vapor. Esses cálculos estão apresentados nos Apêndices B.9 e B.10.

3.2 Termodinâmica da Formação de Hidratos

3.2.1 Métodos Pioneiros para Predição das Condições de Formação de Hidratos

Com relação à problemática envolvendo os hidratos, a primeira questão a ser avaliada é a condição de equilíbrio na qual se dá a formação destes sólidos. Como explicado na Seção 2.2.1, existem dois métodos que são comumente aplicados para estimar as condições de formação dos hidratos, sendo estes o método da densidade do gás e o método do fator **K**. WILCOX *et al.* (1941) determinaram as curvas de equilíbrio para três gases, os quais foram nomeados *B*, *C* e *D*, com diferentes densidades ($d_{v,B} = 0,6685$, $d_{v,C} = 0,598$, $d_{v,D} = 0,6469$), contendo N_2 e CO_2 , construindo um gráfico de densidade do gás que serviu como base para estudos posteriores. KATZ (1945) desenvolveu um gráfico de densidade do gás para $0,6 < d_v < 1$, considerando gases contendo desde metano até C_{5+} . Além dos gráficos de densidade do gás, WILCOX *et al.* (1941) também incluíram, em seus estudos, uma discussão sobre o equilíbrio vapor/sólido e, a partir de então, CARSON e KATZ (1942) desenvolveram o método do fator **K**.

CARSON e KATZ (1942) apresentaram gráficos $K_{vs,i}$ em função de T para os componentes puros metano, etano, propano e isobutano. SLOAN e KOH (2008) converteram estes gráficos em correlações empíricas para o cálculo da constante $K_{vs,i}$ em termos de T e P , para os componentes metano, etano e propano. Para o isobutano, SLOAN e KOH (2008) utilizaram o gráfico apresentado por WU *et al.* (1976). Para o n-butano e para os compostos não-hidrocarbonetos (*i.e.*, CO_2 , H_2S e N_2), SLOAN e KOH (2008) desenvolveram correlações baseadas nos trabalhos de POETTMAN (1984), UNRUH e KATZ, NOAKER e KATZ (1954) e JHAVERI e ROBINSON (1965), respectivamente. Os gráficos de $K_{vs,i}$ para os componentes que não sejam o metano foram obtidos através de dados experimentais de misturas binárias contendo o metano. Sendo assim, conhecendo a constante K_{vs,CH_4} e a fração molar dos dois componentes, a constante $K_{vs,i \neq CH_4}$ pode ser determinada pela Eq. (2.8) (ou Eq. (2.9)). A relação resultante de $K_{vs,i}$ em função de T e P é dada pela Eq. (3.21), com as constantes de A a S (ver Apêndice F.1) fornecidas por SLOAN e KOH (2008) de acordo com as unidades de pressão, em *psia*, e temperatura, em $^{\circ}F$.

$$\ln K_{vs,i} = A + BT + CP + \frac{D}{T} + \frac{E}{P} + FTP + GT^2 + HP^2 + \frac{IP}{T} + J \ln \left(\frac{P}{T} \right) + \frac{K}{P^2} + \frac{LT}{P} + \frac{MT^2}{P} + \frac{NP}{T^2} + \frac{OT}{P^3} + QT^3 + \frac{RP^3}{T^2} + ST^4 \quad (3.21)$$

Conforme apresentado na Tabela 2.1, os hidratos são classificados de acordo com três tipos de estruturas cristalinas. Os primeiros trabalhos reportando a identificação de estruturas do tipo I e II foram apresentados por STACKELBERG (1949), CLAUSSEN (1951a), STACKELBERG e MULLER (1951) e CLAUSSEN (1951b). Já a estrutura do tipo H foi primeiramente descrita por RIPMEESTER *et al.* (1987). Sendo assim, o método do fator \mathbf{K} desenvolvido por CARSON e KATZ (1942) precedeu o conhecimento sobre a estrutura cristalina dos hidratos e, portanto, não é capaz de prever o valor da constante $K_{vs,i}$ para diferentes tipos de estrutura.

3.2.2 Origem dos Métodos Baseados na Termodinâmica Estatística

Os métodos apresentados na Seção 3.2.1 são baseados em uma metodologia de fácil aplicação, a partir da qual é possível definir as condições de equilíbrio para a formação dos hidratos. No entanto, a partir de estudos de cristalografia que comprovaram a formação de diferentes estruturas cristalinas para diferentes tipos de composições dos gases, surgiu a necessidade do desenvolvimento de novas metodologias que levem em consideração essa característica estrutural dos hidratos. Neste contexto, a partir das definições de equilíbrio termodinâmico, DER WAALS e PLATTEEUW (1959) desenvolveram o primeiro modelo capaz de descrever as condições de estabilidade dos hidratos considerando as diferentes estruturas cristalinas.

DER WAALS e PLATTEEUW (1959) adotaram algumas hipóteses no desenvolvimento da modelagem proposta, sendo algumas delas: *i*) a validade da termodinâmica clássica; *ii*) a existência de apenas uma molécula hóspede por cavidade, sendo localizada em seu interior; *iii*) a não existência de interação da molécula hóspede com cavidades adjacentes; *iv*) a hipótese da molécula hóspede não distorcer a estrutura hospedeira e, portanto, a energia livre da estrutura formada pela água ser independente da forma de ocupação (MANN, 1988).

No Apêndice B.7, o potencial químico de determinado componente j em uma mistura foi definido como $\hat{\mu}_j$ e, para componente puro, μ_j . Nesta seção é adotada a nomenclatura μ_j^F para caracterizar o potencial químico do componente j na fase F , e μ_j^{pF} caso a fase F seja constituída apenas pelo componente j . Sendo assim, múltiplas fases estão em equilíbrio quando o potencial químico de determinada espécie j é o mesmo em todas as π fases, ou seja, $\mu_j^\beta = \mu_j^\omega = \dots = \mu_j^\pi$ (Eq. (B.63)). Para um sistema sujeito à formação de hidratos de gás, as fases coexistentes são: (*i*) a fase sólida hidrato ($\pi = H$), (*ii*) a fase vapor, cuja composição deve ser conhecida para uma base livre de água, (*iii*) a fase sólida gelo (abaixo de 273,15 K, $\pi = \alpha$) ou a

fase líquida rica em água (acima de 273,15 K, $\pi = L_W$).

Para fins de simplificação, nesta seção, a fase aquosa é representada apenas por L ao invés da nomenclatura L_W apresentada na Figura 2.3. Quando a espécie em questão é a água ($j = W$), o equilíbrio ocorre quando seu potencial químico na fase hidrato (μ_W^H) se iguala àquele das outras fases coexistentes nas quais a água esteja presente (μ_W^L ou μ_W^α). Portanto, caso gelo esteja presente, a igualdade de potenciais é dada pela Eq. (3.22). Caso água em seu estado líquido esteja presente, a igualdade de potenciais é dada pela Eq. (3.23).

$$\mu_W^H = \mu_W^\alpha \quad (3.22)$$

$$\mu_W^H = \mu_W^L \quad (3.23)$$

A partir das definições termodinâmicas de potencial químico para determinada solução, o potencial químico da água na fase líquida rica em água é calculado pela Eq. (3.24) (ver Eq. (B.59)), em que μ_W^{pL} é o potencial químico da água pura e \hat{a}_W^L é a atividade da água na fase L , calculada pela Eq. (3.25) (ver Eq. (B.70)). O coeficiente de atividade para a água pode ser admitido igual a 1, exceto quando um inibidor ou gás altamente solúvel está presente (BAKKER, 1998). Para substâncias como hidrocarbonetos, N_2 e H_2S , a solubilidade na água é muito pequena e pode ser desprezada. Já para CO_2 isso não ocorre e a solubilidade deste componente deve então ser calculada (MUNCK *et al.*, 1988). Geralmente é admitido que $x_W \approx 1$ (DAUBERT e DANNER, 1997), o que resulta em $\mu_W^L = \mu_W^{pL}$, exceto quando o CO_2 está presente ($x_W = 1 - x_{CO_2}$).

$$\mu_W^L = \mu_W^{pL} + RT \ln \hat{a}_W^L \quad (3.24)$$

$$\hat{a}_W^L = \gamma_W x_W \quad (3.25)$$

A partir dos conceitos de equilíbrio termodinâmico e da definição de potencial químico, DER WAALS e PLATTEEUW (1959) obtiveram uma expressão capaz de calcular o potencial químico da água na fase hidrato. A diferença de potenciais químicos, dependendo se gelo ou água líquida estão presentes, é definida de acordo com as relações dadas na Eq. (3.26), a qual foi baseada na sequência a seguir:

água pura (α ou L) \rightarrow estrutura de hidrato vazia (β) \rightarrow estrutura de hidrato preenchida (H)

$$\mu_W^H - \mu_W^\alpha = (\mu_W^H - \mu_W^\beta) + (\mu_W^\beta - \mu_W^\alpha) \quad (3.26a)$$

$$\mu_W^H - \mu_W^L = (\mu_W^H - \mu_W^\beta) + (\mu_W^\beta - \mu_W^L) \quad (3.26b)$$

O potencial químico μ_β é referente a um estado β puramente hipotético, o qual representa um hidrato não preenchido pelo gás formador, ou seja, composto apenas pela estrutura cristalina formada pelas moléculas de água. A consideração de um estado β de transição entre as fases L (ou α) e H é feita apenas para facilitar os cálculos de potencial químico. Ao introduzir o potencial químico da água na fase β , e ao considerar que no equilíbrio a igualdade de potenciais químicos é dada por $\mu_W^H = \mu_W^L$ (ou $\mu_W^H = \mu_W^\alpha$), o equilíbrio pode ser representado pela relação dada pela Eq. (3.27), em que $\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H$, $\Delta\mu_W^L = \mu_W^\beta - \mu_W^L$, $\Delta\mu_W^{pL} = \mu_W^\beta - \mu_W^{pL}$ e $\Delta\mu_W^\alpha = \mu_W^\beta - \mu_W^\alpha$.

$$\Delta\mu_W^H = \Delta\mu_W^L = \Delta\mu_W^{pL} - RT \ln \hat{a}_W^L \quad (3.27a)$$

$$\Delta\mu_W^H = \Delta\mu_W^\alpha \quad (3.27b)$$

De acordo com GUO *et al.* (2016), o critério de equilíbrio referente à igualdade de potenciais químicos é aplicado pelo *software* PVTsim[®] (CALSEP, 2017), a partir do qual é possível calcular as curvas de equilíbrio de hidratos. O modelo aplicado por este *software* é estabelecido a partir da teoria de potencial químico apresentado em DER WAALS e PLATTEEUW (1959), MUNCK *et al.* (1988) e ERICKSON (1983).

Nas curvas de coexistência de H (hidrato), V (vapor), componente líquido formador do hidrato (L_{HC}), gelo (α) e solução aquosa (L_W) (ver Figura 2.3), as fases estão em equilíbrio e existe a igualdade de potenciais químicos, ou seja, $\mu_W^H = \mu_W^L$ (ou $\mu_W^H = \mu_W^\alpha$). Para pontos à esquerda desta curva, $\mu_W^H < \mu_W^L$ (ou $\mu_W^H < \mu_W^\alpha$), e à direita, $\mu_W^H > \mu_W^L$ (ou $\mu_W^H > \mu_W^\alpha$), sendo formado sempre o estado mais estável, ou seja, aquele que apresenta o menor potencial químico. Portanto, à esquerda da curva, as condições são favoráveis ao hidrato e, à direita da curva, a água permanece no seu estado puro na forma líquida ou gelo. Estas regiões de estabilidade/instabilidade podem ser visualizadas na Figura 2.5(b).

O modelo recomendado pelo *software* Multiflash[®], citado na Seção 2.2.1, utiliza o modelo proposto por DER WAALS e PLATTEEUW (1959) para a fase hidrato e para as outras fases fluidas usa a EdE CPA (Cubic-Plus-Association) (INFOCHEM/KBC, 2017), a qual foi proposta por KONTOGEOGRIS *et al.* (1996, 1999). Esta equação de estado combina a clássica EdE de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) com um termo de associação avançado. O modelo CPA se reduz a equação de SRK na ausência de compostos com ligação de hidrogênio (*e.g.*, água, álcoois, ácidos, etc.) (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

O estudo de ANTUNES *et al.* (2018) faz uma comparação entre três *softwares*, dentre eles o Multiflash[®] e o CSMGEM, e uma rotina de predição da condição de equilíbrio de hidratos baseada na teoria de DER WAALS e PLATTEEUW (1959) e

na EdE de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976a). Vale ressaltar que todos os métodos de cálculo utilizam o modelo de DER WAALS e PLATTEEUW (1959) para a fase hidrato, utilizando diferentes EdEs para as outras fases fluidas. No caso do CSMGEM é utilizada a EdE de SRK (SOAVE, 1972). No geral, os quatro métodos testados apresentaram acurácia razoável, com os *softwares* CSMGEM e Multiflash® apresentando os melhores resultados.

Cálculo da Diferença de Potencial Químico entre a Água em um Estado Hipotético β e na Fase Hidrato: $\Delta\mu_W^H$

O processo de ‘clatração’, no qual os hidratos são formados a partir de compostos gasosos, pode ser tratado de modo similar à adsorção de um gás em um sólido. Sendo assim, DER WAALS e PLATTEEUW (1959) aplicaram a teoria de adsorção de Langmuir e, baseados na termodinâmica estatística, forneceram uma relação (Eq. (3.28)) capaz de calcular o primeiro termo do lado direito da Eq. (3.26), considerado que o gás seja composto apenas por um componente (CARROLL, 2009; PEDERSEN *et al.*, 1989).

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = -RT \sum_i \nu_i \ln(1 - Y_i) \quad (3.28)$$

Na Eq. (3.28), i representa o tipo de cavidade de determinada estrutura, podendo ser cavidades pequenas (**P**) e grandes (**G**) para estruturas do tipo I, II e H, além de cavidades médias (**M**) apenas para a estrutura do tipo H (ver Tabela 2.1). Portanto, $i = \mathbf{P}, \mathbf{M}_H, \mathbf{G}_I, \mathbf{G}_{II}$ ou \mathbf{G}_H , representando, respectivamente, as estruturas $\mathbf{5}^{12}$, $\mathbf{4}^3\mathbf{5}^6\mathbf{6}^3$, $\mathbf{5}^{12}$, $\mathbf{5}^{12}\mathbf{6}^4$ e $\mathbf{5}^{12}\mathbf{6}^8$, as quais são nomeadas de acordo com a nomenclatura de JEFFREY (1984). Ainda na Eq. (3.28), ν_i representa o número de cavidades do tipo i por molécula de água na estrutura do hidrato. De acordo com a Tabela 2.1, ν_i pode ser definido da seguinte forma:

- Estrutura I: $\nu_{P_I} = 1/23$, $\nu_{G_I} = 3/23$
- Estrutura II: $\nu_{P_{II}} = 2/17$, $\nu_{G_{II}} = 1/17$
- Estrutura H: $\nu_{P_H} = 3/34$, $\nu_{M_H} = 1/17$, $\nu_{G_H} = 1/34$

A probabilidade Y_i de uma cavidade do tipo i estar ocupada pela molécula hóspede (ou a fração Y_i de cavidades ocupada pela molécula hóspede) é dada pela relação fornecida na Eq. (3.29), em que C_i é uma constante de adsorção que depende do tipo de cavidade ocupada e do tipo de molécula que a ocupa, além de ser função da temperatura. Na Eq. (3.29), P é a menor pressão na qual o hidrato é estável, que, em termos da ocupação das cavidades, é a requerida para reduzir o potencial químico das moléculas de água no hidrato para o seu valor em água pura. Considerando que

o gás formador seja composto apenas por etano, por exemplo, a estrutura formada será do tipo I com ocupação apenas das cavidades grandes (ver Tabela 2.3). Sendo assim, o valor de C_i para as cavidades pequenas é igual a zero (CARROLL, 2009; TSE e DAVIDSON, 1982).

$$Y_i = \frac{C_i P}{1 + C_i P} \quad (3.29)$$

Baseado no método estatístico proposto por DER WAALS e PLATTEEUW (1959), PARRISH e PRAUSNITZ (1972) desenvolveram o primeiro modelo termodinâmico capaz de calcular as condições de formação dos hidratos para misturas de gases formadores. Neste caso, a diferença de potenciais químicos é fornecida pela Eq. (3.30), em que K representa as moléculas apresentadas na Tabela 2.2 e, portanto, $K = \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}, i\text{-C}_4\text{H}_{10}, \text{CO}_2, \text{N}_2$ ou H_2S . A probabilidade Y_{Ki} de encontrar uma molécula K ocupando uma cavidade do tipo i (ou a fração de cavidades do tipo i ocupadas por uma molécula K) é dada pela Eq. (3.31). Quando o gás não for considerado ideal, a pressão parcial do componente K , P_K , na Eq. (3.31), deve ser substituída pela fugacidade do componente K na fase vapor, f_K^V (adotada a mesma simplificação de nomenclatura do potencial químico). A substituição de P_K por f_K^V faz com que o modelo de PARRISH e PRAUSNITZ (1972) seja capaz de contabilizar as não-idealidades da fase vapor, permitindo que sua aplicação seja estendida para pressões mais elevadas (CARROLL, 2009).

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = -RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_K Y_{Ki} \right) \quad (3.30)$$

$$Y_{Ki} = \frac{C_{Ki} P_K}{1 + \sum_j C_{ji} P_j} \quad (3.31a)$$

$$P_K = y_K P \quad (3.31b)$$

A partir da relação dada pela Eq. (3.31) e fazendo $P_K = f_K^V$, o termo entre parêntesis do lado direito da Eq. (3.30) pode ser escrito conforme a Eq. (3.32) e, portanto, a Eq. (3.30) é equivalente à Eq. (3.33). Substituindo $\Delta\mu_W^H$ na Eq. (3.27) pela relação dada na Eq. (3.33), são obtidas as relações dadas pela Eq. (3.34).

$$1 - \sum_K Y_{Ki} = \frac{1}{1 + \sum_j C_{ji} f_j^V} \quad (3.32)$$

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^\beta - \mu_W^H = -RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 + \sum_K C_{Ki} f_K^V \right)^{-1} \quad (3.33)$$

$$\Delta\mu_W^{pL} = RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 + \sum_K C_{Ki} f_K^V \right) + RT \ln a_W^L \quad (3.34a)$$

$$\Delta\mu_W^\alpha = RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 + \sum_K C_{Ki} f_K^V \right) \quad (3.34b)$$

O modelo de DER WAALS e PLATTEEUW (1959) admite que a estrutura hospedeira por si só é instável, sendo estabilizada pela inclusão de um segundo componente, as espécies hóspedes. A contribuição da molécula hóspede para a estabilização do sistema é determinada a partir de uma função de partição ξ_{Ki} , a qual é definida por uma integral volumétrica. Esta integral é calculada pela exponencial do potencial total de interação entre a molécula hóspede e hospedeira, $\omega(r)$, conforme a Eq. (3.35). O formato irregular das cavidades dificulta ou até mesmo impossibilita o cálculo da integral dada pela Eq. (3.35). Portanto, geralmente é considerado que as cavidades sejam esféricas (*i.e.*, $V = 4\pi r^3/3$) e que o campo de forças que atua na molécula hospedeira é aproximadamente simétrico. Sendo assim, o potencial $\omega(r)$ pode ser considerado esfericamente simétrico. Como a constante de adsorção de Langmuir contabiliza as interações entre as moléculas hóspedes e hospedeiras do hidrato, ela pode ser definida em termos da função de partição ξ_{Ki} conforme a Eq. (3.36) (TSE e DAVIDSON, 1982).

$$\xi_{Ki} = \int_V \exp \left(-\frac{\omega(r)}{kT} \right) dV \quad (3.35)$$

$$C_{Ki} = \frac{\xi_{Ki}}{kT} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp \left(-\frac{\omega(r)}{kT} \right) r^2 dr \quad (3.36)$$

Quando o centro da molécula formadora de hidrato se afasta uma distância r do centro da cavidade na qual está contida, sua energia potencial é descrita pela função potencial $\omega(r)$. O raio livre da cavidade, R , pode ser obtido a partir do diâmetro livre fornecido na Tabela 2.1 e k representa a constante de Boltzman (BAKKER, 1998; SLOAN e KOH, 2008). A acurácia do cálculo das condições de equilíbrio para a formação de hidratos depende fortemente da escolha da função potencial $\omega(r)$. Como não há ligação química entre as moléculas de água constituintes da estrutura hospedeira e as moléculas hóspede, a interação entre elas se dá através de forças de van der Waals. O perfil da energia de interação intermolecular dessas forças é caracterizado por uma atração quando as moléculas se encontram bem afastadas e por uma repulsão quando se encontram mais próximas. A forma funcional mais simples de representar esse perfil de energia é através do potencial 12-6 de Lennard-Jones (L-J) dado pela Eq. (3.37), sendo proposto por LENNARD-JONES (1931), em que σ representa o parâmetro de colisão e ϵ o parâmetro de estabilização, ou seja, o potencial mínimo (TSE e DAVIDSON, 1982).

$$\omega(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.37)$$

O potencial de Lennard-Jones também pode ser apresentado conforme a Eq. (3.38), em que $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$ é a distância na qual o potencial se encontra em um valor mínimo ϵ (ROSSI, 1990). Segundo a teoria de Lennard-Jones-Devonshire (L-J-D) (LENNARD-JONES e DEVONSHIRE, 1937, 1938), outra forma de calcular a função potencial $\omega(r)$ é através do uso do potencial de Kihara, $\Gamma(r)$, dado pela Eq. (3.39), o qual descreve a interação entre a molécula de gás e uma molécula de água presente na parede da cavidade (PARRISH e PRAUSNITZ, 1972). Ao somar todas as interações gás-água na célula, é obtido o potencial da célula conforme a Eq. (3.40), em que z é o número de coordenação (ver Tabela 2.1), a é o raio do núcleo esférico e $\sigma + 2a$ é o diâmetro de colisão (DAUBERT e DANNER, 1997; ROSSI, 1990; SLOAN e KOH, 2008). Os parâmetros de Kihara (*i.e.*, $2a$, σ e ϵ/k), fornecidos por PARRISH e PRAUSNITZ (1972) e DAUBERT e DANNER (1997), são apresentados nos Apêndices G.1 e G.2, respectivamente. De acordo com MCKOY e SINANOGLU (1963), com a aplicação potencial 12-6 de Lennard-Jones para descrever os campos de força dentro das cavidades, o modelo de DER WAALS e PLATTEEUW (1959) apresenta resultados razoáveis para gases monoatômicos e moléculas aproximadamente esféricas (*e.g.*, CH_4). Já para moléculas não esféricas (*e.g.*, N_2 , CO_2 , C_2H_6), a utilização do potencial de interação de pares de Kihara se apresentou mais adequada.

$$\omega(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_{min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right] \quad (3.38)$$

$$\Gamma(r) = \infty, \quad r \leq 2a \quad (3.39a)$$

$$\Gamma(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-2a} \right)^6 \right], \quad r > 2a \quad (3.39b)$$

$$\omega(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R}\delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R}\delta^5 \right) \right] \quad (3.40a)$$

$$\delta^N = \frac{\left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right]}{N} \quad \text{para } N = 4, 5, 10, 11 \quad (3.40b)$$

As constantes de Langmuir também podem ser calculadas por uma relação empírica, com uma abordagem mais simplificada que a Eq. (3.36), sendo proposta por PARRISH e PRAUSNITZ (1972) e representada pela Eq. (3.41). Os parâmetros

A_{Ki} e B_{Ki} são obtidos através do ajuste de dados experimentais, sendo os valores recomendados por PARRISH e PRAUSNITZ (1972) e MUNCK *et al.* (1988) apresentados nos Apêndices G.4 e G.5, respectivamente. Os experimentos de MUNCK *et al.* (1988) foram realizados para uma faixa de pressão e de temperatura entre 0 – 50,7 MPa e 250 – 305 K. Para reduzir o esforço computacional, MUSSUMECI (1990) propôs que a constante de Langmuir fosse calculada pela Eq. (3.41), sempre que os valores de temperatura e pressão estivessem na faixa de validade para aplicação desta relação mais simplificada (250 – 305 K, 0 – 50,7 MPa). Para valores fora desta faixa, seria utilizada a relação mais complexa, dada pela Eq. (3.36).

$$C_{Ki} = \frac{A_{Ki}}{T} \exp\left(\frac{B_{Ki}}{T}\right) \quad (3.41)$$

Cálculo da Diferença de Potencial Químico entre a Água em um Estado Hipotético β e na Fase Gelo α ou na Fase Líquida Rica em Água L : $\Delta\mu_W^\alpha$ ou $\Delta\mu_W^L$

De modo a gerar uma relação que possa calcular a diferença de potenciais químicos da água entre as fases β e α (ou L), primeiramente é definido o conceito de propriedade parcial molar \bar{M}_j no Apêndice B.3. O conceito de energia livre de Gibbs parcial molar é utilizado para definir o potencial químico, a partir do qual é possível obter a equação de Gibbs-Duhem (ver Apêndice B.5). Considerando um mol de solução ($n = \sum_j n_j = 1$) e que o único componente presente seja a água ($j = W$), ao fazer a integração da Eq. (B.44) entre um estado de referência (T_0, P_0) e as condições de formação de hidrato (T, P), é obtida a Eq. (3.42).

Geralmente, a temperatura de referência é tomada como o ponto de fusão da água ($T_0 = 273,15$ K) e a pressão P_0 como a pressão de vapor na temperatura T_0 . Como P_0 é muito pequena quando comparada a P , a pressão de referência é tomada como zero absoluto ($P_0 = 0$) (HOLDER *et al.*, 1980; KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010; MUNCK *et al.*, 1988; PEDERSEN *et al.*, 1989). Já o trabalho de SEGTOVICH (2014) utiliza como condição de referência para os cálculos de equilíbrio termodinâmico da formação de hidrato o ponto triplo da água, condição definida em ATKINS (2010) pelos valores de $T_0 = 273,16$ K e $P_0 = 611$ Pa. Aplicando a Eq. (3.42) para as fases β e pL e dividindo por RT , ao subtrair a relação obtida para a fase hipotética e para a água pura no estado líquido, tem-se como resultado a Eq. (3.43).

$$\int_{\mu_W(T_0, P_0)}^{\mu_W(T, P)} d\mu_W = \int_{P_0}^P V dP - \int_{T_0}^T S dT \quad (3.42)$$

$$\int_{\frac{(\mu_W^\beta - \mu_W^{pL})}{RT}(T_0, P_0)}^{\frac{(\mu_W^\beta - \mu_W^{pL})}{RT}(T, P)} d\left(\frac{\mu_W^\beta - \mu_W^{pL}}{RT}\right) = \int_{P_0}^P \frac{(V_W^\beta - V_W^{pL})}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{(S_W^\beta - S_W^{pL})}{RT} dT \quad (3.43a)$$

$$\frac{(\mu_W^\beta - \mu_W^{pL})}{RT}(T, P) = \frac{(\mu_W^\beta - \mu_W^{pL})}{RT_0}(T_0, P_0) + \int_{P_0}^P \frac{(V_W^\beta - V_W^{pL})}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{(S_W^\beta - S_W^{pL})}{RT} dT \quad (3.43b)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^{pL}}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{pL,0}}{RT_0} + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{pL}}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta S_W^{pL}}{RT} dT \quad (3.43c)$$

Uma relação pode ser obtida para calcular a variação de entropia em função da variação de entalpia durante a transição entre as fases pL e β . Durante uma mudança de fase para uma substância pura ou para misturas de composição constante, a temperatura e pressão de um sistema permanecem constantes. Portanto, a partir da definição termodinâmica de diferencial de entalpia (*i.e.*, $dH = TdS + VdP$), é obtida a Eq. (3.44) (RIAZI, 2005). No trabalho de MUNCK *et al.* (1988), a variação de entalpia entre o estado hipotético β e água líquida pura pL é dependente da temperatura e calculada a P_0 , podendo ser expressa de acordo com a Eq.(3.45), em que $\Delta H_W^{pL,0}$ é a diferença de entalpia entre as fases β e pL a T_0 e ΔCp_W^{pL} é a diferença de capacidade calorífica entre as fases β e pL . O termo ΔCp_W^{pL} é o responsável por levar em conta as variações de temperatura, representando uma correção em relação à $\Delta H_W^{pL,0}$. O valor de ΔCp_W^{pL} pode ser calculado conforme a Eq. (3.46), em que $\Delta Cp_W^{pL,0}$ é calculado a T_0 e b é o coeficiente da correção da temperatura (HOLDER *et al.*, 1980; KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

$$\Delta S_W^{pL} = \frac{\Delta H_W^{pL}}{T} \quad (3.44)$$

$$\Delta H_W^{pL} = \Delta H_W^{pL,0} + \int_{T_0}^T \Delta Cp_W^{pL} dT \quad (3.45)$$

$$\Delta Cp_W^{pL} = \Delta Cp_W^{pL,0} + b(T - T_0) \quad (3.46)$$

Ao substituir a Eq. (3.44) na Eq. (3.43), é obtida a relação dada pela Eq. (3.47). MUNCK *et al.* (1988) consideraram que o segundo termo do lado direito da Eq. (3.47) apresenta uma dependência com a temperatura fornecida por $\bar{T} = (T + T_0)/2$ e que a variação de volume é independente da pressão e calculada a 273,15 K. Portanto, $\Delta V_W^{pL} = \Delta V_W^{pL,0}$ e a Eq. (3.47) reduz-se à Eq. (3.48). Sendo assim, é

possível calcular a diferença entre o potencial químico da fase β e da fase rica em água L através da Eq. (3.49). O último termo, $\ln \hat{a}_W^L$, é responsável por contabilizar o desvio no potencial químico da água líquida pura com relação a uma mistura rica em água. Esta relação é válida para temperaturas acima de 273,15 K. Quando a fase em questão for o gelo (α), ou seja, para temperaturas abaixo de 273,15 K, o mesmo raciocínio pode ser desenvolvido a partir da Eq. (3.42), substituindo agora o índice pL por α . Neste caso, o termo referente à atividade desaparece e, portanto, a diferença de entalpia entre a fase hipotética e o gelo é dada pela Eq. (3.50).

$$\frac{\Delta\mu_W^{pL}}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{pL,0}}{RT_0} + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_W^{pL}}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{pL}}{RT^2} dT \quad (3.47)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^{pL}}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{pL,0}}{RT_0} + \frac{\Delta V_W^{pL,0}}{R\bar{T}}(P - P_0) - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{pL}}{RT^2} dT \quad (3.48)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^L}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{pL,0}}{RT_0} + \frac{\Delta V_W^{pL,0}}{R\bar{T}}(P - P_0) - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{pL}}{RT^2} dT - \ln \hat{a}_W^L \quad (3.49)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^\alpha}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{\alpha,0}}{RT_0} + \frac{\Delta V_W^{\alpha,0}}{R\bar{T}}(P - P_0) - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^\alpha}{RT^2} dT \quad (3.50)$$

PARRISH e PRAUSNITZ (1972) admitem que ΔCp_W é a diferença de capacidade calorífica entre o gelo e a água líquida. Portanto, para temperaturas acima de 273,15 K, $\Delta Cp_W^{pL,0} = -38,12$ J/mol/K e $b = 0,141$ J/mol/K², e para temperaturas abaixo de 273,15 K, $\Delta Cp_W^\alpha = 0$. No estudo de HOLDER *et al.* (1980), ΔCp_W^0 e b foram baseados em dados experimentais, com $\Delta Cp_W^{pL,0} = -37,32$ J/mol/K e $b = 0,179$ J/mol/K² para temperaturas acima de 273,15 K e $\Delta Cp_W^{\alpha,0} = 0,565$ J/mol/K e $b = 0,002$ J/mol/K² para temperaturas abaixo de 273,15 K. MUNCK *et al.* (1988) consideraram que a capacidade calorífica era independente da temperatura, o que faz com que a Eq. (3.45) possa ser simplificada para a Eq. (3.51), em que $\Delta Cp_W^{pL} = -39,16$ J/mol/K para temperaturas acima de 273,15 K e $\Delta Cp_W^\alpha = 0$ para temperaturas abaixo de 273,15 K. Os valores de referência das outras propriedades (*i.e.*, V_W , μ_W e H_W) usadas por MUNCK *et al.* (1988) estão apresentados no Apêndice H.1.

$$\Delta H_W^{(pL \text{ ou } \alpha)} = \Delta H_W^{(pL \text{ ou } \alpha),0} + \Delta Cp_W^{(pL \text{ ou } \alpha)}(T - T_0) \quad (3.51)$$

As variações de potenciais químicos também podem ser fornecidas a partir da relação dada pela Eq. (B.52), a qual é originada da equação de Gibbs-Helmholtz. Considerando um mol de solução ($n = \sum_j n_j = 1$) e que o único componente

presente seja a água ($j = W$), a Eq. (B.52) é simplificada para a Eq. (3.52). De acordo com ERICKSON (1983), a pressão de formação de hidrato é univariante na temperatura e, portanto, a transformação $dP = (dP/dT)_R dT$ pode ser aplicada à Eq. (3.52), resultando na Eq. (3.53). A quantidade $(dP/dT)_R$ é a inclinação da curva de equilíbrio em um diagrama PT para um hidrato de referência. Este hidrato é caracterizado por apresentar a inclinação da curva $H/V/L_W$ muito bem definida.

$$d\left(\frac{\Delta\mu_W}{T}\right) = \frac{\Delta V_W}{T} dP - \frac{\Delta H_W}{T^2} dT \quad (3.52)$$

$$d\left(\frac{\Delta\mu_W}{T}\right) = \frac{\Delta V_W}{T} \left(\frac{dP}{dT}\right)_R dT - \frac{\Delta H_W}{T^2} dT \quad (3.53)$$

PARRISH e PRAUSNITZ (1972) propuseram o cálculo da diferença de potencial a partir de um hidrato de referência. Primeiramente, a variação de potencial químico entre o estado hipotético (β) e o gelo (α) é calculada para um hidrato de referência. Para tal, é utilizada a Eq. (3.54), em que P_R é a pressão de dissociação do hidrato de referência em uma dada temperatura T e $P_{0,R}$ é a pressão de dissociação do hidrato de referência em $T_0 = 273,15$ K. Quando a água líquida coexiste com o hidrato, a Eq. (3.55) é utilizada, em que ΔV_W^f e ΔH_W^f são, respectivamente, a diferença molar em entalpia e volume entre o gelo e a água líquida.

$$\frac{\Delta\mu_W^\alpha(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^\alpha(T_0, P_{0,R})}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta V_W^\alpha}{RT} \left(\frac{dP}{dT}\right)_R dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^\alpha}{RT^2} dT \quad (3.54)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^{pL}(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{pL}(T_0, P_{0,R})}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta V_W^\alpha + \Delta V_W^f}{RT} \left(\frac{dP}{dT}\right)_R dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^\alpha + \Delta H_W^f}{RT^2} dT \quad (3.55)$$

Usando a Eq. (3.52) (dividida por R) a temperatura constante T e integrando na pressão ($P_R \rightarrow P$), uma expressão para correção da pressão é obtida na Eq. (3.56). A partir desta equação e das relações de $\Delta\mu_W^\alpha(T, P_R)$ e $\Delta\mu_W^{pL}(T, P_R)$, são então calculados $\Delta\mu_W^\alpha(T, P)$ e $\Delta\mu_W^{pL}(T, P)$ através das Eqs. (3.57) e (3.58).

$$\int_{P_R}^P d\left(\frac{\Delta\mu_W}{RT}\right) = \int_{P_R}^P \frac{\Delta V_W}{RT} dP \quad (3.56a)$$

Tabela 3.2: Coeficientes usados no cálculo da pressão de dissociação do hidrato de referência na Eq. (3.59) (P_R em Pa; T em K) (PARRISH e PRAUSNITZ, 1972)

Estrutura	Hidrato de Referência	A_R	B_R	C_R	Faixa de Temperatura [K]
I	Xenônio	23,0439	-3.357,57	-1,85000	211-273
	Metano	-1.212,2	44.344,0	187,719	273-300
II	Bromo Cloro difluorometano	11,5155	4.092,37	0,316033	253-273
	Mistura de Gás Natural	-1.023,14	34.984,3	159,923	273-291
	Mistura de Gás Natural	4.071,64	-193.428,8	-599,755	291-303

$$\frac{\Delta\mu_W(T, P) - \Delta\mu_W(T, P_R)}{RT} = \frac{\Delta V_W}{RT} (P - P_R) \quad (3.56b)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^\alpha(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^\alpha(T, P_R)}{RT} + \frac{\Delta V_W^\alpha}{RT} (P - P_R) \quad (3.57)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^{pL}(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^{pL}(T, P_R)}{RT} + \frac{(\Delta V_W^\alpha + \Delta V_W^f)}{RT} (P - P_R) \quad (3.58)$$

PARRISH e PRAUSNITZ (1972) definem os hidratos de referência para cada tipo de estrutura e para determinada faixa de temperatura, calculando a pressão de dissociação através da Eq. (3.59), a qual é resultante do ajuste de dados experimentais. Os valores das constantes da Eq. (3.59) variam de acordo com a estrutura e com a temperatura, conforme apresentado na Tabela 3.2.

$$\ln\left(\frac{P_R}{101325}\right) = A_R + \frac{B_R}{T} + C_R \ln T \quad (3.59)$$

Relação para o Cálculo das Condições de Equilíbrio a Partir da Igualdade

$$\Delta\mu_W^H = \Delta\mu_W^{\alpha \text{ ou } L}$$

Considerando a Eq. (3.27), a relação final para o cálculo do equilíbrio de formação de hidratos é fornecida pela igualdade entre as Eqs. (3.30) e (3.49), quando o hidrato é formado a partir de uma solução aquosa, ou pela igualdade entre as Eqs. (3.30)

e (3.50), quando o hidrato é formado em equilíbrio com o gelo. Sendo assim, para uma dada temperatura e composição da fase vapor, a Eq. (3.60) (ou Eq. (3.61)) deve ser solucionada para calcular a pressão na qual o hidrato é formado.

$$\frac{\Delta\mu_W^{pL,0}}{RT_0} + \frac{\Delta V_W^{pL,0}}{RT} (P - P_0) - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{pL}}{RT^2} dT = \ln \hat{a}_W^L - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_K Y_{Ki} \right) \quad (3.60)$$

$$\frac{\Delta\mu_W^{\alpha,0}}{RT_0} + \frac{\Delta V_W^{\alpha,0}}{RT} (P - P_0) - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_W^{\alpha}}{RT^2} dT = - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_K Y_{Ki} \right) \quad (3.61)$$

Uma das etapas para resolver a Eq. (3.60) (ou a Eq. (3.61)) é calcular a probabilidade Y_{Ki} , a qual é função da fugacidade dos compostos formadores de hidrato. Os valores das fugacidades dos compostos formadores K na fase vapor podem ser obtidos através das Eqs. (B.65) e (B.68), fazendo $F = V$ e $i = K$. A relação resultante é dada pela Eq. (3.62).

$$f_K^V = y_K P \exp \left\{ \frac{b_{K,V}}{b_V} (Z_V - 1) - \ln(Z_V - B_V) + \frac{A_V}{B_V \sqrt{u^2 - 4w}} \left[\frac{b_{K,V}}{b_V} - \delta_{K,V} \right] \ln \left[\frac{2Z_V + B_V (u + \sqrt{u^2 + 4w})}{2Z_V + B_V (u - \sqrt{u^2 + 4w})} \right] \right\} \quad (3.62)$$

Caso a fase em equilíbrio com o hidrato seja a fase aquosa, a atividade \hat{a}_W^L pode ser calculada a partir da Eq. (3.63). Considerando que a fase aquosa represente uma solução ideal ($\gamma_W = 1$) e seja constituída apenas pela água ($x_W = 1$), a partir da Eq. (B.71) é possível concluir que $\hat{a}_W^L = 1$ e, portanto, $f_W^L = f_W^{pL}$ (RIAZI, 2005). Quando a fase vapor apresenta compostos que não podem ter sua solubilidade na água desprezada (*e.g.*, $K = CO_2$), $x_W \neq 1$. Na ausência de inibidores, a solubilidade do componente K em água pode ser calculada de acordo com a lei de Henry (Eq. (B.189)), a partir da qual é possível saber a fração deste componente na fase aquosa. Portanto, neste caso, a fração da água na fase aquosa é dada pela Eq. (3.64) (MUNCK *et al.*, 1988)

$$\hat{a}_W^L = \frac{f_W^L}{f_W^{pL}} \quad (3.63)$$

$$x_W = 1 - x_K = 1 - \frac{P y_K}{\mathcal{H}_{K/W}} \quad (3.64)$$

Quando inibidores estão presentes, a relação dada pela Eq. (B.190) é aplicada

Tabela 3.3: Coeficientes usados no cálculo da constante de Henry para o CO₂ na Eq. (3.65) ($\mathcal{H}_{CO_2,l}$ em Pa e T em K) (MUNCK *et al.*, 1988).

l	A	B	C	D
W	160,27	-8.764,5	-21,726	$1,1055 \times 10^{-4}$
$MeOH$	10,87	-1.783,5	0	0

para o cálculo das constantes de Henry. MUNCK *et al.* (1988) propuseram o cálculo da constante de Henry para o CO₂ na solução aquosa L a partir da Eq. (3.65), em que $x_W = (1 - x_{MeOH})$ representa a fração de água na solução aquosa, sem considerar gases dissolvidos. Para o cálculo da constante na água ou no inibidor é utilizada a Eq. (3.66), em que l se refere à água ou ao inibidor metanol ($MeOH$). Os valores dos parâmetros desta equação são fornecidos na Tabela 3.3. Considerando apenas água na fase L , KLAUDA e SANDLER (2000) e MUSSUMECI (1990) propuseram o cálculo de x_K a partir da equação de KRICHEVSKY e KASARNOVSKY (1935) (ver Eq. (B.191)). Os parâmetros da Eq. (3.66), para diversos componentes, usados por KLAUDA e SANDLER (2000) estão apresentados no Apêndice J.1.

$$\ln \mathcal{H}_{CO_2,L} = x_W \ln \mathcal{H}_{CO_2,W} + x_{MeOH} \ln \mathcal{H}_{CO_2,MeOH} \quad (3.65)$$

$$\ln \left(\frac{\mathcal{H}_{CO_2,l}}{101325} \right) = A_l + \frac{B_l}{T} + C_l \ln T + D_l T \quad (3.66)$$

Para o caso da presença de inibidores, também é necessário o cálculo do coeficiente de atividade da água γ_W . MUNCK *et al.* (1988) usaram a equação UNIQUAC conforme proposto por ANDERSON e PRAUSNITZ (1986) para o cálculo de γ_W quando o inibidor não é um eletrólito (*e.g.*, metanol). No caso de o inibidor ser um eletrólito (*e.g.*, NaCl), MUNCK *et al.* (1988) usaram uma equação UNIQUAC conforme apresentado por SANDLER *et al.* (1986).

3.2.3 Evolução dos Modelos Termodinâmicos a partir do Método Proposto por DER WAALS e PLATTEEUW (1959)

Desenvolvimento de Correlações Empíricas para o Cálculo do Equilíbrio H/V/L_W

Como explicado na Seção 3.2.1, o método do fator \mathbf{K} proposto por CARSON e KATZ (1942), apesar de apresentar fácil aplicação para cálculos do equilíbrio H/V/L_W,

precedeu o conhecimento sobre as diferentes estruturas formadas pelos hidratos. Já o modelo desenvolvido por DER WAALS e PLATTEEUW (1959), posteriormente modificado por PARRISH e PRAUSNITZ (1972), é baseado na existência de diferentes estruturas cristalinas. Sendo assim, MANN (1988) apresentou correlações empíricas como uma alternativa ao método de CARSON e KATZ (1942), sendo consistentes com o modelo termodinâmico de DER WAALS e PLATTEEUW (1959) e aplicadas para estruturas do tipo II. De acordo com MEREY e SINAYUC (2016), a adição de apenas 1% de propano a um gás contendo apenas metano resulta da formação de hidrato do tipo II. Sendo assim, as correlações desenvolvidas por MANN (1988) encontram grande aplicação no setor petrolífero, já que a maioria dos gases são constituídos, no mínimo, por esses componentes.

Os valores das constantes de equilíbrio vapor/sólido (K_{vs}), para várias composições de gás em diversas pressões, foram obtidos a partir de um programa de predição de hidratos da *Colorado School of Mines (CSM)*, diferentemente da Eq. (3.21) proposta por SLOAN e KOH (2008), a qual foi baseada em dados de misturas binárias envolvendo metano. Expressões para as constantes K_{vs} foram então desenvolvidas através de um ajuste polinomial dos resultados obtidos. As equações geradas se encontram na forma de $\ln(K_{vs})$ em função da temperatura, pressão e da densidade (normalizada) dos formadores de hidrato, e foram desenvolvidas para os oito componentes formadores apresentados na Tabela 2.2.

No método gráfico de KATZ (1945), a densidade do gás era calculada a partir da Eq. (2.2), em que y_i é a fração molar de todos os componentes presentes na fase vapor, o que inclui componentes formadores (*e.g.*, metano, etano *etc.*) ou não de hidrato (*e.g.*, pentano). Na abordagem de MANN (1988), caso a mistura seja composta por algum componente que não esteja presente na Tabela 2.2 (*i.e.*, que não seja formador de hidrato), a fração y_i desse ser normalizada de modo que o somatório $\sum_{i=1}^{n_{FH}} y_i$ seja 1 para n_{FH} compostos formadores de hidrato. Neste caso, $n_{FH} < n$, ou seja, o número de compostos formadores é menor do que o número total de compostos que formam a mistura gasosa. No entanto, o somatório $\sum_{i=1}^n y_i/K_{vs,i}$ é feito usando as frações originais da mistura, sem normalização, com $K_{vs,i} = \infty$ para os compostos não formadores de hidrato.

As expressões propostas por MANN (1988) são válidas para misturas de gases formando hidrato do tipo II e foram determinadas para cinco tipos de sistemas: *i)* sistemas sem H₂S abaixo de 273,15 K; *ii)* sistemas sem H₂S acima de 273,15 K, excluindo CO₂; *iii)* sistemas sem H₂S acima de 273,15 K, incluindo CO₂; *iv)* sistemas com H₂S abaixo de 273,15 K; *v)* sistemas com H₂S acima de 273,15 K. As equações estão apresentadas do Apêndice I.1, com os seus devidos parâmetros.

MANN (1988) compararam os resultados previstos pelas correlações propostas com dados experimentais obtidos por alguns autores, dentre eles DEATON e

FROST (1946) e WILCOX *et al.* (1941). Os valores de pressão de dissociação de hidratos obtidos pelas correlações propostas não apresentam melhora significativa com relação aos obtidos pelos gráficos de CARSON e KATZ (1942). No entanto, apesar de calcularem valores de pressões bem próximos, os valores para as constantes de equilíbrio são diferentes nos dois métodos. Isso caracteriza uma vantagem das correlações propostas com relação ao método de CARSON e KATZ (1942), já que as expressões definidas por MANN (1988) conseguem uma melhor previsão da composição da fase hidrato.

Recentemente, MEREY e SINAYUC (2016) utilizaram as correlações propostas por MANN (1988) para desenvolver um programa, no qual as correlações são usadas para estimar as condições de equilíbrio dos hidratos e são integradas com cálculos que definem a variação na composição do gás durante a formação de hidratos a partir de misturas gasosa. Os resultados obtidos pelo programa desenvolvido por MEREY e SINAYUC (2016) foram testados e comparados com dados da literatura e com outros *softwares*.

Algumas das misturas usadas como teste por MEREY e SINAYUC (2016), com as respectivas fontes de dados experimentais, estão apresentadas na Tabela 3.4. Os resultados de equilíbrio de hidrato obtidos para essas misturas foram comparados com dados da literatura (BISHNOI e DHOLABHAI, 1999; SLOAN, 1990; WILCOX *et al.*, 1941). MEREY e SINAYUC (2016) também compararam os resultados obtidos por *softwares* com os dados da literatura. As avaliações estatísticas desses resultados são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.4: Composição molar das misturas usadas por MEREY e SINAYUC (2016).

Composto	Composição Molar [%]		
	Mistura 1 (WILCOX <i>et al.</i> , 1941)	Mistura 2 (BISHNOI e DHOLABHAI, 1999)	Mistura 3 (SLOAN, 1990)
CH ₄	93,2	78	88,36
C ₂ H ₆	4,25	-*	6,82
C ₃ H ₈	1,61	2	2,54
C ₄ H ₁₀	-*	-*	0,89
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-*	-*	0,38
C ₅ H ₁₂	-*	-*	1,01
CO ₂	0,51	20	-*
N ₂	0,43	20	-*

* componente não faz parte da mistura

Tabela 3.5: Coeficiente de determinação dos modelos para misturas gasosas usadas no estudo de MEREY e SINAYUC (2016).

Mistura	R ² [%]			
	MEREY e SINAYUC (2016)	CSMHYD	HydraFlash	CSMGem
Mistura 1	99,9	99,8	99,8	99,8
Mistura 2	99,62	99,09	99,08	99,63
Mistura 3	99,49	99,85	99,78	99,46

Cálculo do Equilíbrio H/V/L_W/L_{HC} a Partir do Procedimento Proposto por NG e ROBINSON (1976)

Os métodos apresentados até aqui, tanto os métodos empíricos da Seção 3.2.1 quanto os métodos analíticos propostos por DER WAALS e PLATTEEUW (1959) e PARRISH e PRAUSNITZ (1972), podem ser aplicados para calcular o equilíbrio entre a água (na fase aquosa ou na forma de gelo), o hidrato e o gás contendo os compostos formadores de hidrato, ou seja, o equilíbrio em condições de pressão baixa e moderada. Portanto, a partir destes métodos, é possível definir a curva H/V/L_W (ou H/V/ α) apresentada na Figura 2.3. Para pressões mais elevadas, uma fase condensada L_{HC} começa a ser formada.

NG e ROBINSON (1976) deram início a estudos envolvendo a formação de hidratos em sistemas contendo uma fase líquida rica em hidrocarbonetos, apresentando um procedimento para cálculo da curva de equilíbrio H/V/L_W/L_{HC} (no interior do envelope de fases) apresentada na Figura 2.5. Para a curva de equilíbrio H/L_W/L_{HC}, NG e ROBINSON (1976) apresentaram apenas resultados experimentais, onde o ponto **Q2_U** (ver Figura 2.5) foi calculado a partir de uma extrapolação das curvas H/L_W/L_{HC}, obtidas através dos pontos experimentais, até a curva do ponto de bolha da mistura. De acordo com MUNCK *et al.* (1988), geralmente é considerado que as fases L_{HC} e V não contenham água.

Os dados de equilíbrio H/L_W/L_{HC} foram obtidos por NG e ROBINSON (1976) para sete misturas líquidas de metano/isobutano com água, com a fração molar de isobutano em L_{HC} (em base livre de água) na faixa $0,353 \leq x_{i-C4} \leq 0,999$, e para seis misturas multicomponentes contendo metano, etano, propano, isobutano, pentano, N₂ e CO₂ na fase L_{HC} com água. Dados experimentais de formação de hidratos, a partir das misturas gasosas de metano/isobutano e de propano/CO₂, foram usados para comparar os valores de pressão de dissociação, no equilíbrio H/V/L_W, obtidos através do método de PARRISH e PRAUSNITZ (1972) com os valores obtidos pelo método proposto por NG e ROBINSON (1976). Foi observado

Tabela 3.6: Constantes de interação para pares binários usadas na Eq. (3.67) (NG e ROBINSON, 1976)

Par Binário	k_α
Metano-etano	1,02
Metano-propano	1,00
Metano-isobutano	1,02
CO ₂ -propano	1,12
N ₂ -metano	1,03

que o método de PARRISH e PRAUSNITZ (1972) superestimou o valor da pressão de dissociação, a partir da comparação com valores experimentais, principalmente para misturas onde a concentração do menor composto formador de hidrato é mais elevada.

A partir das observações feitas através da comparação com os resultados obtidos pelo modelo de PARRISH e PRAUSNITZ (1972), NG e ROBINSON (1976) propuseram o uso de uma constante de proporcionalidade, a qual é função da concentração do componente formador de hidrato mais volátil (y_{vol}), e de um parâmetro de interação (k_α). Essas modificações foram aplicadas na Eq. (3.34a), resultando na relação fornecida pela Eq. (3.67), a qual é válida apenas para misturas gasosas binárias. Os parâmetros k_α são ajustáveis e seus valores para alguns pares binários são apresentados na Tabela 3.6. A Eq. (3.67) pode ser estendida para misturas multicomponentes através da Eq. (3.68), em que $k_{\alpha,j}$ é a constante de interação entre o componente mais volátil e cada um dos outros j componentes de fração molar y_j .

$$\Delta\mu_W^{pL} = RT \left[1 + 3(k_\alpha - 1)y_{vol}^2 - 2(k_\alpha - 1)y_{vol}^3 \right] \times \left[\sum_i \nu_i \ln \left(1 + \sum_K C_{Ki} f_K^V \right) + RT \ln a_W^L \right] \quad (3.67)$$

$$\Delta\mu_W^{pL} = RT \left\{ \prod_j \left[1 + 3(k_{\alpha,j} - 1)y_j^2 - 2(k_{\alpha,j} - 1)y_j^3 \right] \right\} \times \left[\sum_i \nu_i \ln \left(1 + \sum_K C_{Ki} f_K^V \right) + RT \ln a_W^L \right] \quad (3.68)$$

Além das melhorias para o cálculo do equilíbrio H/V/L_W, NG e ROBINSON (1976) também propuseram um procedimento para prever as condições no equilíbrio

H/L_W/L_{HC}. Como primeira etapa, deve-se admitir uma temperatura de formação de hidrato (HFT_{guess}) e, nesta temperatura, calcular a pressão do ponto de bolha ($BPP(HFT_{guess})$) e a composição do vapor no ponto de bolha. A partir desta composição, é determinada a condição de formação de hidrato para o equilíbrio H/V/L_W na temperatura assumida. Caso a pressão de formação de hidrato calculada ($HFP_{calc}(HFT_{guess})$) seja igual à pressão de ponto de bolha, a temperatura admitida inicialmente é a temperatura de formação de hidrato ($HFT = HFT_{guess}$). Caso contrário ($HFP_{calc}(HFT_{guess}) \neq BPP(HFT_{guess})$), um procedimento iterativo deve ser realizado. Nas condições de formação de hidrato, as fases H/V/L_W estão em equilíbrio e, no ponto de bolha, as fases V/L_{HC} estão em equilíbrio. Portanto, quando $HFP = BPP$ em uma dada temperatura, as quatro fases H/V/L_W/L_{HC} estão em equilíbrio.

Cálculo do Equilíbrio H/L_W/L_{HC} a Partir do Procedimento Proposto por NG e ROBINSON (1977)

A predição da formação de hidratos em sistemas condensados teve início com NG e ROBINSON (1977), o que possibilitou definir a curva de equilíbrio H/L_W/L_{HC} acima do ponto quádruplo superior **Q2_U**. NG e ROBINSON (1976), por exemplo, forneceram dados experimentais do equilíbrio H/L_W/L_{HC} do sistema de metano/isobutano e água. A partir da inclinação das curvas de equilíbrio (dP/dT), obtidas a partir dos dados experimentais, e da variação de volume calculada para o processo de formação de hidratos a partir das fases líquidas (L_W e L_{HC}), NG e ROBINSON (1977) utilizaram a equação de Clapeyron (Eq. (B.195)) para determinar a variação na entalpia que acompanha a formação de hidratos a partir de fases líquidas.

NG e ROBINSON (1977) substituíram a EdE de REDLICH e KWONG (1949) pela equação de PENG e ROBINSON (1976a) no programa de PARRISH e PRAUSNITZ (1972) para o cálculo das fugacidades da fase vapor. Desse modo, os parâmetros de Kihara foram recalculados e estão apresentados no Apêndice G.3.

A equação de Clapeyron foi aplicada ao se considerar que a formação de hidratos ao longo da curva H/L_W/L_{HC} ocorre através de uma transição das fases L_W e L_{HC} para H (*i.e.*, L_W + L_{HC} \rightleftharpoons H). A variação de volume durante a transição é calculada pela Eq. (3.72), em que V^H é o volume do hidrato em uma unidade de célula, V^{L_W} e $V^{L_{HC}}$ são os volumes da água e dos formadores de hidrato que foram consumidos para formar cada unidade de célula.

O volume V^H pode ser calculado a partir da massa específica do hidrato não preenchido (ρ_β) pela Eq. (3.69) ou diretamente a partir do volume de uma unidade de célula (V_{cel}^H) pela Eq. (3.70), sendo fornecido o seu valor em unidade de volume por mol de água. Para uma estrutura do tipo II, por exemplo, o número de moléculas

de água é igual a 136 ($N_W = 136$ moléculas). Dividindo esse valor pelo número de Avogadro ($N_{AV} = 6,023 \times 10^{23}$) é obtido o número de mols de água por unidade de célula ($n_W = N_W/N_{AV} = 2.2583 \times 10^{-22}$ mols). O valor de ρ_β pode ser calculado pela Eq. (3.71), em que MM_W é a massa molar da água e V_{cel}^H é o volume de uma unidade de célula. CARROLL (2009) define $V_{cel}^H = 5,178 \times 10^{-27}$ m³ para a estrutura do tipo II, o que equivale a uma massa específica $\rho_\beta = 786$ kg/m³ e a um $V^H = 2,29 \times 10^{-5}$ m³/(mol de água).

$$V^H = \frac{M_W}{\rho_\beta} \quad (3.69)$$

$$V^H = \frac{V_{cel}^H N_{AV}}{N_W} \quad (3.70)$$

$$\rho_\beta = \frac{n_W M_W}{V_{cel}^H} \quad (3.71)$$

O volume V^{LHC} é calculado através da multiplicação do número de mols de cada componente formador i na fase hidrato (n_i) pelo volume parcial molar do componente i (\bar{V}_i) nas condições do ponto quádruplo superior **Q2_U** (Eq. (3.73)), ou seja, na menor pressão para o equilíbrio H/L_W/L_{HC}. O volume parcial molar pode ser calculado, por exemplo, através da EdE de PENG e ROBINSON (1976a).

$$\Delta_{trs}V = V^H - (V^{LW} + V^{LHC}) \quad (3.72)$$

$$V^{LHC} = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad (3.73)$$

Após obter os valores de $\Delta_{trs}V$ e da inclinação (dP/dT), o valor da variação de entalpia pode então ser calculado pela Eq. (3.74), em que $\Delta_{trs}\underline{H} = \Delta_{trs}H/N$ e $\Delta_{trs}\underline{V} = \Delta_{trs}V/N$, sendo N o número total de total dos formadores de hidrato que entram nas cavidades. O valor médio obtido por NG e ROBINSON (1977) foi de 65.400 J por mol de formador de hidrato, o qual foi calculado a partir de dados de misturas de metano/propano e metano/isobutano. Como o modelo admite que a variação de volume não é função da temperatura e da pressão, de acordo com ERICKSON (1983), uma relação linear dada pela Eq. (3.75) pode então ser usada para calcular a pressão de formação de hidratos (HFP) para uma dada temperatura, em que (P_{Q2}, T_{Q2}) são as condições no ponto quádruplo superior.

$$\Delta_{trs}\underline{H} = T \Delta_{trs}\underline{V} \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (3.74)$$

$$HFP = \left(\frac{dP}{dT} \right) (T - T_{Q2}) + P_{Q2} \quad (3.75)$$

O método de predição proposto por NG e ROBINSON (1977) é limitado para sistemas formando estruturas de hidrato do tipo II. A maioria dos gases naturais contém pequenas quantidades de compostos como etano, propano e isobutano, os quais fazem com que estruturas do tipo II predominem em sistemas de produção, transporte e processamento (SLOAN e KOH, 2008). Portanto, o método de NG e ROBINSON (1977) se aplica a maioria dos processos industriais.

A equação de Clapeyron, utilizada por NG e ROBINSON (1977), considera uma variação de volume molar independente da pressão e temperatura, e pode não apresentar uma boa previsão das condições de formação de hidratos quando compostos altamente solúveis em água estão presentes (*e.g.*, H₂S e CO₂). Desse modo, ESLAMIMANESH *et al.* (2011) propuseram uma extensão da equação de Clapeyron, para levar em conta o efeito da pressão no volume molar do hidrato assim como o calor de dissolução do formador do hidrato na água. A modificação proposta é dada pela Eq. (3.76), em que N_h é o número de hidratação do hidrato, x_K^L é a fração molar do componente formador K dissolvido na água, $\Delta_{trs}H_H$ é a variação de entalpia referente à formação do hidrato a partir das fases líquidas (*i.e.*, L_W e L_{Hc}) e $\Delta_{trs}H_S$ é referente ao calor de dissolução dos compostos formadores na água.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H_H + N_h x_K^L \Delta_{trs}H_S}{T \Delta_{trs}V} \quad (3.76)$$

A variação de volume é calculada pela Eq. (3.77), na qual ESLAMIMANESH *et al.* (2011) calculam V^H em função da pressão para levar em conta a compressibilidade da fase hidrato. KLAUDA e SANDLER (2000) propuseram expressões para calcular o volume molar do hidrato não preenchido, as quais são dadas pelas Eqs. (3.78) e (3.79) para as estruturas I e II, respectivamente, para T em K e P em MPa .

$$\Delta_{trs}V = N_h V^{LW} + V^{LHC} - V^H \quad (3.77)$$

$$V_I^H(T, P) = (11,835 + 2,217 \times 10^{-5}T + 2,242 \times 10^{-6}T^2) \frac{10^{-30}N_{AV}}{N_{h,I}} - 8,006 \times 10^{-9}P + 5,448 \times 10^{-12}P^2 \quad (3.78)$$

$$V_{II}^H(T, P) = (17,13 + 2,249 \times 10^{-4}T + 2,013 \times 10^{-6}T^2 + 1,009 \times 10^{-9}T^3) \frac{10^{-30}N_{AV}}{N_{h,II}} - 8,006 \times 10^{-9}P + 5,448 \times 10^{-12}P^2 \quad (3.79)$$

Modelo Termodinâmico Baseado na Igualdade de Fugacidades

O modelo clássico para determinar as condições de formação de hidratos foi desenvolvido por DER WAALS e PLATTEEUW (1959) e estendido por PARRISH e PRAUSNITZ (1972) para ser aplicado a misturas gasosas. A condição de equilíbrio do modelo de DER WAALS e PLATTEEUW (1959) é a igualdade de potenciais químicos da água na fase hidrato e na fase rica em água (L - Eq. (3.23) ou α - Eq. (3.22)). Além da igualdade de potenciais químicos, a igualdade de fugacidades também pode ser aplicada para calcular as condições de equilíbrio para a formação de hidratos. Alguns autores (ANDERSON e PRAUSNITZ, 1986; KLAUDA e SANDLER, 2000, 2003; YOON *et al.*, 1991) propuseram modelagens baseadas nesta condição de equilíbrio.

Quando o critério de equilíbrio é a igualdade de fugacidades, os valores das fugacidades de todos os componentes presentes na mistura devem ser calculados nas diferentes fases. Para o cálculo de equilíbrio de hidratos, considera-se a água como componente, e a igualdade das fugacidades entre as fases é dada pela Eq. (3.80), considerando que exista água na fase rica em hidrocarbonetos (L_{HC}) e na fase vapor (V). Considerando que a água esteja presente apenas nas fases L_W e α , a fugacidade na fase líquida pode ser calculada a partir de uma EdE conforme a Eq. (B.65). Para o gelo (fase α) a fugacidade pode ser calculada pelo fator de Poynting conforme a Eq. (3.81), em que $f_{W,P_{ref}}^\alpha$ é a fugacidade da água na fase gelo em uma pressão de referência P_{ref} (pressão atmosférica) e V_W^α é o volume molar do gelo. A fugacidade da água na fase hidrato (H) é expressa através de relações termodinâmicas (ver Eq. (B.59)) de acordo com a Eq. (3.82), em que f_W^β se refere à fugacidade da água no estado hipotético β (KONTOGEOORGIS e FOLAS, 2010).

$$f_W^H = f_W^{L_{HC}} = f_W^V = \begin{cases} f_W^\alpha \\ \text{ou} \\ f_W^{L_W} \end{cases} \quad (3.80)$$

$$\ln f_W^\alpha = \ln f_{W,P_{ref}}^\alpha + \frac{1}{RT} \int_{P_{ref}}^P V_W^\alpha dP \quad (3.81)$$

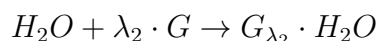
$$f_W^H = f_W^\beta \exp\left(\frac{\mu_W^H - \mu_W^\beta}{RT}\right) \quad (3.82)$$

3.2.4 Modelos Termodinâmicos Baseados em Novos Conceitos

DER WAALS e PLATTEEUW (1959) basearam sua modelagem na aproximação do processo de formação de hidratos por um processo de adsorção física. No entanto, apesar de o mecanismo de adsorção ser capaz de interpretar a não-estequiometria dos hidratos, os mecanismos que envolvem os dois processos são bem diferentes. A partir de então, CHEN e GUO (1996) consideraram um mecanismo característico da formação de hidratos, introduzindo novos conceitos e desenvolvendo um modelo de formação de hidratos.

Quando o número de moléculas hóspedes é menor que o número de cavidades disponíveis, a forma como se dá a ocupação destas cavidades pode resultar em uma estrutura estável ou não, pois, em alguns locais, a ocupação das cavidades é muito baixa. CHEN e GUO (1996) introduziram o conceito de estabilidade local da estrutura de hidrato, explicando o possível modo de ocupação das cavidades pelas moléculas hóspedes. Um modo de garantir a estabilidade local é admitir que a porcentagem de ocupação local é muito próxima ou igual à porcentagem de ocupação total. Na teoria de DER WAALS e PLATTEEUW (1959), a estabilidade local não é considerada.

CHEN e GUO (1996) consideram que a formação de hidratos pode ser fisicamente descrita em termos de dois tipos de cavidades: *cavidades básicas* e *cavidades ligadas*. Estes autores propuseram, então, um mecanismo de formação de hidratos baseado em duas etapas. A primeira etapa consiste na formação de um *hidrato básico* estequiométrico, ou seja, as *cavidades básicas* estão completamente ocupadas pelas moléculas hóspedes. A completa ocupação das cavidades fornece estabilidade local. A segunda etapa consiste em ligar esses *hidratos básicos* formando cavidades vazias ligadas. A reação complexa envolvida neste mecanismo é dada pela reação a seguir:



em que λ_2 é o número de cavidades básicas (ou número de moléculas hóspedes) grandes por molécula de água e G define a molécula hóspede. Para a estrutura I, por exemplo, $\lambda_2 = 3/23$. No equilíbrio, a relação $\mu_W + \lambda_2 \mu_G = \mu^B$ deve ser satisfeita, em que μ_W , μ_G e μ^B são, respectivamente, o potencial químico da água, das espécies hóspedes e do hidrato básico. Neste caso, o hidrato básico (ao invés da água) e as espécies hóspedes se tornam os componentes da fase hidrato.

No método proposto por CHEN e GUO (1996), a fugacidade dada pela Eq. (3.83) deve ser igual à fugacidade calculada a partir de uma EdE. Na equação proposta, $\Delta\mu_W^{\alpha \text{ ou } L}$ é calculado conforme às Eqs. (3.49) e (3.50). $\xi = \lambda_1/\lambda_2$ é um parâmetro estrutural, em que λ_1 é o número cavidades pequenas por molécula de

água. As relações para calcular C_2 e θ_1 são apresentadas em CHEN e GUO (1996). Autores como CHEN e GUO (1998) e SUN e CHEN (2005) se basearam nos conceitos apresentados por CHEN e GUO (1996)

$$f_K^V = \exp\left(\frac{\Delta\mu_W^{\alpha \text{ ou } L}}{RT\lambda_2}\right) \left(\frac{1}{C_2}\right) (1 - \theta_1)^\xi \quad (3.83)$$

3.3 Modelo Cinético CSMHyK

O modelo cinético desenvolvido desde 2003 pela *Colorado School of Mines (CSM)*, simula a formação e transportabilidade de hidratos de gás na *flowline*, sendo nomeado como CSMHyK (*Colorado School of Mines Hydrate Kinetics Model*). Este modelo, proposto primeiramente por TURNER *et al.* (2005), foi desenvolvido para ser um módulo do simulador de escoamento OLGA[®]. A validação do programa para simular a formação de hidratos foi limitada a experimentos em *flowloops* para sistemas óleo-dominantes (partículas de hidrato são convertidas a partir de gotículas de água emulsificadas), baseando-se no modelo conceitual apresentado na Figura 3.2 (SLOAN *et al.*, 2011; SUM, 2013; ZERPA *et al.*, 2012).

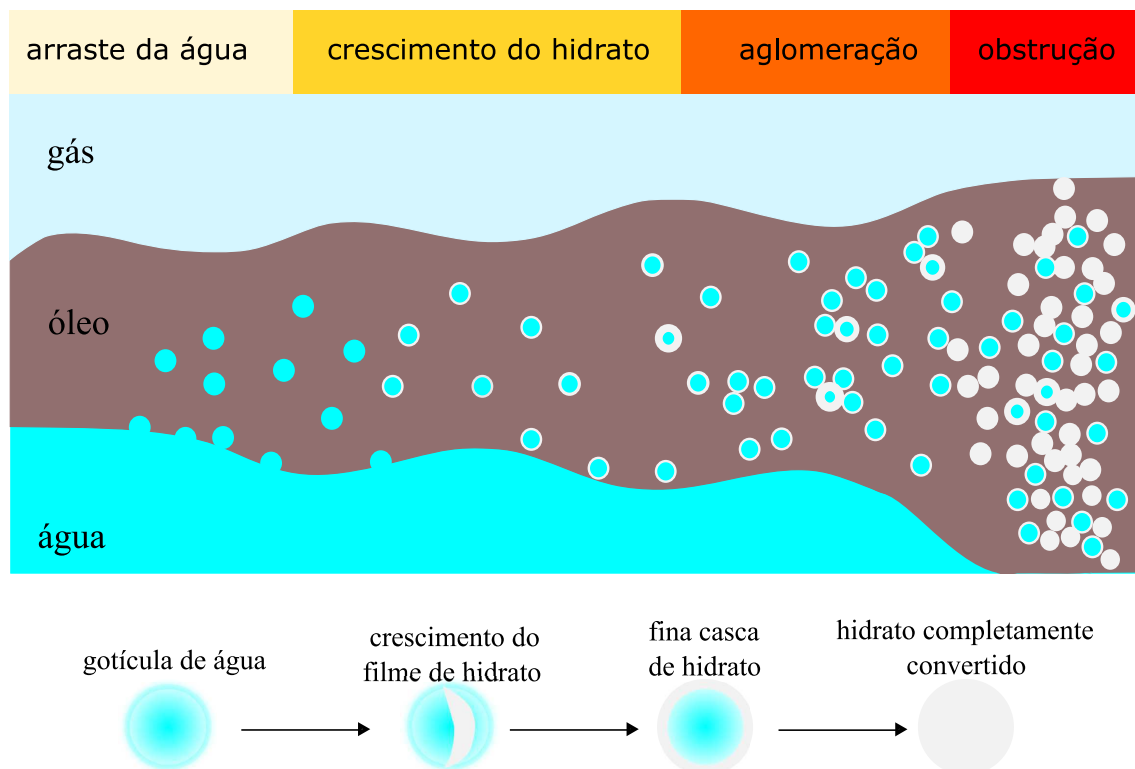


Figura 3.2: Formação de hidratos em sistemas dominados pelo óleo (de acordo TURNER *et al.* (2005)).

Com relação à aglomeração das partículas de hidrato em uma emulsão água em

óleo, CHEN *et al.* (2012) avaliaram misturas contendo água e *n*-octano na presença de gás metano em uma célula de safira, e observaram um fenômeno frequente em seus experimentos. Partículas de hidrato formadas a partir de micro-gotículas de água tendiam a se aglomerar formando partículas maiores (dada uma espessura crítica do filme de hidrato formado na superfície das gotículas), de modo a reduzir a energia livre de superfície ocasionada pelo contato do hidrato com a fase óleo. Desse modo, o aglomerado formado se apresenta em uma escala macroscópica, onde as condições de dissociação do hidrato são pouco influenciadas pela tensão interfacial. De acordo com DALMAZZONE *et al.* (2002), termodinamicamente não há diferença nas condições de equilíbrio entre o seio de fluido (*bulk*) e a emulsão. No entanto, considerando a cinética, emulsões permitem a formação de quantidades maiores de hidrato, por oferecer uma área específica interfacial maior entre a fase aquosa e a fase rica em hidrocarboneto.

O trabalho de MELCHUNA *et al.* (2014) avalia a formação de hidratos de metano em um *loop* experimental, o qual consegue reproduzir condições de temperatura entre 273 K e 287 K e pressões constantes até 100 bar. Experimentos foram realizados com misturas contendo Kerdane[®] (denominação comercial para uma fase líquida orgânica de C11-C14) e elevadas frações de água (60 a 90%). Essa mistura é circulada no *loop* até que seja formada uma emulsão homogênea e estável, para que então ocorra a cristalização. Após a emulsificação, metano é adicionado e o sistema é levado a 3 °C e mantido a uma pressão constante de 80 bar através da injeção de gás. Foi observado que, quanto maior a fração de água, mais lenta é a cristalização, pois o tempo levado para suficiente saturação da mistura é maior. Isso ocorre pois, como o metano se solubiliza mais facilmente na fase óleo, a saturação da mistura ocorrerá mais rapidamente para menores frações de água. Outro fato observado foi a formação de *plugs* bloqueando a linha quando antiaglomerantes não são usados.

De acordo com PALERMO *et al.* (2004), a experiência da Petrobras na Bacia de Campos mostrou que óleos crus apresentam naturalmente componentes surfactantes, os quais fornecem grande estabilidade às emulsões água-em-óleo. Isso faz com que, uma vez que o hidrato se forma, este é transportado em forma de suspensão, o que explica o fato de não serem reportados bloqueios na *flowline* por hidratos, mesmo em condições críticas de operação (*e.g.*, paradas e reinício de produção). Os relatos dos bloqueios são nas linhas de gás (exportação e *gas lift*), devido a não haver uma adequada remoção de água. Foram feitos testes que confirmaram a propriedade antiaglomerante do óleo cru, com uma confirmação visual da presença de pequenos ‘pedaços’ de hidratos dispersos na fase óleo, após uma operação de pigagem para remoção de parafinas. CAMARGO e PALERMO (2002) relataram que, para o óleo cru analisado em seus experimentos, os asfaltenos são os principais componentes do óleo que agem como surfactantes naturais.

O modelo de TURNER *et al.* (2005) admite que as partículas de hidrato são convertidas diretamente a partir de gotículas de água emulsificadas e que, uma vez formadas, estas partículas permanecem na fase óleo. Este tipo de sistema é caracterizado como óleo-dominante, já que o óleo é a fase que transporta o hidrato (ZERPA *et al.*, 2012). O processo de formação de hidratos para esse tipo de sistema, o qual é apresentado na Figura 3.2, é dividido em quatro estágios principais:

i Arraste da água: gotículas de água são dispersas na fase óleo através do cisalhamento do escoamento, formando uma emulsão A/O;

ii Crescimento do hidrato: uma casca de hidrato se forma na superfície da gotícula de água, ou seja, na interface com a fase óleo;

iii Aglomeração: as gotículas cobertas pela camada de hidrato podem se aglomerar em porções maiores;

iv Obstrução: a aglomeração leva a um aumento da viscosidade da mistura, o que pode eventualmente formar uma obstrução que bloqueie o escoamento.

A utilização do CSMHyK na indústria se limita a estudar casos em que já tenham sido formados hidratos ou em fazer uma avaliação preliminar de pontos problemáticos na *flowline* (SUM, 2013). ZERPA *et al.* (2012) descreveram três submodelos incluídos na versão de CSMHyK disponível até então: modelo cinético, modelo de transporte e modelo de fluxo frio (*cold flow*). Estes autores também descreveram a formação de hidratos para sistemas água e gás-dominantes, mostrando a necessidade de estender o CSMHyK para esses tipos de sistemas.

O CSMHyK prediz a taxa de formação de hidratos usando uma equação de taxa de primeira ordem baseada em uma força motriz térmica, a qual foi proposta originalmente por VYSNIAUSKAS e BISHNOI (1983). A taxa cinética intrínseca desta equação se refere à formação de hidratos na ausência de limitações de transferência de massa e/ou calor. Além disso, os experimentos que levaram a essas taxas foram realizados em células contendo água e gás, onde a formação dos hidratos se dava na interface entre estas duas fases.

Para experimentos em dutos, como o *flowloop* da ExxonMobil utilizado no trabalho de TURNER *et al.* (2005), hidratos se formam na interface água/óleo, o que faz com que a fase óleo possa introduzir resistências adicionais à formação de hidratos. Portanto, TURNER *et al.* (2005) e BOXALL *et al.* (2009) perceberam a necessidade de incluir um fator de escala na taxa intrínseca, o qual é usado como um parâmetro de ajuste. A inclusão deste fator mostra a necessidade de incluir resistências de transferência de calor e massa ao modelo, caso contrário, o modelo representa apenas um ajuste de dados, sem representar fisicamente o fenômeno em questão (ZERPA *et al.*, 2012). BOXALL *et al.* (2009) mostraram que a taxa de

formação é controlada pela transferência de calor até a constante da taxa ser reduzida por um fator de 100. Portanto, a formação de hidrato é limitada pela transferência de calor, ou seja, é limitada pela habilidade do duto em perder calor para o ambiente devido à natureza exotérmica da formação de hidratos.

O conceito de sub-resfriamento (*subcooling*) apresenta grande importância no contexto da cinética de hidratos, já que representa a força motriz térmica para a formação/dissociação de hidratos no modelo proposto por TURNER *et al.* (2005). *Subcooling* é a diferença entre a temperatura de equilíbrio do hidrato ($T_{hidrato}^{eq}$) e a temperatura do sistema ($T_{sistema}$) na pressão do sistema ($P_{sistema}$), conforme apresentado na Eq. 2.12 (ver Figura 2.5(b)).

O período de nucleação antes da formação é contabilizado através da especificação de um valor de *subcooling*. MATTHEWS *et al.* (2000) reportaram que este valor seria em torno de 6,5 °F (-14,2 °C), o qual é definido como padrão para o parâmetro do *software* multifásico transiente OLGA® denominado [SUBCOOLING] (BOXALL *et al.*, 2009). Portanto, é admitido que a nucleação é independente de qualquer outra propriedade termodinâmica, exceto a temperatura de equilíbrio do hidrato na pressão do sistema. Observando a Figura 2.5(b), não há formação de hidratos quando o *subcooling* é referente a $T_{sistema2}$ (ΔT_{sub2}). Apesar disso, não é aconselhável operar o sistema nesta região de metaestabilidade. Já para o *subcooling* referente a $T_{sistema1}$ (ΔT_{sub1}), as condições são favoráveis para a formação de hidratos (BAI e BAI, 2005).

Operações transientes (*e.g.*, *shutdown* por alguns dias seguido de *restart*) geralmente apresentam *subcooling* temporário, o que representa um problema para a produção. No entanto, BOXALL *et al.* (2009) demonstraram que, mesmo quando a inibição termodinâmica (*e.g.*, injeção de metanol) não é suficiente, pode ser possível uma combinação com uma inibição cinética. Ou seja, fazer com que o tempo de permanência na zona de estabilidade de hidrato e/ou *subcooling* seja insuficiente para formar hidrato o bastante para bloquear a linha. Esse tipo de estratégia pode ser observado na Figura 3.3. De acordo com BOXALL *et al.* (2009), esta é uma das principais vantagens da incorporação de um modelo transiente de formação de hidratos em um modelo multifásico de escoamento transiente, quando comparado com modelos termodinâmicos estacionários.

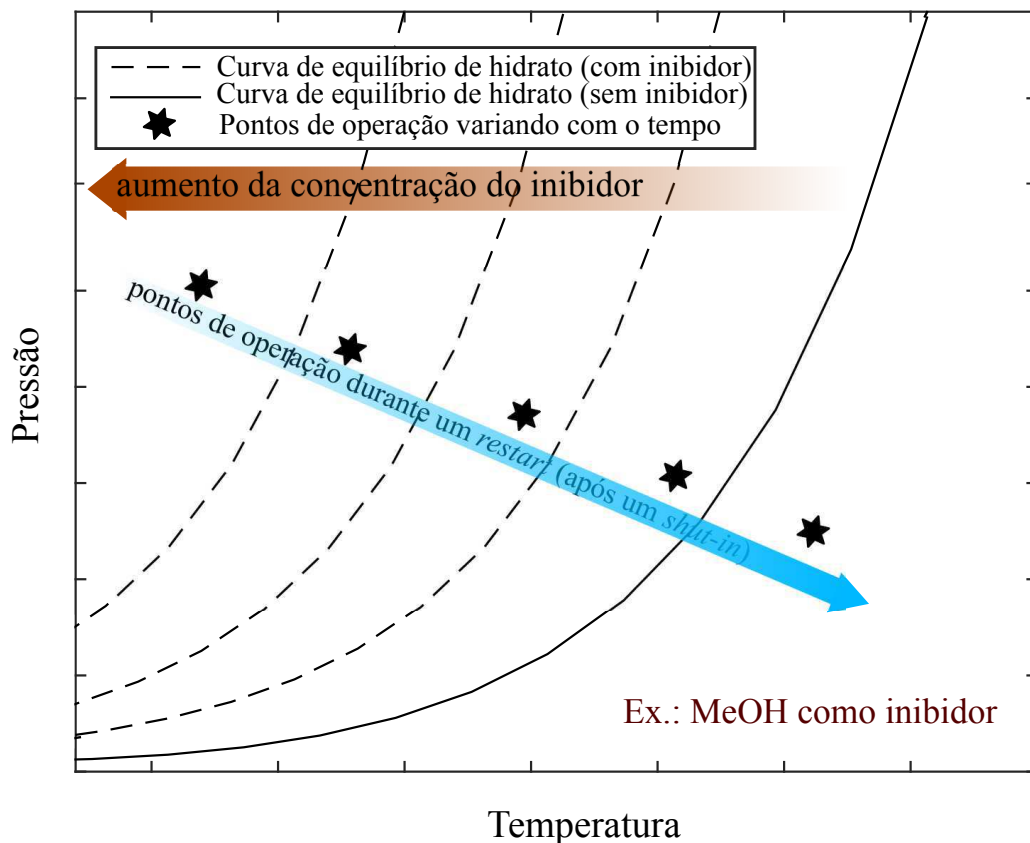


Figura 3.3: Envelope da formação de hidratos com deslocamento da curva de equilíbrio por injeção de inibidores termodinâmicos durante uma operação transiente (de acordo com BOXALL *et al.* (2009)).

3.4 Considerações Finais

Conforme apresentado na Seção 3.1, algumas etapas devem ser concluídas antes de se realizar um estudo de Garantia de Escoamento como, por exemplo, a problemática envolvendo a formação de hidratos. Primeiramente, uma caracterização da mistura deve ser realizada e, a partir de então, condições de equilíbrio entre as fases devem ser estabelecidas (*i.e.*, geração do envelope de fases). A segunda etapa consiste em modelar o escoamento multifásico através de equações de conservação, por exemplo, que sejam capazes de calcular propriedades de interesse ao longo das linhas de produção, como pressão e temperatura. Com os envelopes de fase definidos para a mistura referente ao fluido produzido e os perfis de temperatura e pressão obtidos a partir das equações de conservação, é possível então avaliar o comportamento do escoamento. Ao considerar a formação de hidratos, surge uma outra etapa, sendo esta a definição das condições de equilíbrio para a formação de hidratos.

Podem ser encontrados na literatura estudos envolvendo cálculos de equilíbrio de

fases (GUPTA *et al.*, 1991; LINDELOFF e MICHELSEN, 2003), outros abordando a modelagem do escoamento multifásico (CANDIA *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2003; ZAGHLOUL *et al.*, 2008) e estudos referentes a cálculos de equilíbrio de hidratos (ver Seção 3.2), abordando estas três etapas separadamente. Alguns estudos mais recentes abordam o acoplamento de algumas destas etapas. TEIXEIRA *et al.* (2015) compara os modelos *Drift-Flux* e *Two-Fluid* ao longo de uma tubulação, calculando também as condições de equilíbrio entre as fases, para uma mistura onde não ocorre a formação de hidratos. GUO *et al.* (2016) utilizam o *software* OLGA[®] para simular o escoamento ao longo de um poço de produção de gás e utilizam o PVTsim[®] para obter as condições de equilíbrio entre as fases, incluindo o equilíbrio de formação de hidratos. SEGTOVICH *et al.* (2016) propuseram um algoritmo para cálculos de equilíbrio de fases, envolvendo a formação de hidratos.

Sendo assim, uma abordagem que seja capaz de retratar o equilíbrio de fases, juntamente com a formação de hidratos, ao longo do escoamento em tubulações referentes à produção de óleo e gás, é de extrema importância para estudos de Garantia de Escoamento envolvendo a problemática de hidratos, quando o interesse é operar fora da zona de risco de formação de hidratos. Quando a operação ocorre dentro da região de formação de hidratos (KINNARI *et al.*, 2015), a cinética de formação destes sólidos ganha importância pois, a partir do momento em que o sistema se encontra em uma região onde hidratos podem ser formados, deve ser feito um gerenciamento para que o crescimento destes sólidos não prejudique ou bloqueie o escoamento.

Capítulo 4

Metodologia

Para avaliar a formação de hidratos é necessário, primeiramente, caracterizar o escoamento nas linhas de produção. Dessa forma, cálculos de propriedades físicas (*e.g.*, massa específica, viscosidade *etc.*) e termodinâmicas (*e.g.*, entalpia) devem ser feitos juntamente com as equações de conservação para encontrar os perfis de temperatura e pressão ao longo de todo o sistema. A partir de então, ao gerar a curva de formação de hidratos a partir dos modelos termodinâmicos apresentados, é possível dizer se a linha está operando ou não em uma zona de risco, ou seja, em uma zona onde esses sólidos podem ser formados. Diagramas como aquele da Figura 2.3(b), os quais apresentam a curva de equilíbrio de hidratos juntamente com o envelope de fases da mistura referente ao fluido de produção, podem ser elaborados indicando as condições de temperatura e pressão sob as quais as linhas de produção se encontram.

A seguir são listadas as hipóteses e considerações assumidas na modelagem do escoamento e nas simulações:

- Escoamento unidimensional em regime estacionário;
- Consideração do escoamento como bifásico: água e óleo sendo tratados como um único fluido representando a fase líquida;
- A solubilidade do CO₂ em água é desprezada: é assumido que a fase aquosa contenha apenas água e, portanto, a fração de água na fase aquosa é igual a 1 (*i.e.*, $x_W = 1$);
- Os Parâmetros de interação binária utilizados são os fornecidos pelos *software* Multiflash[®] e estão apresentados na Tabela E.2;
- Foi escolhida uma geometria de um poço real, considerando o *IP* real deste poço, e um fluido característico de óleo volátil, com composição retirada da literatura (de acordo com WHITSON e BRULE (2000)) para caracterizar uma zona de interesse.

Os cálculos de propriedades físicas e termodinâmicas, nessa tese, foram realizados conforme o trabalho anterior de GUEDES *et al.* (2020), no qual são apresentadas as correlações empíricas para cálculos de massa específica, viscosidade *etc.*, assim como cálculos referentes a propriedades de pseudo-componentes. No trabalho de GUEDES *et al.* (2020), a linha de produção foi modelada conforme uma tubulação com seção transversal circular, com equações de conservação aplicadas para um escoamento unidimensional. Esta mesma abordagem foi adotada neste trabalho. A principal diferença entre o trabalho anterior de GUEDES *et al.* (2020) e a presente proposta de tese está no tipo de modelagem aplicada ao escoamento multifásico. GUEDES *et al.* (2020) utilizou uma modelagem do tipo homogênea, com as equações de BEGGS e BRILL (1973), aplicadas para um escoamento em estado estacionário, onde o fluido produzido não continha água. No presente são utilizadas as equações do modelo *Drift-Flux*, conforme apresentadas por TEIXEIRA *et al.* (2017), possibilitando cálculos transientes. Conforme explicado na seção a seguir, uma modificação no termo de geração de vapor das equações do modelo *Drift-Flux* foi necessária.

A escolha da modelagem *DFM*, ao invés da *TFM*, é justificada pelos resultados apresentados no trabalho de GÓES *et al.* (2023), no qual foram feitas comparações entre dados experimentais, resultados calculados pelas modelagens *DFM* e *TFM*, além de resultados obtidos pelos *softwares* OLGA[®] e ALFAsim[®], sendo este último pertencente à companhia ESSS e ainda em desenvolvimento (ESSS, 2019). A modelagem *DFM* apresentou superioridade com relação ao tempo computacional, quando comparada a modelagem *TFM*, além de resultados com acurácias próximas após comparação com dados experimentais.

Conforme apresentado na Seção 2.2.1, em sistemas de produção de petróleo é mais comum se observar uma mistura de compostos formadores de hidrato do que a presença de apenas um componente. O óleo produzido geralmente é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos e, em alguns casos, por compostos como H₂S, N₂ e CO₂. Desse modo, a curva de equilíbrio de hidratos é caracterizada pela Figura 2.3(b). De acordo com a Seção 2.1, hidratos do tipo I são encontrados em sua maioria na natureza e aqueles do tipo II são tipicamente encontrados em processos e operações de óleo e gás. Isso ocorre pois, como sistemas de óleo e gás geralmente contém misturas com metano, raramente serão encontradas estruturas do tipo sI. Uma metodologia capaz de caracterizar fluidos com composições típicas de poços produtores de petróleo foi escolhida para a determinação da curva de equilíbrio de hidratos. O modelo de PARRISH e PRAUSNITZ (1972) foi escolhido para determinar a curva de equilíbrio referente a estruturas do tipo II. Este é baseado no modelo de DER WAALS e PLATTEEUW (1959), cuja aplicação é estendida para misturas e a pressão parcial é substituída pela fugacidade da fase vapor. Desse modo é possível contabilizar as não idealidades da fase vapor e estender o modelo para

pressões mais elevadas.

Juntamente com os cálculos para definir a curva de equilíbrio termodinâmico para formação de hidratos, a aplicação de procedimentos para cálculo de *flash* trifásico, a partir do qual se pode definir as regiões de equilíbrio entre as fases, foi feita de modo a gerar um diagrama conforme aquele apresentado na Figura 2.3(b).

A partir da caracterização das condições do escoamento e da definição das zonas de risco à formação de hidratos, é possível então gerenciar as condições para formação destes sólidos. Como as condições de produção variam ao longo do tempo, as condições de temperatura e pressão que inicialmente não se encontravam dentro da zona de risco de hidrato podem vir a estar dentro desta região. Sendo assim, é necessário adotar uma estratégia capaz de gerenciar as condições de formação desses sólidos de modo que a produção não se encontre nesta zona de risco. Como já foi apresentado, existe a abordagem baseada no deslocamento da curva de equilíbrio de hidratos, o que pode ser feito, por exemplo, através da injeção de metanol. Outra estratégia seria isolar a *flowline* para que a temperatura do sistema não atingisse valores abaixo da temperatura de equilíbrio de hidratos.

Neste trabalho, no entanto, será adotada outra abordagem, sendo baseada na modificação das condições de operação. Ou seja, são realizadas simulações para caracterizar possíveis cenários de produção ao longo do tempo e, caso alguma cenário esteja em uma zona de formação de hidratos, a válvula presente no *topside* será manipulada para alterar as condições ao longo da linha de produção. De acordo com GUO *et al.* (2014), através da despressurização é possível deslocar as condições do sistema para fora da zona de risco de hidratos, o que pode ser feito, por exemplo, através da redução de pressão pela abertura da válvula localizada no *topside*.

A pressão a jusante da válvula será fixada (P_{sep}) e a pressão a montante (P_{rt}) é calculada de acordo com DUUS (2013), conforme a Eq. (4.1), em que ρ_m é a massa específica da mistura, W_T é a vazão mássica total da mistura, A_v é a área da seção transversal da válvula, C_d é o coeficiente de descarga da válvula e u a abertura da válvula ($0 < u < 1$). Foi adotado o valor de $C_d = 0,84$, o mesmo valor utilizado por DUUS (2013), o qual é o valor padrão definido pelo *software* de escoamento multifásico OLGA[®]. O valor para diâmetro da válvula adotado é de $d_v = 0,0762$ m.

$$P_{rt} = P_{sep} + \frac{1}{\rho_m} \left(\frac{W_T}{C_d A_v u} \right)^2 \quad (4.1)$$

A variável a partir da qual é tomada a decisão de manipular ou não a válvula é o ΔT_{sub} apresentado na Eq. (2.12). Para uma determinada pressão do sistema ($P_{sistema}$), é calculada a diferença entre a temperatura de equilíbrio do hidrato

($T_{hidrato}^{eq}$) e a temperatura do sistema ($T_{sistema}$). Caso $T_{sistema} > T_{hidrato}^{eq}$, $\Delta T_{sub} < 0$ e não ocorre a formação de hidratos. Caso contrário (*i.e.*, $\Delta T_{sub} > 0$), o sistema se encontra na zona de risco de formação destes sólidos. Comparando com o *software* OLGA[®], é fornecida uma curva de equilíbrio de hidrato para o programa, a partir da qual é calculada a variável *DTHYD*, a qual apresenta mesmo significado de ΔT_{sub} .

O tipo de gerenciamento apresentado é descrito por KINNARI *et al.* (2015) como um modo de operação fora da região de risco à formação de hidratos. Um outro tipo de gerenciamento apresentado por KINNARI *et al.* (2015) é permitir que o sistema opere dentro da zona de risco. Neste último, é necessário o conhecimento da cinética de formação de hidratos, a qual não será abordada nesse trabalho. O gerenciamento do sistema é realizado de modo a não permitir que as condições se encontrem dentro da zona de risco de hidrato. O estudo é realizado com o intuito de mostrar estratégias de operação.

A maioria dos trabalhos referentes à Garantia de Escoamento tem como objetivo o uso de *softwares* comerciais, como o OLGA[®], para simular diferentes situações operacionais e gerar as melhores estratégias para garantir o escoamento. Já com relação à formação de hidratos, a maioria dos estudos visam obter uma modelagem capaz de prever a formação destes sólidos, assim como o comportamento dos mesmos após serem formados. Sendo assim, a presente tese apresenta como diferencial, uma abordagem capaz de prever as condições de formação de hidratos, através de modelos termodinâmicos já bem estabelecidos, juntamente com a previsão das condições do escoamento (*e.g.*, pressão, temperatura *etc.*) através da modelagem do escoamento multifásico, além da possibilidade de manipular a válvula no *topside* para alterar as condições de operação do sistema de produção.

4.1 Etapas da Simulação do Escoamento

4.1.1 Dados de Entrada do Modelo

De modo a desenvolver a metodologia proposta, estratégias de cálculo foram implementadas ao longo de todas as etapas da simulação do escoamento. Primeiramente deve ser definido o tipo de fluido a ser avaliado e a sua composição. WHITSON e BRULE (2000), por exemplo, apresentam fluidos de reservatório contendo hidrocarbonetos de metano a C₇₊ e os compostos não hidrocarbonetos CO₂ e N₂. Para avaliar a condição de formação de hidrato é necessária a presença de água como mais um dos componentes do fluido. As propriedades dos componentes puros e os parâmetros de interação binária foram obtidos no Multiflash[®] (INFOCHEM/KBC, 2017) e estão apresentados no Apêndice E.

Após definição do tipo de fluido e de sua composição global (z), os dados de

entrada são fixados para cada caso de estudo simulado, podendo variar de caso para caso, sendo descritos a seguir:

- Pressão do reservatório (P_r), fornecida em Pa;
- Pressão a jusante da válvula *choke* (P_{sep}), fornecida em Pa;
- Temperatura do reservatório (T_r), fornecida em K;
- Pressão de entrada da linha (P_i), fornecida em Pa;
- Diâmetro interno no poço ($d_{w,i}$), fornecida em m;
- Espessura do isolamento (e_i), fornecida em m;
- Índice de Produtividade (IP), fornecido em $(\text{Sm}^3/\text{d})/\text{Pa}$;
- Abertura da válvula *choke* (u).

O ponto de entrada da linha é considerado como o fundo do poço, onde é atribuído um valor inicial para a pressão (P_i). O valor final é calculado através de um procedimento iterativo, no qual é possível obter a pressão de fundo do poço fixando a pressão da saída da linha (P_{sep}).

Os parâmetros do modelo são os mesmos para todos os casos, sendo definidos a seguir:

- Condição padrão de pressão: $P_{SC} = 101325$ Pa;
- Condição padrão de temperatura: $T_{SC} = 288,7$ K;
- Massa específica da água em Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP): $\rho_{w,SC} = 998,104$ kg/m³;
- Massa molar do ar: $M_{ar} = 28,97$ g/mol;
- Constante universal dos gases: $R = 8,314$ Pa/K/mol.

As Condições Padrão de Temperatura e Pressão normalmente se referem a condições atmosféricas, podendo variar entre diferentes companhias, regiões e aplicações. As condições adotadas nesse estudo são as utilizadas pelo *software* OLGA® (SCHLUMBERGER, 2017b). A massa específica da água em CPTP foi obtida em SCHIETZ (2009).

4.1.2 Cálculo das Propriedades do Óleo

A partir da definição dos dados de entrada do modelo é possível calcular as propriedades do óleo. Algumas hipóteses e aproximações foram adotadas nesta etapa, para fins de comparação e verificação dos resultados com o *software* Multiflash® (INFOCHEM/KBC, 2017).

Considerando a composição global do fluido (*i.e.*, fluido contendo hidrocarbonetos de metano a C_{7+} e os compostos não hidrocarbonetos CO_2 e N_2) e a temperatura do reservatório, primeiramente é calculada a pressão de ponto de bolha na temperatura do reservatório (P_{br}). O algoritmo de cálculo implementado neste trabalho foi baseado no algoritmo proposto por SANDLER *et al.* (1986), podendo ser visualizado na Figura B.3. Considerando a Equação de Estado (EdE) de PENG e ROBINSON (1976a), a fugacidade da fase vapor e da fase líquida são fornecidas pelas Eqs. B.102 e Eqs. B.103, respectivamente, as quais são apresentadas no Apêndice B.10.1.

Os fluidos de reservatório podem ser caracterizados por propriedades como RGO e densidade do óleo e do gás (*cf.* Seção 3.1). Considerando as condições padrão de temperatura e pressão (T_{SC} e P_{SC}) e a Equação de Estado (EdE) de PENG e ROBINSON (1976a), para uma composição global do fluido é realizado um cálculo típico de *Flash* (*cf.* Figura B.1) para determinar a composição e as propriedades do óleo e do gás. O fator de compressibilidade para cada fase ($Z_{o,SC}$ e $Z_{v,SC}$) é calculado a partir da Eq. B.104. O volume molar das fases, assim como a massa molar são dados pelas Eqs. 4.2 e 4.3, respectivamente.

$$V_{o,SC} = \frac{Z_{o,SC}RT_{SC}}{P_{SC}} \quad (4.2a)$$

$$V_{v,SC} = \frac{Z_{v,SC}RT_{SC}}{P_{SC}} \quad (4.2b)$$

$$M_{o,SC} = \sum_{i=1}^n x_{i,SC}M_i \quad (4.3a)$$

$$M_{v,SC} = \sum_{i=1}^n y_{i,SC}M_i \quad (4.3b)$$

4.1.3 Cálculo das Propriedades da Fase Líquida (Óleo + Água)

Para o caso em que o poço esteja produzindo água juntamente com óleo e gás, além da RGO (Razão Gás/Óleo) e densidade do óleo e do gás, a caracterização também inclui RGL (Razão Gás/Líquido), BSW (*Basic Sediments and Water*) e densidade da água. Considerando as condições padrão de temperatura e pressão

(T_{SC} e P_{SC}) e a Equação de Estado (EdE) de PENG e ROBINSON (1976a), para uma composição global do fluido é realizado um cálculo de *Flash* trifásico (*c.f.* Figura B.4) para determinar a composição e as propriedades do óleo, do gás e da água. Os testes de verificação de 1 fase e de 2 fases estão apresentados nas Figuras B.6 e B.7, respectivamente, sendo detalhados na respectiva Seção B.10.4 do Apêndice B. O fator de compressibilidade para cada fase ($Z_{LI,SC}$, $Z_{LII,SC}$ e $Z_{v,SC}$) é calculado a partir da Eq. B.104, em que L^I representa a fase líquida rica em hidrocarbonetos e L^{II} representa a fase líquida aquosa. O volume molar das fases, assim como a massa molar são dados pelas Eqs. 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$V_{LI,SC} = \frac{Z_{LI,SC}RT_{SC}}{P_{SC}} \quad (4.4a)$$

$$V_{LII,SC} = \frac{Z_{LII,SC}RT_{SC}}{P_{SC}} \quad (4.4b)$$

$$V_{v,SC} = \frac{Z_{v,SC}RT_{SC}}{P_{SC}} \quad (4.4c)$$

$$M_{LI,SC} = \sum_{i=1}^n x_{i,SC}^I M_i \quad (4.5a)$$

$$M_{LII,SC} = \sum_{i=1}^n x_{i,SC}^{II} M_i \quad (4.5b)$$

$$M_{v,SC} = \sum_{i=1}^n y_{i,SC} M_i \quad (4.5c)$$

4.1.4 Modelagem do Escoamento Monofásico: Escoamento na Coluna de Produção

A modelagem do escoamento apresentada na Seção 2.3 é aplicada quando as condições de temperatura e pressão do fluido presente na linha de produção caracterizam o escoamento como multifásico. No entanto, dependendo do tipo de fluido presente no reservatório e das condições de temperatura e pressão no fundo do poço, o fluido que entra na coluna de produção pode se apresentar sob a forma monofásica líquida. Partindo desse cenário, torna-se necessária uma modelagem capaz de caracterizar o escoamento monofásico na linha de produção, além de sua transição para escoamento multifásico, o que ocorre ao longo da linha pela perda de carga e redução de temperatura em direção a superfície. De acordo com ISHII e HIBIKI (2011), as equações de conservação para uma fase k quando escoam isoladamente são dadas a seguir (*c.f.*, Seção 2.3 e Apêndice A):

Conservação de massa:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \underline{v}_k) = 0 \quad (4.6)$$

Conservação de momentum:

$$\frac{\partial \rho_k \underline{v}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \underline{v}_k \underline{v}_k) = \rho_k \underline{g}_k + \nabla \cdot \underline{\tau}'_k - \nabla P_k \quad (4.7)$$

Conservação de energia (total):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_k \left(\hat{U}_k + \frac{1}{2} v_k^2 \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho_k \left(\hat{U}_k + \frac{1}{2} v_k^2 \right) \underline{v}_k \right] = & \rho_k (\underline{v}_k \cdot \underline{g}_k) \\ & - \nabla \cdot \underline{q}_k + \dot{q}_k + \\ & \nabla \cdot [\underline{\tau}'_k \cdot \underline{v}_k] - (\nabla \cdot P_k \underline{v}_k) + \end{aligned} \quad (4.8)$$

em que $\underline{\tau}'_k$ representa a tensão viscosa, \hat{U}_k representa a energia interna, \underline{q}_k e \dot{q}_k representam o vetor fluxo térmico (condução de calor por mecanismo molecular) e a transferência de energia por mecanismos como radiação, respectivamente.

Ao tomar o produto escalar do vetor velocidade \underline{v}_k com a equação de conservação de *momentum* e, então, rearranjando, com o uso da equação de conservação da continuidade, o resultado final é a equação de variação da energia cinética:

Variação de energia cinética:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_k v_k^2 \right) + \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_k v_k^2 \underline{v}_k \right) = & \rho_k (\underline{v}_k \cdot \underline{g}_k) + \\ & \nabla \cdot [\underline{\tau}'_k \cdot \underline{v}_k] + (-\underline{\tau}'_k : \nabla \underline{v}_k) - \\ & (\nabla \cdot P_k \underline{v}_k) - P_k (-\nabla \cdot \underline{v}_k) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Ao subtrair a Eq. (4.9) da Eq. (4.8), é obtida a equação de variação da energia interna:

Variação de energia interna:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_k \hat{U}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \hat{U}_k \underline{v}_k) = & - \nabla \cdot \underline{q}_k + \dot{q}_k + \\ & P_k (-\nabla \cdot \underline{v}_k) - (-\underline{\tau}'_k : \nabla \underline{v}_k) \end{aligned} \quad (4.10)$$

A partir da definição termodinâmica de entalpia e energia interna é obtida a equação a seguir:

$$\rho_k \hat{U}_k = \rho_k \hat{H}_k - P_k \quad (4.11)$$

Substituindo a Eq. (4.11) na Eq. (4.10) é obtida a equação da variação de entalpia:

Variação da entalpia:

$$\frac{\partial \rho_k \hat{H}_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \hat{H}_k \underline{v}_k) = \frac{\partial P_k}{\partial t} - \nabla \cdot \underline{q}_k + \dot{q}_k + \underline{v}_k \cdot \nabla P_k + (-\underline{\tau}'_k : \nabla \underline{v}_k) \quad (4.12)$$

em que o termo $(-\underline{\tau}'_k : \nabla \underline{v}_k)$ representa a degradação de energia mecânica em energia térmica, chamado de aquecimento por dissipação viscosa (ou perda por atrito). A dissipação viscosa pode produzir um aumento considerável de temperatura em sistemas com elevados valores de viscosidade e elevados gradientes de velocidade, como por exemplo em sistemas de lubrificantes (BIRD *et al.*, 2002).

Considerando que o escoamento seja monofásico líquido ($k = l$) unidimensional na direção axial x de uma tubulação cilíndrica, que não haja transferência de energia por radiação ($\dot{q}_k = 0$), que a transferência de energia por condução seja dada em função fluxo de calor através da parede (Q_{mw}), que a dissipação viscosa seja negligenciada e que o termo referente à tensão viscosa ($\nabla \cdot \underline{\tau}'_k$) seja resultante do atrito ou da tensão de cisalhamento na parede (F_{mw}), as Eqs. (4.6), (4.7) e (4.12) são então escritas conforme as equações a seguir:

Equação da continuidade da fase líquida:

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \frac{\partial [\rho_l v_l]}{\partial x} = 0 \quad (4.13)$$

Equação da quantidade de movimento da fase líquida:

$$\frac{\partial [\rho_l v_l]}{\partial t} + \frac{\partial [\rho_l v_l^2]}{\partial x} = -\rho_l g \text{sen}(\theta) - F_{mw} - \frac{\partial P}{\partial x} \quad (4.14)$$

Equação de energia da fase líquida:

$$\frac{\partial [\rho_l \hat{H}_l]}{\partial t} + \frac{\partial [\rho_l v_l \hat{H}_l]}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial t} + Q_{mw} + v_l \frac{\partial P}{\partial x} \quad (4.15)$$

Tomando as Eqs. (2.25), (2.27) e (2.28) e fazendo com que $\alpha_v = 0$, ou seja, tornando o escoamento monofásico líquido, é possível concluir que as equações resultantes são idênticas às Eqs. (4.13), (4.14) e (4.15). Portanto, está provado que as equações do modelo de mistura *Drift-flux* resultam nas equações referentes ao escoamento monofásico líquido quando $\alpha_v = 0$.

4.1.5 Cálculo da Pressão de Fundo do Poço (P_{wb})

Conforme apresentado na Seção 4.1.1, uma das etapas da simulação consiste em calcular a pressão de fundo do poço, P_{wb} , a partir de dado valor inicial de pressão. De modo a realizar este cálculo, um procedimento iterativo, apresentado na Figura 4.1, foi proposto para calcular a pressão de entrada da linha, P_{wb} , para uma tolerância relativa de $\epsilon_P = 1 \times 10^{-5}$. As variáveis a serem especificadas e os parâmetros a serem definidos como dados de entrada do modelo foram previamente apresentados na Seção 4.1.1. A etapa central do procedimento iterativo consiste em cálculos que resultam em perfis de pressão e temperatura ao longo de uma linha de produção, através da simulação do escoamento multifásico (*c.f.* Seção 2.3).

O cálculo da pressão de ponto de bolha do reservatório é realizado pelo procedimento apresentado na Seção B.9 (*c.f.* Figura B.3). A vazão de líquido em condições padrão de temperatura e pressão é calculada através da relação apresentada para IPR composto na Seção 3.1.1. A vazão mássica total é calculada pela Eq. (3.15). Relações para calcular as propriedades das fases são apresentadas mais adiante nesse trabalho, podendo ser visualizadas na Seção 5.1.3.

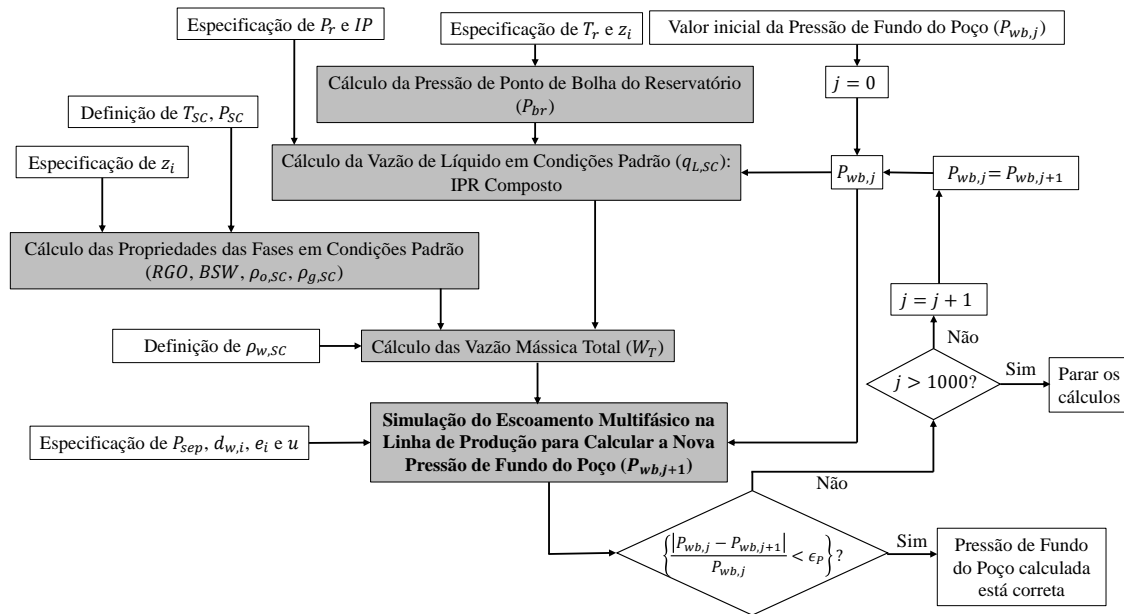


Figura 4.1: Procedimento iterativo para o cálculo da pressão de fundo do poço.

A etapa definida na Figura 4.1 como **Simulação do Escoamento Multifásico** é descrita na Figura 4.2. Nesta etapa, são fornecidas a temperatura (T_i) e pressão (P_i) de entrada da linha de produção. Tais condições são definidas como a temperatura do reservatório (T_r) e a pressão de fundo do poço (P_{wb}), respectivamente. O objetivo do algoritmo apresentado na Figura 4.1 é obter um novo valor para a pressão de fundo do poço ($P_{wb,j+1}$), a partir de um valor fornecido por

uma iteração anterior ($P_{wb,j}$), até que o critério de convergência adotado na Figura 4.1 seja alcançado. A simulação do escoamento multifásico na linha de produção fornece, dentre outros resultados, os valores de temperatura ($T_{rt,j}$), pressão ($P_{rt,j}$) e massa específica da mistura (ρ_m) na saída da linha, ou seja, no topo do *riser*, em um ponto a montante da válvula *choke* no *topside*. O valor de pressão a jusante da válvula é fixado como P_{sep} e, dados os valores do coeficiente de descarga (C_d), da abertura (u) e da área da válvula (A_v), esta última calculada através do diâmetro definido para a válvula (d_v), e calculado W_T pelo IPR composto, é possível calcular a perda de carga através da válvula e, portanto, a pressão a montante da *choke* ($P_{rt,calc}$) pela Eq. (4.1). Caso a pressão calculada pela perda de carga através da válvula ($P_{rt,calc}$) seja menor ou maior do que a calculada pelo modelo de escoamento ($P_{rt,j}$), uma relação baseada no erro relativo ϵ é proposta para calcular um novo valor da pressão de fundo do poço ($P_{wb,j+1}$).

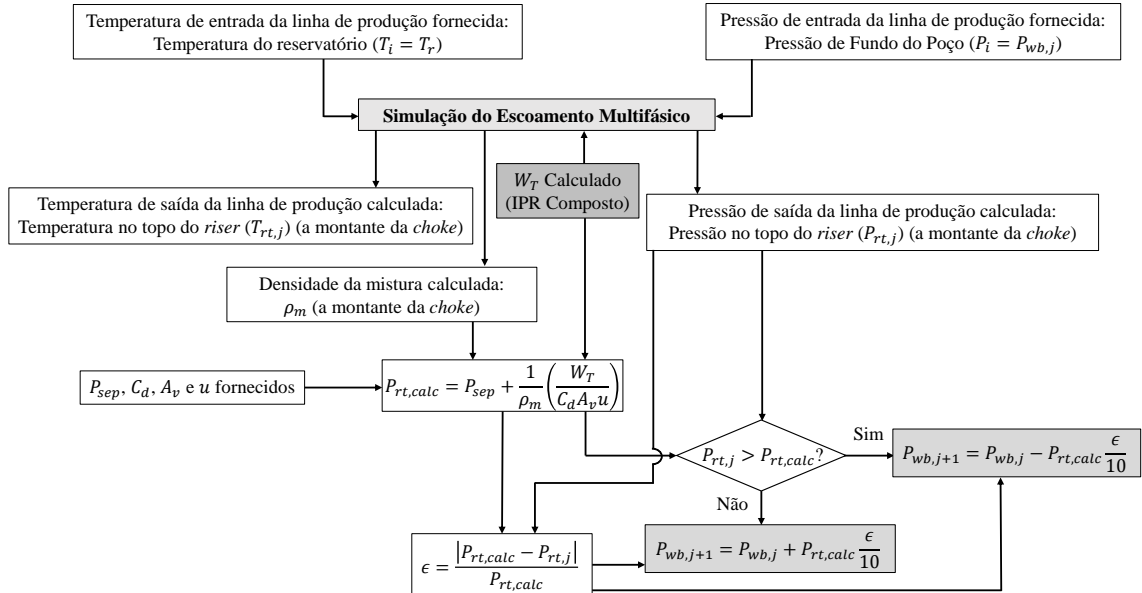


Figura 4.2: Procedimento para o cálculo do novo valor do procedimento iterativo da pressão de fundo do poço.

4.1.6 Implementação das Equações para Resolução com o Código DASSLC

As equações de conservação são caracterizadas por equações diferenciais parciais no tempo e em uma variável espacial. No trabalho de TEIXEIRA *et al.* (2015) e TEIXEIRA *et al.* (2017), para solução dessas equações foi utilizado o *Transverse Method of Lines*, onde as derivadas no tempo são discretizadas, convertendo o problema em um sistema de equações diferenciais ordinárias, e as derivadas espaciais são integradas por um código como o DASSLC (SECCHI, 2012), MATLAB[®]. A mesma abordagem foi utilizada neste trabalho, ressaltando que são consideradas apenas simulações estacionárias, ou seja, os termos referentes às derivadas no tempo foram removidos do equacionamento (anulados no *software*). As variáveis y e as derivadas espaciais yp , assim como seus respectivos índices, são definidas a seguir:

- $y(1) = P; yp(1) = \frac{dP}{dx}$
- $y(2) = \alpha_v; yp(2) = \frac{d\alpha_v}{dx}$
- $y(3) = v_m; yp(3) = \frac{dv_m}{dx}$
- $y(4) = \rho_m; yp(4) = \frac{d\rho_m}{dx}$
- $y(5) = \rho_v; yp(5) = \frac{d\rho_v}{dx}$
- $y(6) = G1; yp(6) = \frac{dG1}{dx}$
- $y(7) = \hat{v}_v^{des}; yp(7) = \frac{d\hat{v}_v^{des}}{dx}$
- $y(8) = T; yp(8) = \frac{dT}{dx}$
- $y(9) = \hat{H}_m; yp(9) = \frac{d\hat{H}_m}{dx}$
- $y(10) = \hat{H}_v; yp(10) = \frac{d\hat{H}_v}{dx}$
- $y(11) = \hat{H}_l; yp(11) = \frac{d\hat{H}_l}{dx}$
- $y(12) = \beta_{mass}; yp(12) = \frac{d\beta_{mass}}{dx}$

em que $G1$ representa o grupo de variáveis da derivada espacial do lado direito da Eq. (2.26).

$$G1 = \frac{\alpha_v \rho_v \rho_l \hat{v}_v^{des}}{\rho_m} \quad (4.16)$$

Os resíduos *res* a serem zerados pelo código DASSLC são definidos a seguir:

- $res(1) = -v_m \frac{d\rho_m}{dx} - \rho_m \frac{dv_m}{dx} = -y(3)yp(4) - y(4)yp(3)$
- $res(2) = \Gamma_v - \alpha_v \rho_v \frac{dv_m}{dx} - \alpha_v v_m \frac{d\rho_v}{dx} - \rho_v v_m \frac{d\alpha_v}{dx} - \frac{dG1}{dx} = \Gamma_v - y(2)y(5)yp(3) - y(2)y(3)yp(5) - y(5)y(3)yp(2) - yp(6)$
- $res(3) = -\rho_m g \text{sen}\theta - F_{mw} - \frac{\hat{v}_v^{des}}{1 - \alpha_v} \frac{dG1}{dx} - \frac{G1}{1 - \alpha_v} \frac{d\hat{v}_v^{des}}{dx} - \frac{G1 \hat{v}_v^{des}}{(1 - \alpha_v)^2} \frac{d\alpha_v}{dx} - v_m^2 \frac{d\rho_m}{dx} - 2\rho_m v_m \frac{dv_m}{dx} - \frac{dP}{dx} = -y(4)g \text{sen}\theta - F_{mw} - \frac{y(7)}{1 - y(2)} yp(6) - \frac{y(6)}{1 - y(2)} yp(7) - \frac{y(6)y(7)}{[1 - y(2)]^2} yp(2) - y(3)^2 yp(4) - 2y(4)y(3)yp(3) - yp(1)$
- $res(4) = y(4) - \rho_m^{calc}$
- $res(5) = y(5) - \rho_v^{calc}$
- $res(6) = y(6) - G1^{calc}$
- $res(7) = y(7) - \hat{v}_v^{des,calc}$
- $res(8) = Q_{mw} - (\hat{H}_v - \hat{H}_l) \frac{dG1}{dx} - G1 \frac{d\hat{H}_v}{dx} + G1 \frac{d\hat{H}_l}{dx} + \frac{dP}{dx} \left[v_m + \frac{\alpha_v (\rho_l - \rho_v) \hat{v}_v^{des}}{\rho_m} \right] - \hat{H}_m v_m \frac{d\rho_m}{dx} - \hat{H}_m \rho_m \frac{dv_m}{dx} - \rho_m v_m \frac{d\hat{H}_m}{dx} = Q_{mw} - [y(10) - y(11)]yp(6) - y(6)yp(10) + y(6)yp(11) + yp(1) \left[y(3) + \frac{y(2)[\rho_l^{calc} - y(5)]y(7)}{y(4)} \right] - y(9)y(3)yp(4) - y(9)y(4)yp(3) - y(4)y(3)yp(9)$
- $res(9) = y(9) - \hat{H}_m^{calc}$
- $res(10) = y(10) - \hat{H}_v^{calc}$
- $res(11) = y(11) - \hat{H}_l^{calc}$
- $res(12) = y(12) - \beta_{mass}^{calc}$

Vale ressaltar que o resíduo $res(6)$, referente ao grupo de variáveis representado por $G1$, deve ser zerado para encontrar apenas o valor de ρ_l , já que o valor de α_v vem da Eq. (2.26) e é obtido ao zerar o resíduo $res(2)$. Já os valores de ρ_m^{calc} , ρ_v^{calc}

e $\hat{v}_v^{des,calc}$ incluídos no grupo de variáveis $G1$ são obtidos ao zerar os resíduos $res(4)$, $res(5)$ e $res(7)$, respectivamente.

As variáveis com sobrescrito *calc* são calculadas por:

- ρ_l^{calc} e $\rho_v^{calc} \rightarrow$ EdE-PR em função de $y(1)$ e $y(8)$
- \hat{H}_l^{calc} e $\hat{H}_v^{calc} \rightarrow$ termodinâmica em função de $y(1)$ e $y(8)$
- $\beta_{mass}^{calc} \rightarrow$ cálculos de *flash* em função de $y(1)$ e $y(8)$
- $\hat{v}_v^{des,calc} = \langle v_v^{des} \rangle_\alpha + (C_0 - 1) \{y(2)v_v + [1 - y(2)v_l]\}$

$$v_v = y(3) + \frac{\rho_l^{calc}}{y(4)}y(7)$$

$$v_l = y(3) - \frac{y(2)\rho_v^{calc}}{[1 - y(2)]y(4)}y(7)$$

- $G1 = \frac{y(2)\rho_v\rho_l}{\rho_m^{calc}}\hat{v}_v^{des,calc}$
- $\rho_m^{calc} = y(2)\rho_v^{calc} + [1 - y(2)]\rho_l^{calc}$
- $\hat{H}_m^{calc} = \frac{y(2)\rho_v^{calc}\hat{H}_v^{calc} + [1 - y(2)]\rho_l^{calc}\hat{H}_l^{calc}}{\rho_m^{calc}}$

O comando "*if elseif*", disponível no MATLAB[®], foi utilizado dentro da rotina de integração da DASSLC para fazer o chaveamento entre as condições de escoamento monofásico e bifásico. Quando $\alpha_v \rightarrow 0$, o equacionamento bifásico do *DFM* tende ao equacionamento monofásico (comportamento provado posteriormente na Seção 5.1.4). No entanto, alguns termos precisam ser ajustados para que possam representar o escoamento monofásico, conforme apresentado a seguir.

if $\beta_{mass} > 0$

$$F_{mw} = \phi_v^2 \left(\frac{dP}{dx} \right)_{f(v)} \quad (4.17)$$

$$\hat{v}_v^{des,calc} = \langle v_v^{des} \rangle_\alpha + (C_0 - 1) \{y(2)v_v + [1 - y(2)v_l]\} \quad (4.18)$$

elseif $\beta_{mass} \leq 0$

$$F_{mw} = \left(\frac{dP}{dx} \right)_{f(l)} \quad (4.19)$$

$$\hat{v}_v^{des,calc} = 0 \quad (4.20)$$

Para o condicional de $\beta_{mass} > 0$ o escoamento é bifásico e não há modificações dos termos referentes à perda friccional e à velocidade de deslizamento, ou seja, as

Eqs. (4.17) e (4.18) são mantidas conforme as Eqs. (2.33) e (2.29). Caso contrário, quando não há vaporização, o escoamento é assumido monofásico líquido. Neste caso, a velocidade de deslizamento é assumida como nula (*c.f.*, Eq. (4.20)) (conforme provado posteriormente na Seção 5.1.4). Já a perda friccional é assumida como a perda por atrito considerando apenas a fase líquida (*c.f.*, Eqs. (4.19) e (2.38)).

Vale ressaltar que a fração mássica vaporizada adotada no condicional *if elseif* pode ser tanto β_{mass}^{calc} , a qual é calculada diretamente pelo cálculo de *Flash* (*c.f.*, Apêndice B.10) dadas a temperatura ($y(8)$) e a pressão ($y(1)$), ou então pode ser dada por $y(12)$. No entanto, $y(12)$ durante a rotina da DASSLC não assume valores nulos, mas sim muito próximos de zero, como 1×10^{-25} e, portanto, o condicional $y(12) \leq 0$ nunca existiria. Para isso, pode-se colocar uma tolerância como $y(12) > 1 \times 10^{-4}$ e $y(12) \leq 1 \times 10^{-4}$.

Para simular as condições de escoamento, o poço de produção foi dividido em seções. As condições de fundo do poço caracterizam um escoamento monofásico quando a pressão de fundo do poço é maior que a pressão do ponto de bolha, para uma dada temperatura de fundo. Portanto, para este caso, inicialmente $\beta_{mass} = 0$. Considerando que não haja gás sendo injetado no poço, $\alpha_v = 0$. Desse modo, ao longo da linha, o fluido vai sofrendo uma perda de carga e uma queda de temperatura, o que faz com que, em determinado ponto, $\beta_{mass} > 0$ e o escoamento passa a se tornar bifásico.

4.2 Etapas do Procedimento Iterativo para os Cálculos de Equilíbrio de Hidratos

A etapa central deste trabalho consiste em definir as condições nas quais podem ocorrer a formação de hidratos, através de cálculos termodinâmicos de equilíbrio de fases. Baseado no que foi apresentado na Seção 3.2, um procedimento para o cálculo do equilíbrio termodinâmico da formação de hidratos foi proposto, conforme apresentado na Figura 4.3. O passo a passo deste procedimento, assim como as condições e hipóteses assumidas para os cálculos, são apresentados com mais detalhes a seguir, nesta seção.

Algumas condições foram definidas para iniciar o cálculo apresentado na Figura 4.3. Primeiramente, deve ser especificada a pressão P na qual a temperatura de equilíbrio do hidrato deve ser calculada. De acordo com MUNCK *et al.* (1988), em geral é considerado que as fases vapor e líquida (L_{HC}) sejam livres de água. Portanto, a composição z_k é referente ao fluido livre de água, incluindo os componentes formadores e não formadores de hidrato. Os oito componentes formadores podem ser visualizados na Tabela 2.2.

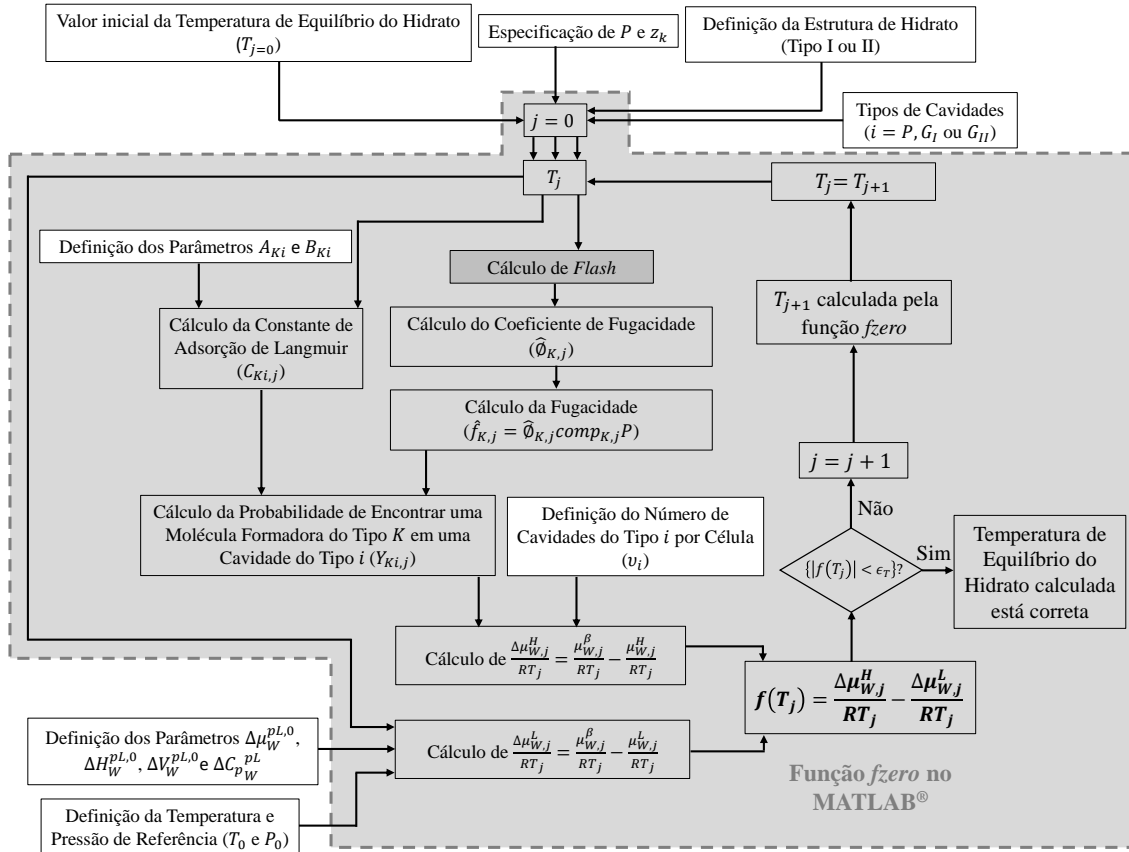


Figura 4.3: Procedimento para cálculo do equilíbrio termodinâmico da formação de hidratos.

De acordo com o que foi apresentado na Seção 3.2.2, as fases coexistentes para um sistema sujeito à formação de hidratos de gás são: a fase sólida hidrato ($\pi = H$), a fase vapor, cuja composição deve ser conhecida para uma base livre de água, a fase sólida gelo (abaixo de 273, 15 K) ou a fase líquida rica em água (acima de 273, 15 K). Neste trabalho é considerado um sistema que não apresenta temperaturas inferiores a 273, 15 K e, portanto, a água está presente em seu estado líquido.

4.2.1 Definição de Parâmetros e de Condições Iniciais

Após alguns testes para avaliar a convergência do modelo, o valor inicial para calcular a temperatura de equilíbrio do hidrato foi definido como $T_{j=0} = 280$ K. Para as condições de referência de temperatura e pressão foram adotados os valores apresentados em ATKINS (2010), ou seja, $T_0 = 273, 16$ K e $P_0 = 611$ Pa.

Os gases formadores de hidrato, assim como sua ocorrência em diferentes cavidades para as estruturas do tipo I e II, podem ser visualizados na Tabela 2.2. Conforme apresentado na Seção 2.1, enquanto que hidratos do tipo I são encontrados em sua maioria na natureza, aqueles do tipo II são tipicamente encontrados em processos e operações de óleo e gás. Portanto, para iniciar o procedimento da Figura

4.3, foi definida a estrutura de hidrato do tipo II. A partir da escolha da estrutura é possível definir os parâmetros a seguir:

- $i = P, G_{II}$: tipo de cavidade (pequena ou grande)
 - $P = 5^{12}, G_{II} = 5^{12}6^4$ (Nomenclatura de JEFFREY (1984))
- ν_i : número de cavidades do tipo i por molécula de água
 - tipo II: $\nu_P = 2/17, \nu_{G_{II}} = 1/17$

Os parâmetros apresentados para a estrutura do tipo II foram obtidos a partir da Tabela 2.1. Os valores para o número de cavidades do tipo i foram obtidos dividindo-se o número de cavidades por unidade de célula (*i.e.*, 16 e 8 para cavidades pequenas e grandes, respectivamente, do tipo II) pelo número de moléculas de água por unidade de célula (*i.e.*, 136 para cavidades pequenas e grandes do tipo II). Outras propriedades da estrutura do tipo II, como por exemplo o volume de cada célula, assim como para outras estruturas, podem ser consultadas na Tabela 2.1.

Os parâmetros A_{Ki} e B_{Ki} utilizados para o cálculo da constante de Langmuir foram obtidos a partir do trabalho de MUNCK *et al.* (1988), sendo apresentados na Tabela G.5. Para o cálculo da diferença de potencial químico entre a água em um estado hipotético β (μ_W^β) e na fase líquida rica em água L (μ_W^L), são necessários os parâmetros referentes a água líquida pura (pL) nas condições de referência (T_0, P_0), ou seja, os valores de $\Delta\mu_W^{pL,0}, \Delta H_W^{pL,0}, \Delta V_W^{pL,0}$, além do valor da capacidade calorífica independente da temperatura ΔC_{pW}^{pL} , os quais são apresentados na Tabela H.1.

Com os parâmetros definidos e as variáveis necessárias especificadas, o procedimento iterativo para determinar a temperatura de equilíbrio do hidrato é iniciado em $j = 0$ e destacado na Figura 4.3 pela região em cinza. Para encontrar a temperatura T_j foi utilizada a função *fzero* disponível no *software* MATLAB[®], a qual busca encontrar um valor de T_j para o qual $f(T_j)$ seja inferior a uma tolerância ϵ_T , ou seja, $f(T_j) < \epsilon_T$. O valor padrão definido para a tolerância da função *fzero* foi utilizado, ou seja, $\epsilon_T = 2,220e \times 10^{-16}$. A função para a qual a raiz T_j deve ser encontrada é fornecida pela Eq. (4.21), a qual tem origem na Eq. (3.27a).

$$f(T_j) = \frac{\Delta\mu_{W,j}^H}{RT_j} - \frac{\Delta\mu_{W,j}^L}{RT_j} \quad (4.21)$$

4.2.2 Cálculo do Termo $\Delta\mu_{W,j}^H$: Diferença entre os Estados β e H

O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.21) representa o cálculo da diferença de potencial químico entre a água em um estado hipotético β e na fase hidrato H ,

calculado para a iteração j . O cálculo deste termo é realizado pela Eq. (4.22), a qual tem origem na Eq. (3.30). O termo $Y_{Ki,j}$ é definido como a probabilidade de encontrar uma molécula formadora do tipo K em uma cavidade do tipo i , sendo calculado para a iteração j pela Eq. (4.23). Considerando a estrutura do tipo II, as cavidades podem ser de apenas dois tipos, sendo cavidades pequenas ou grandes. Portanto, o somatório em i vai de 1, referente a cavidades pequenas, a 2, referente a cavidades grandes. O número total de moléculas formadoras de hidrato, ou seja, moléculas do tipo K , é igual a N . O termo $C_{Ki,j}$ é definido como a constante de adsorção de Langmuir para o componente K em cavidades do tipo i , sendo calculado para a iteração j pela Eq. (4.24) (*c.f.*, Eq. (3.41)).

$$\frac{\Delta\mu_{W,j}^H}{RT_j} = \frac{\mu_W^\beta}{RT_j} - \frac{\mu_W^H}{RT_j} = -\sum_{i=1}^2 \nu_i \ln \left(1 - \sum_{K=1}^N Y_{Ki,j} \right) \quad (4.22)$$

$$Y_{Ki,j} = \frac{C_{Ki,j} \hat{f}_{K,j}}{1 + \sum_{l=1}^N C_{li,j} \hat{f}_{l,j}} \quad (4.23)$$

$$C_{Ki,j} = \frac{A_{Ki}}{T_j} \exp \left(\frac{B_{Ki}}{T_j} \right) \quad (4.24)$$

A fugacidade do componente K formador de hidrato, para a iteração j , presente na Eq. (4.23), é calculada pela relação apresentada na Eq. (4.25), a qual é baseada na Eq. (B.119). O termo $comp_{K,j}$ se refere a composição do componente K formador de hidrato, obtida após cálculos de *Flash* (*c.f.*, Figura B.1) a T_j e P para a composição global do fluido z_k , para a iteração j . Uma das variáveis fornecida pelos cálculos de *Flash* é a fração molar vaporizada (*c.f.*, Figura B.2), a partir da qual foi estabelecida uma relação para definir o termo $comp_{K,j}$, podendo ser visualizada na Eq. (4.26).

$$\hat{f}_{K,j} = \hat{\phi}_{K,j} comp_{K,j} P \quad (4.25)$$

$\beta_j < 0$ (fase líquida) :

$$\begin{aligned} comp_{K,j} &= z_{k=K} \\ (ind &= 1) \end{aligned} \quad (4.26a)$$

$0 \leq \beta_j \leq 1$ (região bifásica líquido + vapor) :

$$\begin{aligned} comp_{K,j} &= y_{k=K} \\ (ind &= 2) \end{aligned} \quad (4.26b)$$

$\beta_j > 1$ (fase vapor) :

$$\begin{aligned} comp_{K,j} &= z_{k=K} \\ (ind &= 2) \end{aligned} \quad (4.26c)$$

O parâmetro ind é utilizado para fazer um chaveamento entre as Eqs.(B.102) e (B.103), as quais são utilizadas para calcular o coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_{K,j}(T_j, P, comp_{K,j})$. Quando $ind = 1$, a coeficiente de fugacidade é calculado pela Eq. (B.103), em que $Z^L = \min[\text{raiz}(Z)]$ para $Z(T_j, P, comp_{K,j})$. Neste caso, Z^L representa o fator de compressibilidade da fase líquida rica em hidrocarbonetos. Já para $ind = 2$, o coeficiente de fugacidade é calculado pela Eq. (B.102), em que $Z^V = \max[\text{raiz}(Z)]$ para $Z(T_j, P, comp_{K,j})$.

4.2.3 Cálculo do Termo $\Delta\mu_{W,j}^L$: Diferença entre os Estados β e L

O segundo termo do lado direito da Eq. (4.21) representa o cálculo da diferença de potencial químico entre a água em um estado hipotético β e na fase líquida rica em água L , calculado para a iteração j . O cálculo deste termo é realizado pela Eq. (4.27), a qual tem origem na Eq. (3.27a), em que $\mu_{W,j}^{pL}$ é o potencial químico da água pura e $\hat{a}_{W,j}^L$ é a atividade da água na fase L .

$$\frac{\Delta\mu_{W,j}^L}{RT_j} = \frac{\Delta\mu_{W,j}^{pL}}{RT_j} - \ln \hat{a}_{W,j}^L \quad (4.27)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.27) é calculado pela Eq. (4.28) (*c.f.*, Eq. (3.48)), a qual é resultante da integração entre o estado de referência (T_0, P_0) e as condições de formação de hidrato (T_j, P) , com $\bar{T} = (T_j + T_0)/2$. Considerando a capacidade calorífica independente da temperatura, o termo $\Delta H_{W,j}^{pL}$ pode ser calculado pela Eq.(3.51), fazendo com que o terceiro termo do lado direito da Eq. (4.28) seja fornecido pela Eq. (4.29). Após a integração termo a termo, a Eq. (4.29) resulta na Eq. (4.30).

$$\frac{\Delta\mu_{W,j}^{pL}}{RT_j} = \frac{\Delta\mu_{W,j}^{pL,0}}{RT_0} + \frac{\Delta V_{W,j}^{pL,0}}{R\bar{T}}(P - P_0) - \int_{T_0}^{T_j} \frac{\Delta H_{W,j}^{pL}}{RT^2} dT \quad (4.28)$$

$$- \int_{T_0}^{T_j} \frac{\Delta H_{W,j}^{pL}}{RT^2} dT = - \left[\int_{T_0}^{T_j} \frac{\Delta H_{W,j}^{pL,0}}{RT^2} dT + \int_{T_0}^{T_j} \frac{\Delta C_{pW}^{pL}}{RT} dT - \int_{T_0}^{T_j} \Delta C_{pW}^{pL} \frac{T_0}{RT^2} dT \right] \quad (4.29)$$

$$-\int_{T_0}^{T_j} \frac{\Delta H_{W,j}^{pL}}{RT^2} dT = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_0} \right) (\Delta H_W^{pL,0} - \Delta C p_W^{pL} T_0) \right] - \frac{1}{R} \Delta C p_W^{pL} \ln \left(\frac{T_j}{T_0} \right) \quad (4.30)$$

A atividade da água na fase L para a iteração j pode ser calculada pela Eq. (4.31) (*c.f.*, Eq. (3.25)). De acordo com MUNCK *et al.* (1988), na ausência de inibidores (*e.g.*, metanol) a lei de Raoult é aplicada à fase aquosa e, portanto, o coeficiente de atividade é igual a 1 (γ_W). Mesmo que o fluido em estudo apresente CO_2 em sua composição, é considerado que a solubilidade desse componente em água apresenta pouca influência sobre as propriedades da água e, portanto, é assumido que a fase aquosa contenha apenas água ($x_W = 1$). Para condições de elevada temperatura, a determinação da solubilidade do CO_2 em água pode ser calculada a partir da lei de Henry (*c.f.*, Apêndice B.11). Portanto, com as considerações assumidas, tem-se $\hat{a}_{W,j}^L = 1$.

$$\hat{a}_{W,j}^L = \gamma_{W,j} x_{W,j} \quad (4.31)$$

Ao substituir os termos referentes às Eqs. (4.29) e (4.30) na Eq. (4.27), e considerando $\hat{a}_{W,j}^L = 1$, a relação resultante para o cálculo da diferença de potencial químico entre a água em um estado hipotético β e na fase líquida rica em água L é fornecida pela Eq. (4.32).

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_{W,j}^L}{RT_j} &= \frac{\Delta \mu_{W,j}^{pL,0}}{RT_0} + \frac{2\Delta V_{W,j}^{pL,0}}{R(T_j + T_0)} (P - P_0) \\ &+ \frac{1}{R} \left[\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_0} \right) (\Delta H_W^{pL,0} - \Delta C p_W^{pL} T_0) \right] - \frac{1}{R} \Delta C p_W^{pL} \ln \left(\frac{T_j}{T_0} \right) \end{aligned} \quad (4.32)$$

4.2.4 Cálculo da Função $f(T_j)$

Após definir as relações utilizadas para calcular as diferenças de potencial químico da água, entre os estados β e H (Eq. (4.22)) e entre os estados β e L (Eq. (4.32)), a raiz da função $f(T_j)$ pode então ser calculada pela Eq. (4.33), obtendo-se o valor de T_j .

$$\begin{aligned}
f(T_j) = & - \sum_{i=1}^2 \nu_i \ln \left(1 - \sum_{K=1}^N Y_{K i, j} \right) \\
& - \frac{\Delta \mu_{W, j}^{pL, 0}}{RT_0} - \frac{2\Delta V_{W, j}^{pL, 0}}{R(T_j + T_0)} (P - P_0) \\
& - \frac{1}{R} \left[\left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_0} \right) (\Delta H_W^{pL, 0} - \Delta C_{pW}^{pL} T_0) \right] + \frac{1}{R} \Delta C_{pW}^{pL} \ln \left(\frac{T_j}{T_0} \right)
\end{aligned} \tag{4.33}$$

4.3 Considerações Finais

De acordo com o que foi apresentado ao longo deste capítulo, as referências aplicadas à cada etapa da metodologia deste estudo estão apresentadas a seguir:

- **Modelagem do escoamento** \rightsquigarrow *DFM* de acordo com TEIXEIRA *et al.* (2017);
- **Caracterização do fluido** \rightsquigarrow Cálculos composicionais \rightsquigarrow *flash* trifásico de acordo com ANDRADE (1991) \rightsquigarrow EdE de PENG e ROBINSON (1976a);
- **Cálculos de propriedades físicas** (*e.g.*, massa específica, viscosidade etc.) e **termodinâmicas** (*e.g.*, entalpia) de acordo com GUEDES *et al.* (2020);
- **Equilíbrio termodinâmico de hidratos** \rightsquigarrow PARRISH e PRAUSNITZ (1972);
- **Gerenciamento das condições de formação de hidratos** \rightsquigarrow despressurização de acordo com GUO *et al.* (2014);
- **Queda de pressão através da válvula** \rightsquigarrow calculada de acordo com DUUS (2013).

Modificações e melhorias em relação ao trabalho de TEIXEIRA *et al.* (2017) são apresentadas a seguir, em que ‘*como apresentado por TEIXEIRA et al. (2017)*’ \rightsquigarrow ‘*modificação feita neste trabalho*’:

- Linha com dimensão de ‘m’ \rightsquigarrow linha com dimensão de ‘km’;
- Corrente de nafta \rightsquigarrow fluido com componentes hidrocarbonetos, não hidrocarbonetos e água (inclusão de cálculos de *flash* trifásico);
- Proposição de condições iniciais adequadas para as constantes de equilíbrio para convergência do algoritmo de *flash* trifásico;
- Desenvolvimento de uma metodologia capaz considerar de forma robusta a transição entre escoamento monofásico (L) e bifásico (L+V);

- Modificação do termo de geração de vapor para caracterizar corretamente a queda de temperatura em linhas de produção de óleo e gás.

Modificações e melhorias em relação ao trabalho de GUEDES *et al.* (2020) são apresentadas a seguir, em que ‘*como apresentado por GUEDES et al. (2020)*’ \rightsquigarrow ‘*modificação feita neste trabalho*’:

- Sistema de produção a partir da cabeça do poço \rightsquigarrow Sistema de produção a partir do fundo do poço (inclusão da coluna de produção);
- Temperatura ambiente única \rightsquigarrow perfil de temperatura ambiente definido de acordo com a elevação da linha de produção;
- Vazão mássica de entrada da linha especificada \rightsquigarrow Vazão mássica de produção calculada (inclusão de cálculos de *IPR (Inflow Performance Relationship)*);
- Modelo homogêneo \rightsquigarrow *DFM*;
- Gerenciamento das condições de operação através do dimensionamento da espessura de isolamento da linha \rightsquigarrow Condições de operação gerenciadas pela manipulação da válvula no *topside*;
- Inclusão de válvula *choke* no *topside*;
- Desenvolvimento de um algoritmo para cálculo da pressão de fundo do poço.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Resultados Parciais: Avaliação e Verificação da Modelagem Proposta

5.1.1 Taxa de Transferência de Massa para a Fase Vapor, Γ_v

Neste trabalho é utilizado o modelo *Drift-Flux*, conforme apresentado por TEIXEIRA *et al.* (2017). Os cálculos das propriedades físicas e termodinâmicas são feitas de acordo com o trabalho anterior de GUEDES *et al.* (2020). Em seu trabalho, TEIXEIRA *et al.* (2017) realizou simulações para tubulações de 12 e 60 m de comprimento. Como o presente trabalho visa modelar o escoamento em linhas de produção com comprimento em escala de km, uma validação da modelagem selecionada precisa ser realizada. Para tal, foi escolhido o trabalho de referência de NEMOTO e BALINO (2010), no qual é feito um estudo de Garantia de Escoamento para um sistema *flowline-riser* usando o conhecido *software* comercial OLGA[®].

A geometria do sistema estudado é apresentada na Figura 5.1, na qual a ‘distância horizontal’ representa a distância entre os pontos do sistema sem considerar a inclinação da linha e a ‘distância vertical’ mede a profundidade em que a linha se encontra. A cabeça do poço se encontra a uma profundidade de 255 m com relação ao nível do mar e está localizada a 4,3 km da base do *riser*. A base do *riser* se encontra a 270 m abaixo do nível do mar, com o *deck* de produção localizado 30 m acima do nível do mar. O *riser* apresenta um comprimento total de 300 m e um diâmetro interno de 4 in (0,1016 m) com uma espessura em aço de 7,5 mm. A partir do topo do *riser* se encontra uma seção horizontal de 100 m com as mesmas características do *riser* (*i.e.*, diâmetro e espessura). A *flowline* apresenta um diâmetro interno de 0,14 m e uma espessura de parede também de 7,5 mm. A *flowline* possui ainda uma espessura de isolamento externo (e_i) de 0,015 m

com condutividade do isolante (k_i) igual a 0,135 W/m/K. A rugosidade do sistema *flowline-riser* é definida como 0,028 mm. A pressão a montante da válvula *choke*, antes do separador, presente no final da seção horizontal é mantida constante e igual a 50 bar. A vazão de produção é definida como 5kg/s. O fluido de produção deixa a cabeça do poço a uma temperatura de 62 °C (335,15 K). A condutividade térmica do aço (k_p) é igual a 50 W/m/K. A temperatura ambiente (T_a) é 6 °C (279,15 K) e o coeficiente de convecção do ambiente (do exterior da tubulação para o ambiente, h_∞ , pode ser admitido igual a 6,5 W/m²/K para todo o sistema *flowline-riser*. A composição global do fluido é dada pela Tabela 5.1. A fração mássica de água é de 8%.

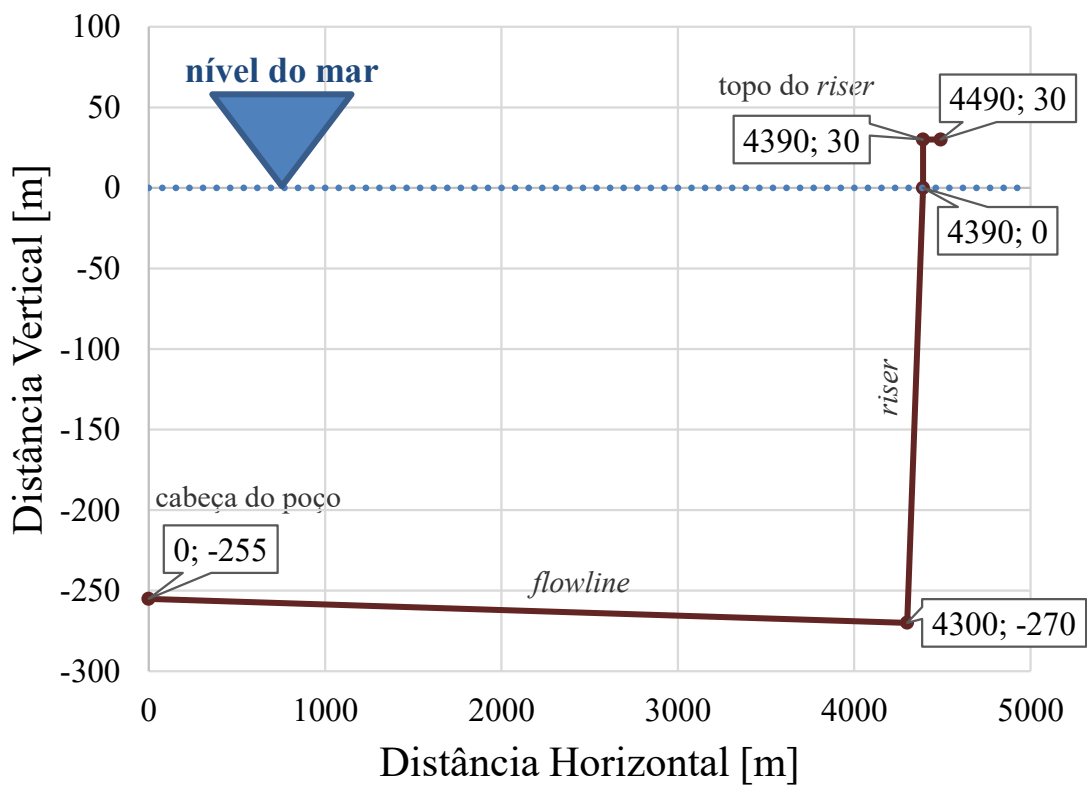


Figura 5.1: Aproximação da geometria usada por NEMOTO e BALINO (2010).

O óleo apresenta composição típica de gás condensado. Portanto, a massa molar e a massa específica do pseudo-componente C_{20+} foram definidas de acordo com o gás condensado do Mar do Norte apresentado em PEDERSEN *et al.* (1989), com $M_{C_{20+}} = 377$ kg/kmol e $\rho_{C_{20+}} = 873$ kg/m³. A partir de então, é possível realizar os cálculos das propriedades do pseudo-componente (*e.g.*, propriedades críticas fator acêntrico *etc.*) de acordo com GUEDES *et al.* (2020). Para incluir a água como um dos componentes do sistema, é necessário calcular a sua fração molar e, a partir de então, normalizar a fração dos componentes presentes no óleo para que a

Tabela 5.1: Composição do óleo usado por NEMOTO e BALINO (2010).

Componente	% Molar	Componente	% Molar	Componente	% Molar
C1	72,3926	C2	3,9559	C3	1,9255
<i>i</i>-C4	0,4267	<i>n</i>-C4	0,8707	<i>i</i>-C5	0,2657
<i>n</i>-C5	0,3694	C6	0,6521	C7	0,8089
C8	0,9728	C9	0,9472	C10	0,8035
C11	0,8183	C12	0,7203	C13	0,6129
C14	0,6856	C15	0,7077	C16	0,5276
C17	0,4486	C18	0,4802	C19	0,4234
C₂₀₊	8,0818	N₂	0,1026	CO₂	2

porcentagem molar da mistura óleo/água totalize 100%. Para tal, as massas molares dos componentes presentes na mistura foram definidas a partir de DAUBERT e DANNER (1997) e o cálculo da fração molar da água na mistura (z_W) foi feita de acordo com a Eq. (5.1), em que $z_{mass,W} = 0,08$ é a fração mássica da água e M_W é a massa molar da água. A M_o é a massa molar média do óleo calculada pela Eq. (5.2), em que z_i é a fração molar dos componentes i dados na Tabela 5.1.

$$z_w = \frac{z_{mass,W} M_o}{M_W - z_{mass,W}(M_W - M_o)} \quad (5.1)$$

$$M_o = \sum_{i=1}^n z_i M_i \quad (5.2)$$

A fração molar da água calculada foi $z_W = 0,2309$ e, portanto, a fração molar do óleo é $z_o = 0,7691$. Para calcular a composição da mistura óleo e água, a composição dos n componentes presentes do óleo foi normalizada de acordo com a fração molar global do óleo na mistura. Sendo assim, as frações molares normalizadas (z_i^{norm}) foram calculadas a partir da Eq. (5.3) e, portanto, $\sum_{i=1}^n z_i^{norm} + z_W = 1$.

$$z_i^{norm} = z_i z_o \quad (5.3)$$

Para o estudo de caso proposto, NEMOTO e BALINO (2010) fornecem como resultado o perfil de temperatura ao longo da linha. Sendo assim, a validação da modelagem do escoamento pode ser feita baseada nas equações de energia. TEIXEIRA *et al.* (2017) calculou a taxa de transferência de massa por unidade de volume para a fase vapor (Γ_v) a partir da definição apresentada na Eq. (2.24), a qual seria válida para um caso real em que a temperatura na fase líquida (T_l) diferísse

das temperaturas na fase vapor (T_v) e na interface (T_i) ($T_l \neq T_v \neq T_i$). Ao considerar temperaturas diferentes entre as fases e a interface, os termos interfaciais Q_{ki} , $k = l$ e v , são decompostos em duas parcelas, sendo uma associada à transferência de calor no *bulk* (diretamente proporcional a diferença $T_i - T_k$), e outra representando a transferência de calor interfacial na camada limite térmica junto à parede.

TEIXEIRA *et al.* (2017) fez, então, uma simplificação, considerando que a variação de temperatura em qualquer seção transversal do escoamento seja desprezível (*i.e.*, $T_l = T_v = T_i = T$), restando somente a segunda parcela dos Q_{ki} no modelo. As contribuições dadas por esta segunda parcela representam a fração η_k ($0 \leq \eta_k \leq 1$) do calor trocado com a parede (Q_{kw}), que resulta em transferência de massa, de acordo com a Eq. (5.4). TEIXEIRA *et al.* (2017) também adota a suposição de equilíbrio termodinâmico em seus cálculos, o que resulta em $\hat{H}_{ki} = \hat{H}_k$, $T_l = T_v = T_i = T$ e $P_l = P_v = P_i = P$. Dessa forma, a partir das Eqs. (5.4) e (2.24), Γ_v é calculado pela Eq. (5.5).

$$Q_{ki} = -\eta_k Q_{kw} \quad (5.4)$$

$$\Gamma_v = \frac{\eta_v Q_{vw} + \eta_l Q_{lw}}{\hat{H}_v - \hat{H}_l} \quad (5.5)$$

Para calcular os termos Q_{kw} , primeiramente deve ser calculada a taxa de transferência de calor por unidade de volume entre a parede e a mistura (Q_{mw}), o qual é dado pela Eq. (5.6), em que U é o coeficiente global de transferência de calor calculado pela Eq. (5.7), d é o diâmetro interno, D o diâmetro externo da tubulação e D_i o diâmetro externo considerando o isolamento. Os termos Q_{kw} podem então ser calculados pelas relações apresentadas nas Eqs. (5.8) e (5.9).

$$Q_{mw} = \frac{4}{d} U (T_a - T) \quad (5.6)$$

$$U = \frac{2}{d} \left(\frac{\ln(D/d)}{k_p} + \frac{\ln(D_i/D)}{k_i} + \frac{2}{h_\infty D_i} \right)^{-1} \quad (5.7)$$

$$Q_{mw} < 0 \rightarrow \begin{cases} \text{condensação} \\ Q_{lw} = 0 \\ Q_{vw} = Q_{mw} \end{cases} \quad (5.8)$$

$$Q_{mw} > 0 \rightarrow \begin{cases} \text{evaporação} \\ Q_{lw} = Q_{mw} \\ Q_{vw} = 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

TEIXEIRA *et al.* (2017) considera que $\eta_v = \eta_l = 1$. Ao adotar as mesmas

aproximações, as simulações realizadas para fins comparativos com o trabalho de NEMOTO e BALINO (2010) apresentaram pouca variação de temperatura ao longo da linha de produção, o que não condizia com os resultados obtidos por NEMOTO e BALINO (2010) (Figura 5.2). Sendo assim, a possibilidade de um novo equacionamento para o cálculo de Γ_v foi adotada. Esta modificação pode ser feita pois o modelo adotado neste trabalho é o *Drift-Flux* e não o modelo de dois fluidos.

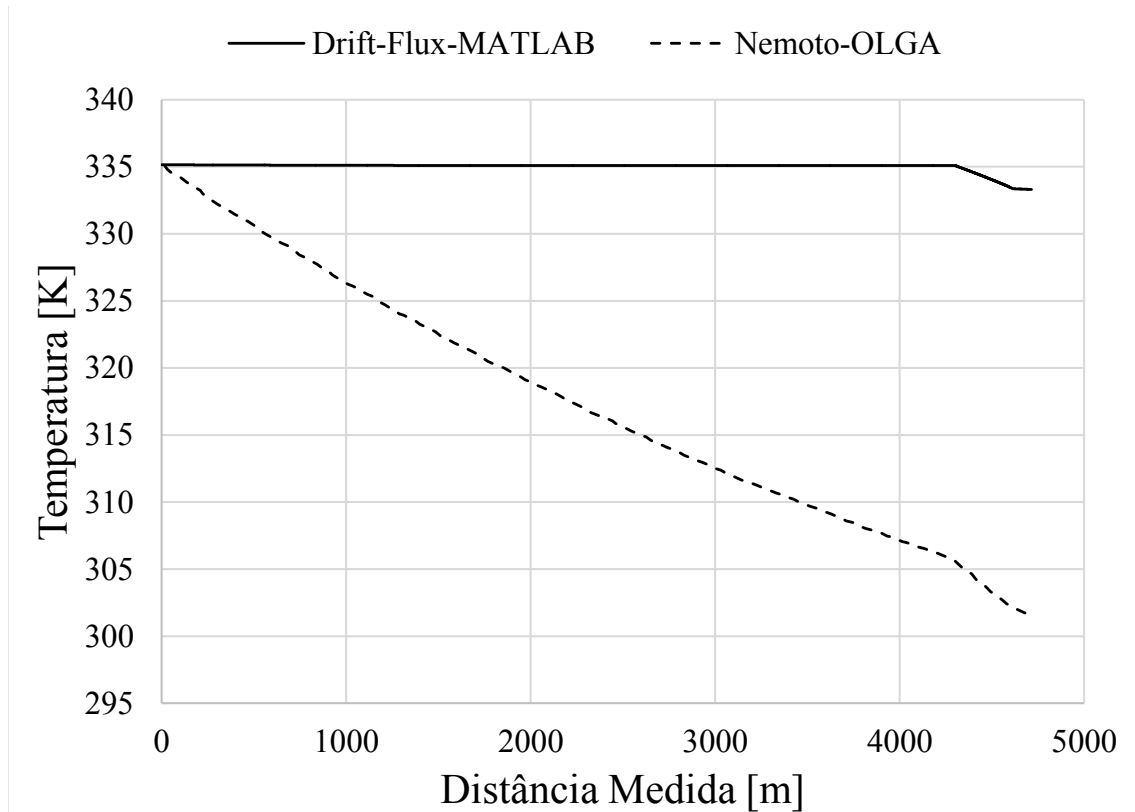


Figura 5.2: Comparação dos perfis de temperatura ao longo da linha de produção considerando as aproximações de TEIXEIRA *et al.* (2017).

LAHEY (1978) considera que a taxa de geração de vapor possa ser calculada a partir da equação da continuidade da fase vapor (ver Eq. (2.19)) no estado estacionário, de acordo com a Eq. (5.10). A partir da definição de velocidade superficial ($v_{sk} = \alpha_k v_k$), a Eq. (5.10) pode ser expressa conforme a Eq. (5.11). A variável do escoamento bifásico, denominada *flow quality*, pode ser calculada pela Eq. (5.12). Para estabelecer uma relação entre o fluxo mássico da mistura (G), o denominador da Eq. (5.12) pode ser calculado a partir da Eq. (5.13), em que W_k é a vazão mássica da fase k e W é a vazão mássica total. Portanto, o termo $\rho_v u_{sv}$ da Eq. (5.11) pode, a partir das Eqs. (5.12) e (5.13), ser reescrito como $\rho_v u_{sv} = X_{tp} G$. Sendo assim, ao considerar que o fluxo mássico não varia ao longo do escoamento, a forma geral para o cálculo da taxa de geração de vapor é dada pela Eq. (5.14).

$$\Gamma_v = \frac{d[\rho_v \alpha_v v_v]}{dx} \quad (5.10)$$

$$\Gamma_v = \frac{d[\rho_v v_{sv}]}{dx} \quad (5.11)$$

$$X_{tp} = \frac{\rho_v v_{sv}}{\rho_v v_{sv} + \rho_l v_{sl}} \quad (5.12)$$

$$(\rho_v v_{sv} + \rho_l v_{sl}) = \frac{W_v}{A_s v_{sv}} v_{sv} + \frac{W_l}{A_s v_{sl}} v_{sl} = \frac{W_v + W_l}{A_s} = \frac{W}{A_s} = G \quad (5.13)$$

$$\Gamma_v = G \frac{d[X_{tp}]}{dx} \quad (5.14)$$

A partir da definição de fração mássica vaporizada (β_{mass}) dada pela Eq. (5.15), é possível concluir que $\beta_{mass} = X_{tp}$. Como β_{mass} já era uma variável sendo calculada no programa desenvolvido por TEIXEIRA *et al.* (2017), a mesma foi incluída como uma variável diferencial para ser resolvida ao longo do escoamento. Portanto, a equação geral para o cálculo de Γ_v adotada neste trabalho é dada pela Eq. (5.16). Vale ressaltar que essa dedução é válida apenas para o regime estacionário e, de acordo com a lista de hipóteses apresentada no início do Capítulo 4, é assumido escoamento estacionário e, portanto, a dedução obtida na Eq. (5.16) é válida para este estudo. Ao substituir a Eq. (5.5) pela Eq. (5.16), o resultado obtido é apresentado na Figura 5.3. Portanto, a Eq. (5.16) substitui a Eq. (5.5) e é utilizada no modelo final.

$$\beta_{mass} = \frac{W_v}{W_v + W_l} = \frac{\rho_v A_s v_{sv}}{\rho_v A_s v_{sv} + \rho_l A_s v_{sl}} = \frac{\rho_v v_{sv}}{\rho_v v_{sv} + \rho_l v_{sl}} \quad (5.15)$$

$$\Gamma_v = G \frac{d[\beta_{mass}]}{dx} \quad (5.16)$$

5.1.2 Cálculo de Propriedades e Parâmetros para Óleo Volátil

Pressão de Ponto de Bolha

Um fluido com composição típica de óleo volátil foi selecionado para realizar a verificação do cálculo de ponto de bolha. A composição escolhida foi a fornecida por WHITSON e BRULE (2000) e está apresentada na Tabela 5.2. A verificação dos resultados foi feita através dos valores de pressão de ponto de bolha gerados, para o mesmo fluido, pelo *software* comercial Multiflash[®]. As tolerâncias ϵ_1 e ϵ_2 , apresentadas no algoritmo de cálculo de ponto de bolha da Figura B.3, foram

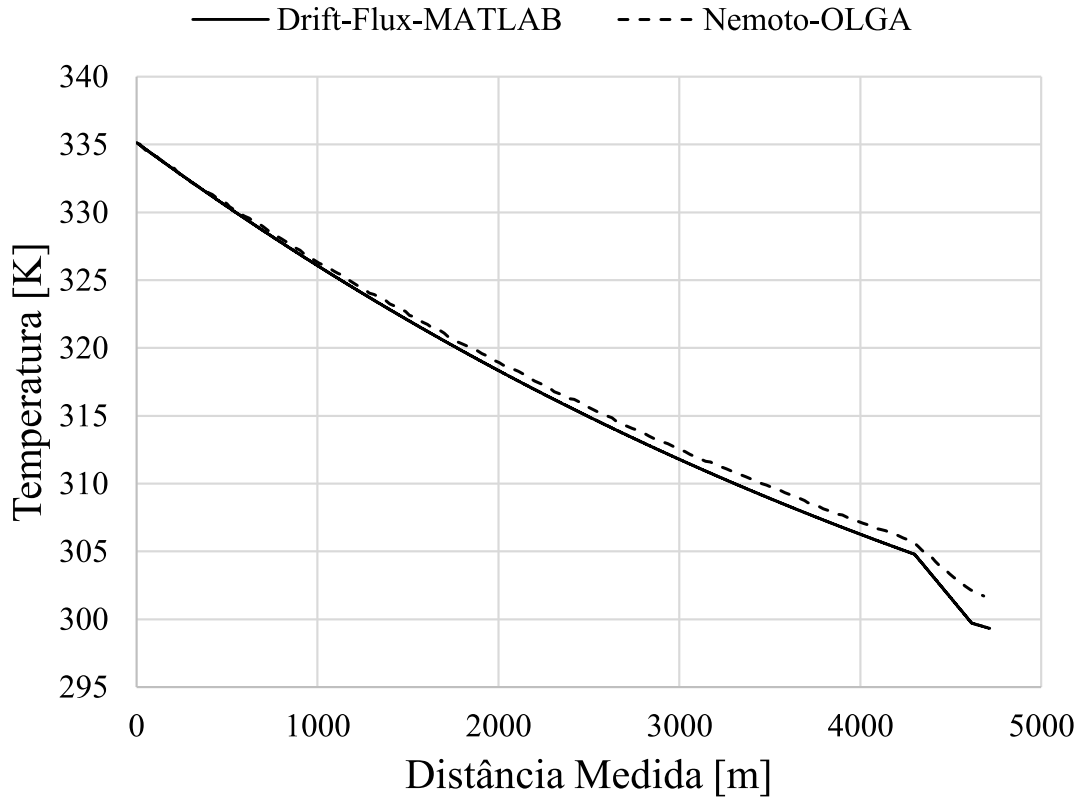


Figura 5.3: Comparação dos perfis de temperatura ao longo da linha de produção após modificações no cálculo da taxa de geração de vapor.

definidas a partir da avaliação do erro relativo percentual, ERP , o qual é calculado pela Eq. (5.17), para uma faixa de temperatura entre 300 e 360 K.

$$ERP = \frac{|x^{MFL} - x^{calc}|}{x^{MFL}} \times 100 \quad (5.17)$$

em que x^{MFL} é o valor da pressão de ponto de bolha fornecida pelo *software* Multiflash® e x^{calc} é a pressão calculada pelo procedimento iterativo apresentado no diagrama da Figura B.3.

O valor médio do ERP para cada caso é fornecido pela Tabela 5.3. De acordo com os resultados, as tolerâncias escolhidas foram as apresentadas pelo Caso 3, com $\epsilon_1 = 1 \times 10^{-3}$ e $\epsilon_2 = 1 \times 10^{-6}$, com o menor $ERPM$.

Massas Específicas das Fases Óleo e Gás e RGO

Para fins de comparação dos valores calculados com os valores obtidos pelo *software* Multiflash®, as massas específicas de ambas as fases em CPTP são calculadas pela EdE, conforme Eq. 5.18. As densidades do óleo e do gás são calculadas pelas Eqs. 5.19 e 5.20 (*c.f.* Seção 3.1).

Tabela 5.2: Composição do óleo volátil fornecida por WHITSON e BRULE (2000)

Componente	Fração molar
CO ₂	0,93
N ₂	0,21
CH ₄	58,77
C ₂ H ₆	7,57
C ₃ H ₈	4,09
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,91
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	2,09
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,77
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1,15
C ₆ H ₁₄	1,75
C ₇₊	21,76
Propriedades do Pseudo-componente	
M _{C₇₊}	228
<i>d</i> _{C₇₊}	0,858

Tabela 5.3: Erro Relativo Percentual Médio (ERPM) para cada caso avaliado no cálculo da pressão de ponto de bolha.

Variável/Caso	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
ϵ_1	1×10^{-9}	1×10^{-6}	1×10^{-3}	1×10^{-2}
ϵ_2	1×10^{-9}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-4}
ERPM[%]	0,001039	0,000642	0,000498	0,177589

$$\rho_{o,SC} = \frac{M_{o,SC}}{V_{o,SC}} \quad (5.18a)$$

$$\rho_{v,SC} = \frac{M_{v,SC}}{V_{v,SC}} \quad (5.18b)$$

$$d_o = \frac{\rho_{o,SC}}{\rho_{W,SC}} \quad (5.19)$$

$$d_v = \frac{M_{v,SC}}{M_{ar}} \quad (5.20)$$

A partir do cálculo da fração molar vaporizada β (*c.f.* Apêndice B.9) é possível estabelecer uma relação para obter o parâmetro RGO , conforme apresentado na Eq. 5.21. Os valores das massas específicas e do parâmetro RGO estão apresentados na Tabela 5.4, mostrando boa concordância com os resultados do Multiflash®.

$$RGO = \frac{\beta V_{v,SC}}{(1 - \beta)V_{o,SC}} \quad (5.21)$$

Tabela 5.4: Erro Relativo Percentual (ERP) para cálculo de massa específica e RGO.

Variável	Multiflash®	Calculado	ERP[%]
RGO [Sm ³ /Sm ³]	260,6150	260,6149	$6,9791 \times 10^{-5}$
$\rho_{v,SC}$ [kg/m ³]	0,9452	0,9409	$4,5224 \times 10^{-1}$
$\rho_{o,SC}$ [kg/m ³]	746,8529	746,8952	$5,6668 \times 10^{-3}$

5.1.3 Cálculo de Propriedades e Parâmetros para Fase Líquida (Óleo Volátil + Água)

Determinação do Envelope de Fases: Cálculo de *Flash* Trifásico

Baseado na metodologia apresentada no Apêndice B.10, um algoritmo para o cálculo do *flash* trifásico (*c.f.* Figura B.4) foi implementado no ambiente computacional MATLAB®. Um fluido com composição típica de óleo volátil, contendo 10% de água, foi utilizado como base para os cálculos, sendo sua composição dada pela Tabela 5.5. Para esta composição, a fase L^I é considerada a fase líquida rica em hidrocarbonetos e a fase L^{II} a fase aquosa, a qual é composta praticamente por água.

Como teste de convergência para o procedimento iterativo mostrado na Figura B.4, foi proposto o algoritmo apresentado na Figura 5.4, sendo que para as tolerâncias ϵ_{KI} e ϵ_{KII} foi estipulado o valor de 1×10^{-9} . Para que houvesse convergência no procedimento de cálculo de *flash* trifásico foi necessário um ajuste nos valores iniciais das constantes de equilíbrio. Com relação aos valores propostos por PENG e ROBINSON (1976b) (*c.f.* Eqs. (B.155) e (B.156)), foi feita uma modificação baseada nos valores das constantes iniciais apresentadas por NELSON (1987) para uma mistura de etano, n-octano e água. Os valores iniciais para as constantes de equilíbrio entre os componentes na fase aquosa, exceto a água, são definidos como $K_{i \neq H_2O}^{II} = 4000$. De acordo com PENG e ROBINSON (1976b) a Eq. (B.156) não apresenta nenhum significado físico em particular. Portanto, após alguns testes para avaliar a convergência do algoritmo, a relação dada pela Eq. (5.22)

Tabela 5.5: Composição do fluido contendo água

Componente	Fração molar
CO ₂	0,84
N ₂	0,19
CH ₄	52,89
C ₂ H ₆	6,81
C ₃ H ₈	3,68
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,82
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,88
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,69
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1,04
C ₆ H ₁₄	1,58
C ₇₊	19,58
H ₂ O	10
Propriedades do Pseudo-componente	
M _{C₇₊}	228
$\gamma_{C_{7+}}$	0,858

foi adotada para calcular a constante de equilíbrio da água na fase aquosa ($K_{H_2O}^{II}$). De acordo com os valores fornecidos por NELSON (1987), o valor da constante de equilíbrio da água na fase líquida rica em hidrocarbonetos ($K_{H_2O}^I$) é 1000 vezes o valor da constante de equilíbrio da água na fase aquosa, conforme Eq. (5.23). Por fim, para os valores das constantes de equilíbrio dos componentes na fase rica em hidrocarbonetos, exceto a água ($K_{i \neq H_2O}^I$), foi adotada a correlação de Wilson (*c.f.* Eq. (B.155)), conforme proposto por PENG e ROBINSON (1976b). Adotando os valores das constantes propostos foi possível obter convergência para os cálculos de *flash* trifásico realizados na janela operacional utilizada neste trabalho.

$$K_{H_2O}^{II} = \frac{T_{r_i}}{P_{r_i}} \quad (5.22)$$

$$K_{H_2O}^I = 1000 \times K_{H_2O}^{II} \quad (5.23)$$

Devido à dificuldade de se encontrar dados experimentais para fluidos mais complexos e com temperaturas e pressões elevadas, um *software* comercial foi

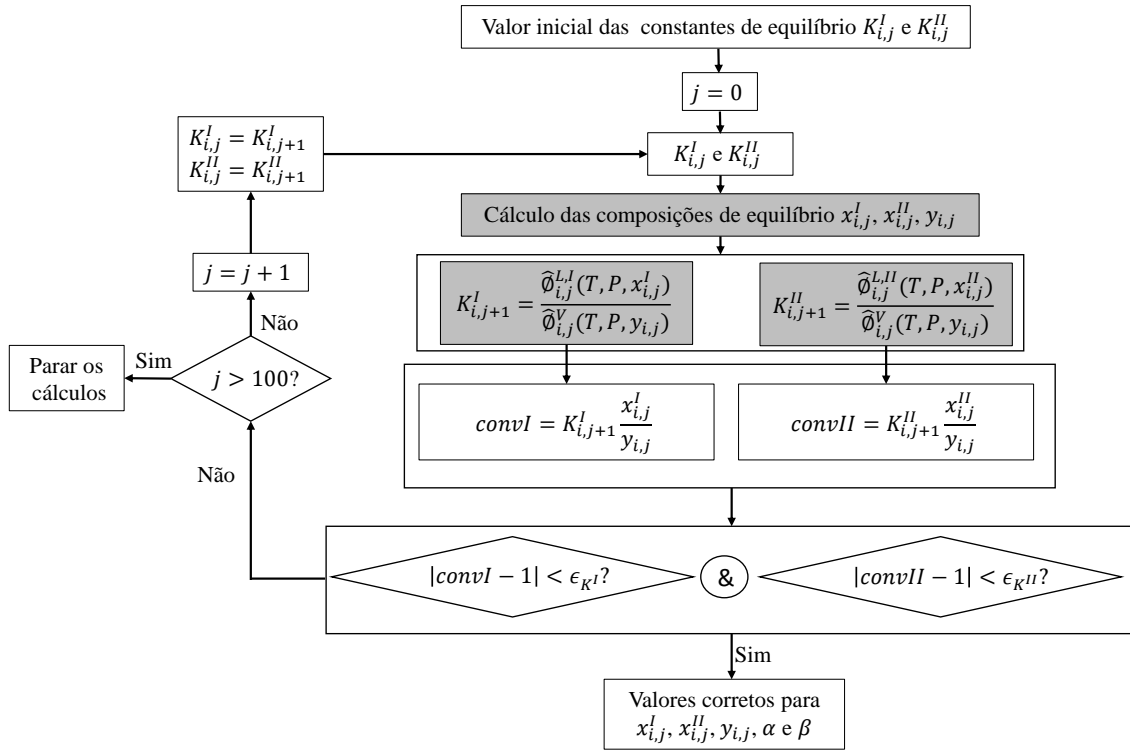


Figura 5.4: Teste de Convergência para *Flash* trifásico.

utilizado para realizar a verificação dos resultados. A curva referente ao envelope de fases gerado pelo *software* Multiflash[®] pode ser vista na Figura 5.5, sendo indicada pela sigla 'MFL', juntamente com os pontos calculados pelo modelo implementado no MATLAB[®].

Os pontos fornecidos como resultados do modelo foram calculados para uma janela operacional a ser avaliada no presente trabalho, típica de alguns poços produtores de petróleo, com $270\text{K} < T < 470\text{K}$ e $1 \times 10^6\text{Pa} < P < 5 \times 10^7\text{Pa}$. As condições operacionais com elevadas temperaturas e pressões se encontram no fundo do poço e dependem da altura da lâmina d'água e da coluna de produção. Já as condições de chegada nos equipamentos de processamento primário da plataforma são caracterizadas por valores muito menores de temperatura e pressão.

Alguns pontos do envelope calculados pelo modelo se encontram em destaque na Figura 5.5 e são discutidos a seguir. Em uma investigação mais superficial dos resultados, apenas avaliando visualmente a Figura 5.5, é possível concluir que o modelo gera resultados próximos a 100% de concordância com o *software* comercial, exceto por dois pontos, 'p1' e 'p2', os quais se encontram muito próximos da região de transição entre os equilíbrios L^I L^{II} V e L^I V. Com relação ao ponto 'p1', o modelo forneceu um índice referente à região EL^I L^{II} V, entretanto foi obtida uma fração nula para a fase L^{II} e, desse modo, foi considerado que o ponto 'p1' estivesse contido na região de equilíbrio L^I V. O mesmo comportamento foi observado para o ponto 'p2'

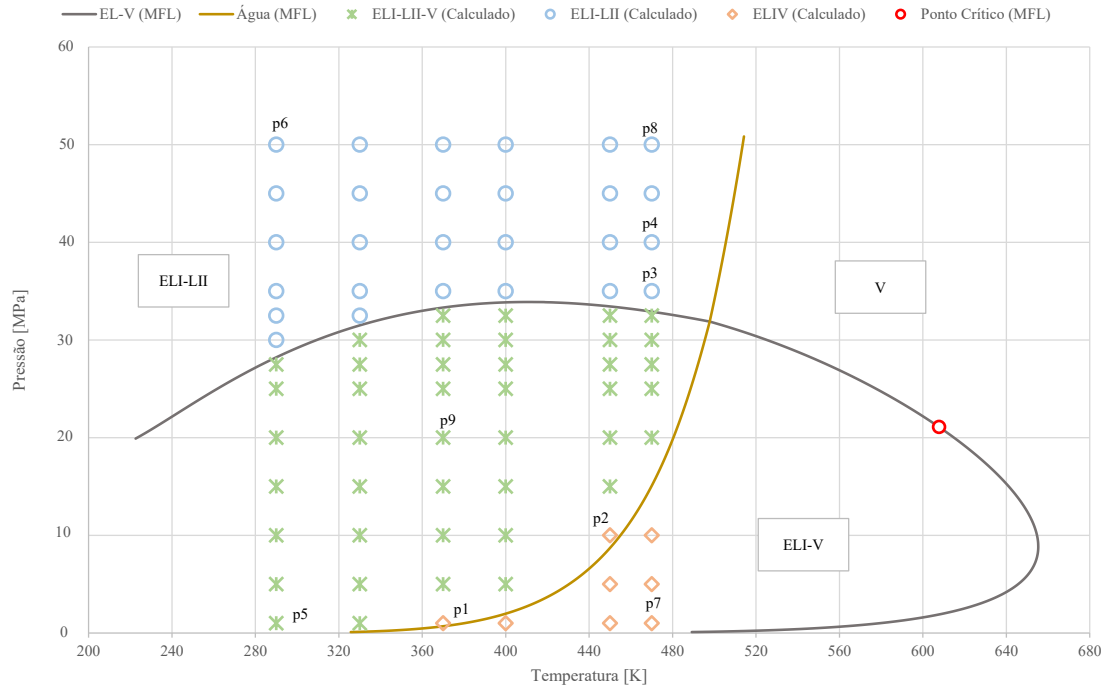


Figura 5.5: Envelope de fases comparando os resultados obtidos no Multiflash[®] e os resultados calculados pelo modelo.

e os resultados para este ponto estão apresentados na Tabela 5.6. Para os pontos ‘p3’ e ‘p4’, o modelo forneceu índices referente ao equilíbrio $L^I L^{II} V$, entretanto com fração nula para a fase vapor. Portanto, foi considerado que esses dois pontos se encontram na região de equilíbrio $L^I L^{II}$.

Os pontos ‘p5’, ‘p6’, ‘p7’, ‘p8’ e ‘p9’ são pontos localizados nos extremos e no centro da região de operação escolhida e seus resultados fossem apresentados nas Tabelas 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11, respectivamente, juntamente com o erro relativo percentual, ERP , o qual é calculado pela Eq. (5.17). Valores calculados pelo modelo que sejam inferiores a 1×10^{-4} são reportados como zero nas Tabelas 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11. Além disso, devido à fase aquosa ser composta por praticamente 100% de água, os erros relativos dos outros componentes que não sejam a água não são considerados na apresentação dos resultados. Os erros relativos da água nas fases L^I e V são mais elevados que o dos outros componentes, ressaltando que são erros de valores barros.

Os pontos ‘p5’ e ‘p9’ se encontram na região $EL^I L^{II} V$. Erros relativos inferiores a 0,1% são encontrados para todos os componentes, exceto para a água nas fases L^I e V . Devido à fração molar de água nestas fases não ser representativa ($< 1\%$), o resultado obtido pelo modelo para os pontos ‘p5’ e ‘p9’ pode ser considerado em boa concordância com os resultados fornecidos pelo Multiflash[®].

Os pontos ‘p6’ e ‘p8’ se encontram na região $EL^I L^{II}$. Erros relativos inferiores a 0,01% são encontrados para todos os componentes, exceto para a água na fase

L^I. Devido à fração molar de água nesta fase não ser representativa ($< 0,1\%$), o resultado obtido pelo modelo para os pontos ‘p6’ e ‘p8’ pode ser considerado em boa concordância com os resultados fornecidos pelo Multiflash[®].

Por último, o ponto ‘p7’ se encontra na região EL^{IV}. Erros relativos inferiores a 1% são encontrados para todos os componentes, inclusive para a água na fase L^I. Portanto, o resultado obtido pelo modelo para o ponto ‘p7’ também apresenta boa concordância com os resultados fornecidos pelo Multiflash[®].

Fazendo uma avaliação mais global em relação aos pontos ‘p5’, ‘p6’, ‘p7’, ‘p8’ e ‘p9’ é possível concluir que o equilíbrio melhor representado pelo modelo, ou seja, com os menores erros relativos, foi o EL^{IV}. Erros relativos menores são observados para a água nas fases L^I e V para maiores temperaturas.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 são referentes às frações molares da fase vapor e da fase líquida rica em hidrocarbonetos para três temperaturas. Os resultados da fração da fase aquosa foram omitidos por apresentar valores muito pequenos. É possível observar que, para uma mesma temperatura, a fração de vapor diminui e a de líquido aumenta com o aumento da pressão. Já para uma mesma pressão, a fração de vapor aumenta com o aumento da temperatura e a do líquido diminui. Esse comportamento está de acordo com a termodinâmica de equilíbrio de fases.

As Figuras 5.8, 5.10 e 5.12 apresentam como se correlacionam as frações molares da fase vapor para três temperaturas. Já as Figuras 5.9, 5.11 e 5.13 representam as frações da fase líquida rica em hidrocarbonetos. É possível observar que, exceto pelos resultados da Figura 5.10, as frações calculadas pelo modelo e as fornecidas pelo Multiflash[®] apresentam coeficientes de correlação iguais a 1. O coeficiente de correlação para os resultados da Figura 5.10 é igual a 0,99903, sendo o ERP do ponto discordante ($\beta \approx 0,75$) de aproximadamente 5%.

Tabela 5.6: Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 450 K e 1×10^7 Pa referente ao ponto ‘p2’

No.	Componente	Fração obtida no Multiflash® [-]			Fração calculada pelo modelo [-]			Erro relativo [%]		
		x_i^I	y_i	x_i^{II}	x_i^I	y_i	x_i^{II}	x_i^I	y_i	x_i^{II}
1	CO ₂	0,004	0,011	0,000	0,004	0,010	0,000	1,870	1,449	-
2	N ₂	0,000	0,003	0,000	0,000	0,003	0,000	1,690	1,682	-
3	CH ₄	0,196	0,702	0,000	0,193	0,690	0,000	1,491	1,613	-
4	C ₂ H ₆	0,042	0,082	0,000	0,042	0,081	0,000	1,361	1,478	-
5	C ₃ H ₈	0,032	0,040	0,000	0,031	0,039	0,000	1,233	1,343	-
6	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,009	0,008	0,000	0,009	0,008	0,000	1,123	1,226	-
7	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,022	0,018	0,000	0,022	0,017	0,000	1,073	1,175	-
8	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,010	0,005	0,000	0,010	0,005	0,000	0,912	1,008	-
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,016	0,008	0,000	0,016	0,008	0,000	0,875	0,971	-
10	C ₆ H ₁₄	0,031	0,009	0,000	0,031	0,008	0,000	0,625	0,722	-
11	C ₇₊	0,595	0,004	0,000	0,595	0,004	0,000	0,028	0,054	-
12	H ₂ O	0,042	0,112	1,000	0,047	0,125	1,000	11,605	12,328	0,000

Tabela 5.7: Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 290 K e 1×10^6 Pa referente ao ponto ‘p5’

No.	Componente	Fração obtida no Multiflash® [-]			Fração calculada pelo modelo [-]			Erro relativo [%]		
		x_i^I	y_i	x_i^{II}	x_i^I	y_i	x_i^{II}	x_i^I	y_i	x_i^{II}
1	CO ₂	0,002	0,012	0,000	0,002	0,012	0,000	0,032	0,030	-
2	N ₂	0,000	0,003	0,000	0,000	0,003	0,000	0,032	0,031	-
3	CH ₄	0,040	0,816	0,000	0,040	0,816	0,000	0,031	0,031	-
4	C ₂ H ₆	0,025	0,097	0,000	0,025	0,097	0,000	0,028	0,028	-
5	C ₃ H ₈	0,036	0,043	0,000	0,036	0,043	0,000	0,023	0,023	-
6	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,014	0,007	0,000	0,014	0,007	0,000	0,016	0,017	-
7	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,038	0,013	0,000	0,038	0,013	0,000	0,013	0,014	-
8	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,020	0,002	0,000	0,020	0,002	0,000	0,006	0,007	-
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,032	0,003	0,000	0,032	0,003	0,000	0,005	0,005	-
10	C ₆ H ₁₄	0,057	0,001	0,000	0,057	0,001	0,000	0,000	0,002	-
11	C ₇₊	0,736	0,000	0,000	0,736	0,000	0,000	0,001	0,004	-
12	H ₂ O	0,000	0,002	1,000	0,000	0,002	1,000	14,911	17,841	7,28E-05

Tabela 5.8: Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 290 K e 5×10^7 Pa referente ao ponto ‘p6’

No.	Componente	Fração obtida no Multiflash® [-]		Fração calculada pelo modelo [-]		Erro relativo [%]	
		x_i^I	x_i^{II}	x_i^I	x_i^{II}	x_i^I	x_i^{II}
1	CO ₂	0,009	0,000	0,009	0,000	0,007	-
2	N ₂	0,002	0,000	0,002	0,000	0,002	-
3	CH ₄	0,588	0,000	0,588	0,000	0,002	-
4	C ₂ H ₆	0,076	0,000	0,076	0,000	0,002	-
5	C ₃ H ₈	0,041	0,000	0,041	0,000	0,002	-
6	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,009	0,000	0,009	0,000	0,002	-
7	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,021	0,000	0,021	0,000	0,002	-
8	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,008	0,000	0,008	0,000	0,002	-
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,011	0,000	0,011	0,000	0,002	-
10	C ₆ H ₁₄	0,017	0,000	0,017	0,000	0,002	-
11	C ₇₊	0,218	0,000	0,218	0,000	0,002	-
12	H ₂ O	0,000	1,000	0,000	1,000	15,278	4,14E-04

Tabela 5.9: Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 470 K e 1×10^6 Pa referente ao ponto ‘p7’

No.	Componente	Fração obtida no Multiflash® [-]		Fração calculada pelo modelo [-]		Erro relativo [%]	
		x_i^I	y_i	x_i^I	y_i	x_i^I	y_i
1	CO ₂	0,000	0,010	0,000	0,010	0,033	0,001
2	N ₂	0,000	0,002	0,000	0,002	0,001	0,000
3	CH ₄	0,020	0,654	0,020	0,654	0,001	0,000
4	C ₂ H ₆	0,005	0,084	0,005	0,084	0,001	0,000
5	C ₃ H ₈	0,005	0,045	0,005	0,045	0,001	0,000
6	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,002	0,010	0,002	0,010	0,001	0,000
7	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,004	0,022	0,004	0,022	0,001	0,000
8	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,002	0,008	0,002	0,008	0,000	0,000
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,004	0,012	0,004	0,012	0,000	0,000
10	C ₆ H ₁₄	0,012	0,017	0,012	0,017	0,000	0,000
11	C ₇₊	0,939	0,013	0,939	0,013	0,001	0,001
12	H ₂ O	0,006	0,123	0,006	0,123	0,127	0,001

Tabela 5.10: Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 470K e 5×10^7 Pa referente ao ponto ‘p8’

No.	Componente	Fração obtida no Multiflash® [-]		Fração calculada pelo modelo [-]		Erro relativo [%]	
		x_i^I	x_i^{II}	x_i^I	x_i^{II}	x_i^I	x_i^{II}
1	CO ₂	0,009	0,000	0,009	0,000	0,012	-
2	N ₂	0,002	0,000	0,002	0,000	0,036	-
3	CH ₄	0,560	0,001	0,560	0,001	0,035	-
4	C ₂ H ₆	0,072	0,000	0,072	0,000	0,035	-
5	C ₃ H ₈	0,039	0,000	0,039	0,000	0,035	-
6	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,009	0,000	0,009	0,000	0,035	-
7	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,020	0,000	0,020	0,000	0,035	-
8	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,007	0,000	0,007	0,000	0,035	-
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,011	0,000	0,011	0,000	0,035	-
10	C ₆ H ₁₄	0,017	0,000	0,017	0,000	0,035	-
11	C ₇₊	0,207	0,000	0,207	0,000	0,035	-
12	H ₂ O	0,047	0,999	0,047	0,999	0,704	5,88E-03

Tabela 5.11: Composição das fases e erro relativo percentual para a mistura a 370 K e 2×10^7 Pa referente ao ponto ‘p9’

No.	Componente	Fração obtida no Multiflash® [-]			Fração calculada pelo modelo [-]			Erro relativo [%]		
		x_i^I	y_i	x_i^{II}	x_i^I	y_i	x_i^{II}	x_i^I	y_i	x_i^{II}
1	CO ₂	0,008	0,011	0,000	0,008	0,011	0,000	0,085	0,018	-
2	N ₂	0,001	0,004	0,000	0,001	0,004	0,000	0,052	0,045	-
3	CH ₄	0,419	0,829	0,000	0,418	0,828	0,000	0,039	0,041	-
4	C ₂ H ₆	0,072	0,080	0,000	0,072	0,080	0,000	0,032	0,033	-
5	C ₃ H ₈	0,045	0,034	0,000	0,045	0,034	0,000	0,027	0,027	-
6	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,011	0,006	0,000	0,011	0,006	0,000	0,025	0,023	-
7	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,026	0,013	0,000	0,026	0,013	0,000	0,023	0,021	-
8	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,010	0,004	0,000	0,010	0,004	0,000	0,020	0,017	-
9	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,016	0,005	0,000	0,016	0,005	0,000	0,019	0,016	-
10	C ₆ H ₁₄	0,026	0,005	0,000	0,026	0,005	0,000	0,015	0,010	-
11	C ₇₊	0,361	0,002	0,000	0,361	0,002	0,000	0,009	0,011	-
12	H ₂ O	0,005	0,007	1,000	0,005	0,007	1,000	4,941	5,583	0,002

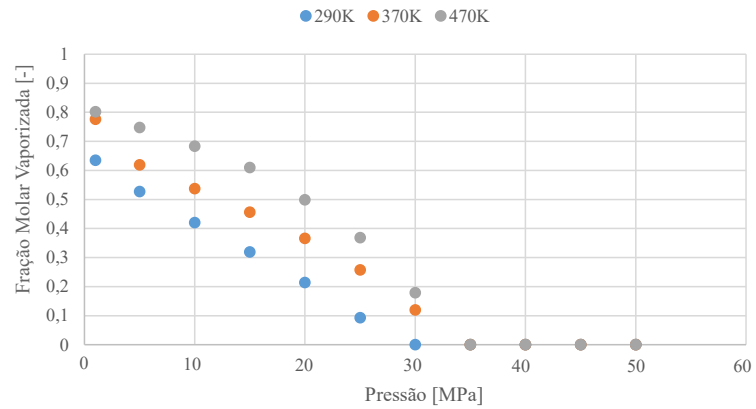


Figura 5.6: Fração molar vaporizada calculada pelo modelo.

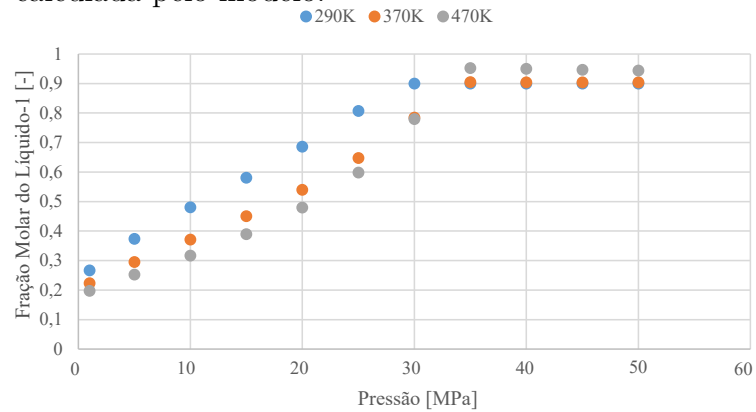


Figura 5.7: Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos.

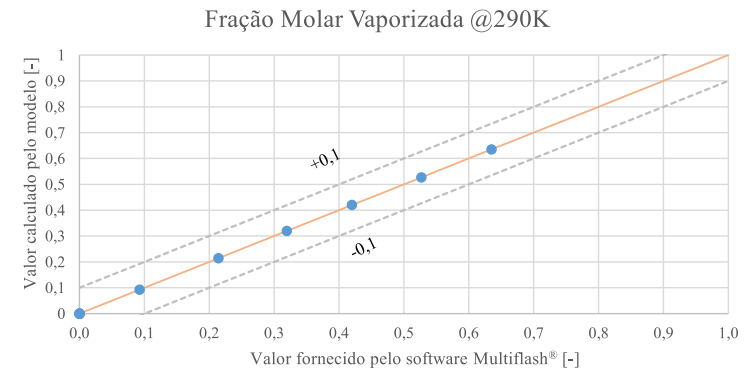


Figura 5.8: Fração molar vaporizada para a temperatura de 290 K.

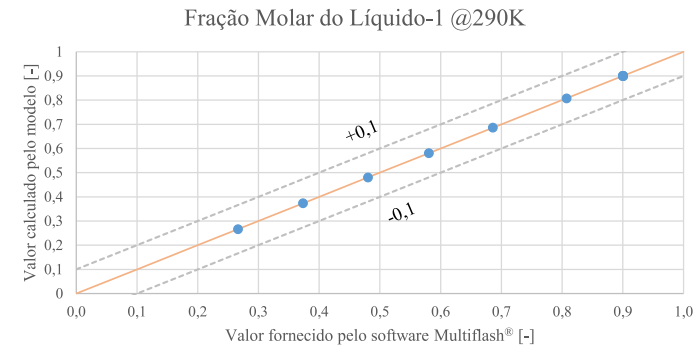


Figura 5.9: Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos para a temperatura de 290 K.

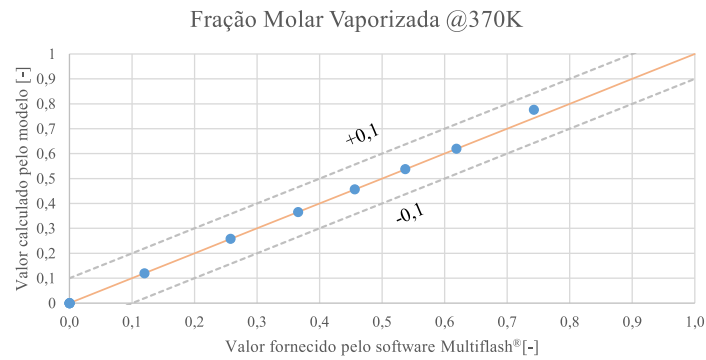


Figura 5.10: Fração molar vaporizada para a temperatura de 370 K.

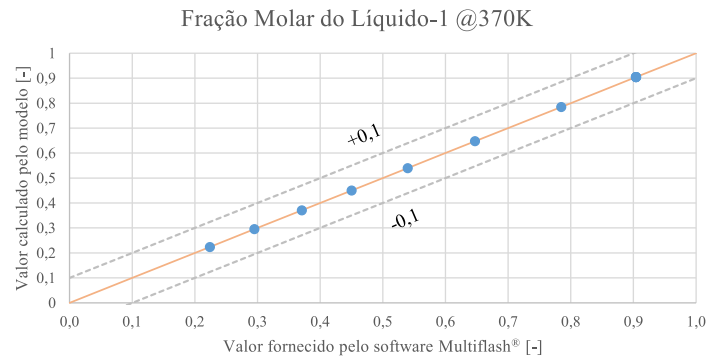


Figura 5.11: Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos para a temperatura de 370 K.

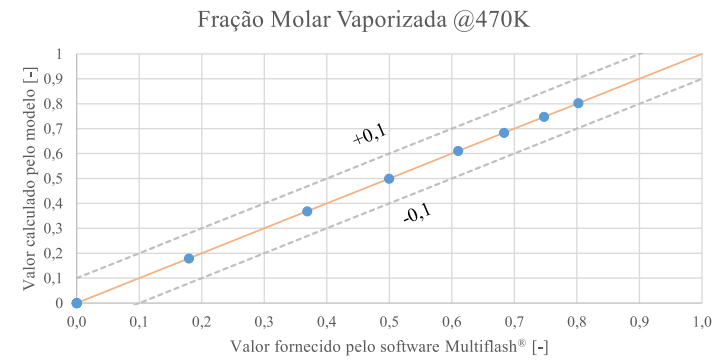


Figura 5.12: Fração molar vaporizada para a temperatura de 470 K.

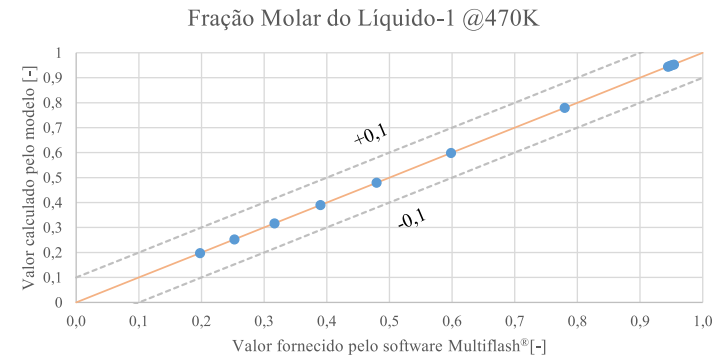


Figura 5.13: Fração molar da fase líquida rica em hidrocarbonetos para a temperatura de 470 K.

Massas Específicas das Fases, RGO, RGL e BSW

Para fins de comparação dos valores calculados com os valores obtidos pelo *software* Multiflash[®], as massas específicas das fases em CPTP são calculadas pela EdE, conforme Eq. 5.24. A massa específica da água em CPTP foi definida previamente na Seção 4.1.1 como $\rho_{LII,SC} = 998,104 \text{ kg/m}^3$. As densidades do óleo (fase rica em hidrocarbonetos, L^I) e do gás são calculadas pelas Eqs. 5.25 e 5.26 (*c.f.* Seção 3.1).

$$\rho_{LI,SC} = \frac{M_{LI,SC}}{V_{LI,SC}} \quad (5.24a)$$

$$\rho_{v,SC} = \frac{M_{v,SC}}{V_{v,SC}} \quad (5.24b)$$

$$d_{LI} = \frac{\rho_{LI,SC}}{\rho_{w,SC}} \quad (5.25)$$

$$d_v = \frac{M_{v,SC}}{M_{ar}} \quad (5.26)$$

A partir do cálculo dos fatores de separação das fases α e β (*c.f.* Apêndice B.10) é possível estabelecer uma relação para obter o parâmetro RGL , conforme apresentado na Eq. 5.27, e o parâmetro BSW , conforme apresentado na Eq. 5.28. Já o parâmetro RGO é calculado pela Eq. (5.29). Os valores das massas específicas e do parâmetro RGL e RGO estão apresentados na Tabela 5.12, apresentando boa concordância com o Multiflash[®], com erros relativos inferiores a 1% para quase todos os parâmetros e inferior a 5% para o BSW.

$$RGL = \frac{\alpha V_{v,SC}}{(1 - \alpha)\beta V_{LI,SC} + (1 - \alpha)(1 - \beta)V_{LII,SC}} \quad (5.27)$$

$$BSW = \frac{V_{LII}(1 - \beta)(1 - \alpha)}{V_{LII}(1 - \beta)(1 - \alpha) + V_{LI}\beta(1 - \alpha)} \quad (5.28)$$

$$RGO = \frac{\alpha V_{v,SC}}{\beta(1 - \alpha)V_{LI,SC}} \quad (5.29)$$

5.1.4 Avaliação da Velocidade de Deslizamento da Mistura

O Modelo de Mistura apresentado na Seção 2.3.3 é constituído por equações médias da continuidade (Eq. (2.25)), da quantidade de movimento (Eq. (2.27)) e da energia (Eq. (2.28)) para a mistura, além de uma equação da continuidade para a fase vapor (Eq. (2.26)). Uma equação constitutiva cinemática para a velocidade de deslizamento da fase vapor em relação a mistura (\hat{v}_v^{des}) deve ser fornecida (Eq. (2.29)), de modo a caracterizar o movimento relativo entre as fases.

Tabela 5.12: Erro Relativo Percentual (ERP) para cálculo de massa específica, RGO, RGL e BSW.

Variável	Multiflash®	Calculado	ERP[%]
RGO [sm ³ /sm ³]	264,5875	265,3232	0,2781
RGL [sm ³ /sm ³]	256,7246	257,5841	0,3348
$\rho_{v,SC}$ [kg/m ³]	0,9430	0,93839	0,4976
$\rho_{o,SC}$ [kg/m ³]	746,8798	746,9274	0,0064
BSW [%]	3,06	2,92	4,7640

Foi avaliado um estudo de caso para discutir sobre o comportamento da velocidade de deslizamento \hat{v}_v^{des} , considerando o fluido apresentado na Tabela 5.5. Foi considerada uma vazão mássica total de produção de 20 kg/s, com uma geometria conforme apresentada na Figura 5.14, na qual a ‘distância horizontal’ representa a distância entre os pontos do sistema sem considerar a inclinação da linha e a ‘distância medida’ representa o comprimento ao longo da linha, considerando a inclinação. Já a ‘distância vertical’ mede a profundidade em que a linha se encontra. A velocidade v_m foi obtida através da equação da quantidade de movimento da mistura (Eq. (2.27)), a fração de vapor α_v pela equação da continuidade da fase vapor (Eq. (2.26)) e a velocidade \hat{v}_v^{des} pela Eq. (2.29). As massas específicas das fases foram calculadas a partir da equação de estado de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976a) e a massa específica da mistura foi ponderada pela fração α_v , conforme Eq. (5.30). As velocidades das fases vapor e líquida foram calculadas pelas Eqs. (5.31) e (5.32), respectivamente. A partir destas equações é possível obter a relação dada pela Eq. (5.33).

$$\rho_m = \alpha_v \rho_v + (1 - \alpha_v) \rho_l \quad (5.30)$$

$$v_v = v_m + \frac{\rho_l}{\rho_m} \hat{v}_v^{des} \quad (5.31)$$

$$v_l = v_m - \frac{\alpha_v \rho_v}{(1 - \alpha_v) \rho_m} \hat{v}_v^{des} \quad (5.32)$$

$$v_m = \frac{v_l (1 - \alpha_v) \rho_l + \alpha_v \rho_v v_v}{(1 - \alpha_v) \rho_l + \alpha_v \rho_v} \quad (5.33)$$

O estudo de caso é caracterizado por uma linha de produção, partindo de um ponto a jusante da válvula *choke* na cabeça do poço até um ponto a montante da válvula *choke* no *topside*, a qual, neste caso, se encontra a montante de um manifold

de produção posicionado na superfície (*c.f.*, Figura 5.14). Os perfis de temperatura e pressão foram calculados para uma dada condição na cabeça do poço, podendo ser visualizados na Figura 5.15. As descontinuidades observadas nos resultados dos perfis apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17 são referentes às transições de seções: da *flowline* para o *riser* e do *riser* para a seção horizontal final a montante da válvula *choke* no *topside*. Foram considerados como diâmetros internos da *flowline* e do *riser* os valores de 0,1 m e 0,1016 m, respectivamente, com uma espessura de tubulação de 0,0075 m e uma rugosidade de $2,8 \times 10^{-5}$ m.

O aumento da fração mássica vaporizada e, conseqüentemente, da fração de vapor (*c.f.*, Figura 5.17) ocorre devido à queda de pressão na linha de produção. O início da linha apresenta uma fração de vapor em torno de $\alpha_v = 0,5$ e uma fração vaporizada de $\beta_{mass} = 0,145$.

Com relação às velocidades (*c.f.*, Figura 5.16), é observado que a velocidade da fase vapor é maior do que a da fase líquida, o que já era um comportamento esperado devido às baixas massas específicas e viscosidade da fase vapor em relação à fase líquida. Com a transição entre *flowline* e *riser*, a inclinação passa de levemente descendente para quase vertical. Com isso, devido ao efeito gravitacional, o vapor passa a escoar mais rapidamente, enquanto que na fase líquida é observada uma redução na velocidade do escoamento. Como o vapor passa a escoar mais rapidamente, esta fase passa a ocupar uma fração menor na seção transversal da linha, o que é observado por uma queda em α_v na transição entre *flowline* e *riser*, como apresentado na Figura 5.17.

A velocidade \hat{v}_v^{des} é definida como a velocidade de deslizamento da fase vapor em relação à mistura e, independente das transições entre seções gerando descontinuidades nos valores dessa variável, o seu comportamento como um todo acompanha proporcionalmente a fração mássica vaporizada. A velocidade de deslizamento apresenta um valor de $\hat{v}_v^{des} = 0,36$ m/s para $\beta_{mass} = 0,145$. A fração vaporizada vai aumentando continuamente ao longo do escoamento até um valor de $\beta_{mass} = 0,165$ no final da linha de produção, em que $\hat{v}_v^{des} = 0,65$ m/s.

Um questionamento surge quando é avaliada a velocidade da mistura: mesmo com uma fração $\alpha_v > 0,5$, por que a velocidade da mistura se aproxima tanto em valor como em comportamento da velocidade da fase líquida? Desse modo, a velocidade de deslizamento poderia ser considerada nula para o caso de escoamento monofásico líquido? Para responder estes questionamentos, é necessário entender que a massa específica da mistura é ponderada pela massa específica de cada fase, conforme a Eq. (5.34), sendo a velocidade da mistura dada pela Eq. (5.33). Além disso, como a massa específica do vapor é muito menor que a do líquido em pressões baixas e moderadas, a velocidade da mistura se aproxima mais da velocidade da fase

líquida. Para $\alpha_v = 0,5$ na Eq. (5.32), teremos resultante a Eq. (5.35).

$$\rho_m = \alpha_v \rho_v + (1 - \alpha_v) \rho_l = 0,5 (\rho_v + \rho_l) \quad (5.34)$$

$$v_l = v_m - \frac{\alpha_v \rho_v}{(1 - \alpha_v) \rho_m} \hat{v}_v^{des} = v_m - \frac{\rho_v}{0,5 (\rho_v + \rho_l)} \hat{v}_v^{des} \quad (5.35)$$

Portanto, avaliando as Eqs. (5.34) e (5.35), se $\rho_v \ll \rho_l$, então $v_l \approx v_m$. Pelo equacionamento, a velocidade de deslizamento \hat{v}_v^{des} deve tender a zero na medida que $\alpha_v \rightarrow 0$. Assim, tanto $v_m \rightarrow v_l$ e $v_v \rightarrow v_m$.

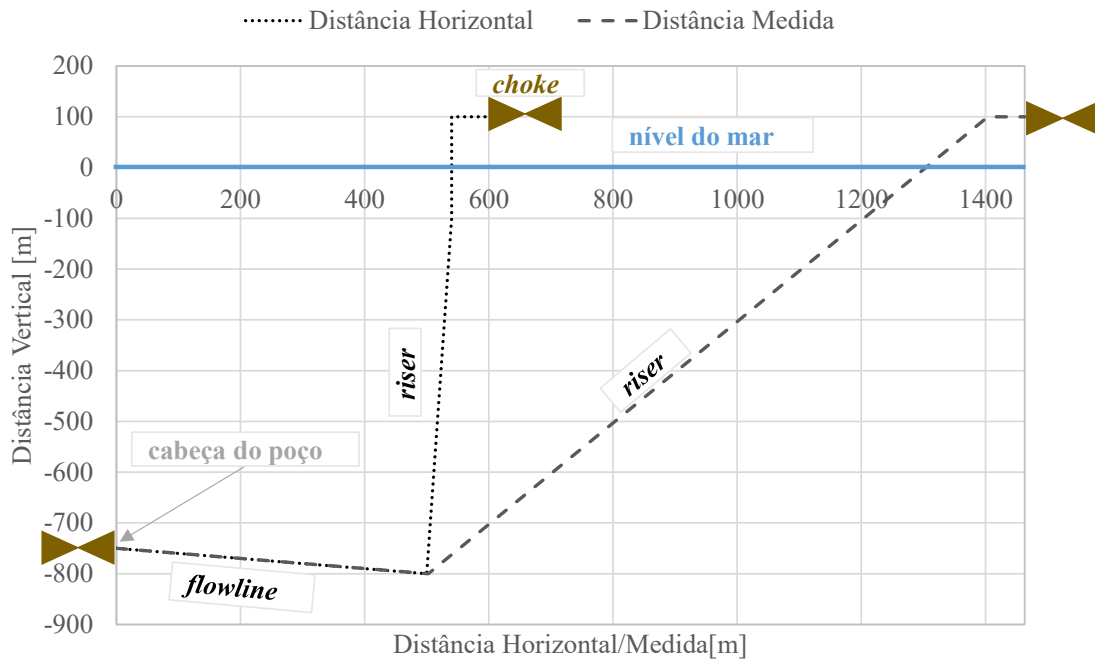


Figura 5.14: Geometria referente ao estudo de caso para avaliação da velocidade de deslizamento da mistura, representando a distância horizontal e a medida da *flowline* e do *riser* a partir da cabeça do poço.

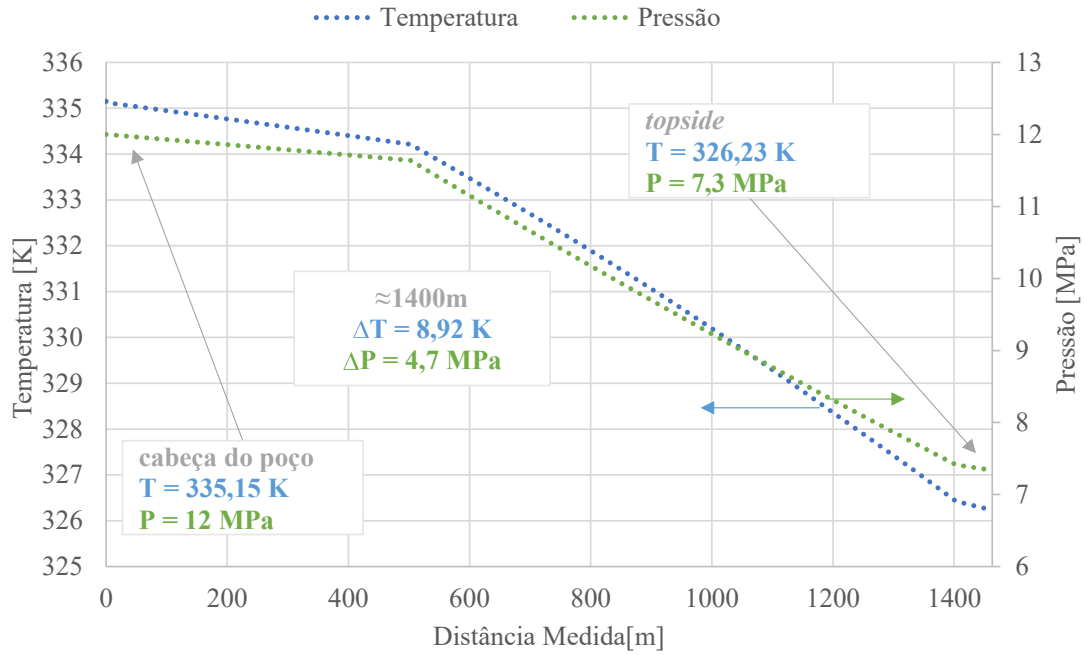


Figura 5.15: Perfis de temperatura e pressão.

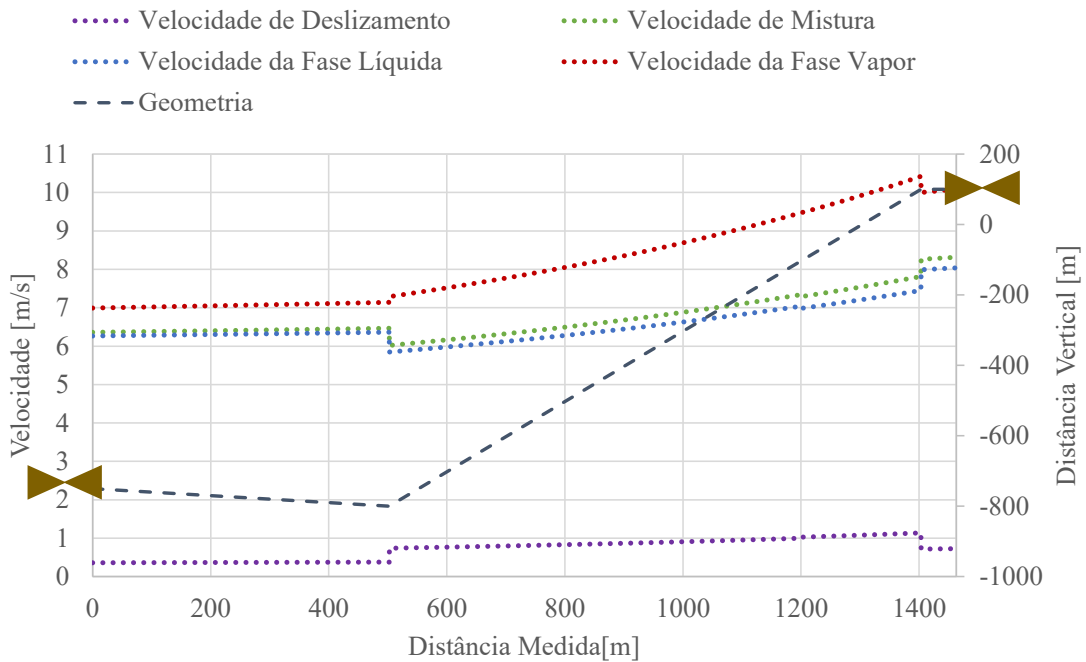


Figura 5.16: Perfis de velocidade.

5.1.5 Cálculo da Curva de Equilíbrio Termodinâmico para Formação de Hidratos

Para calcular as condições de equilíbrio para a formação de hidratos foi utilizada a metodologia proposta na Seção 4.2. De modo a avaliar o desempenho do

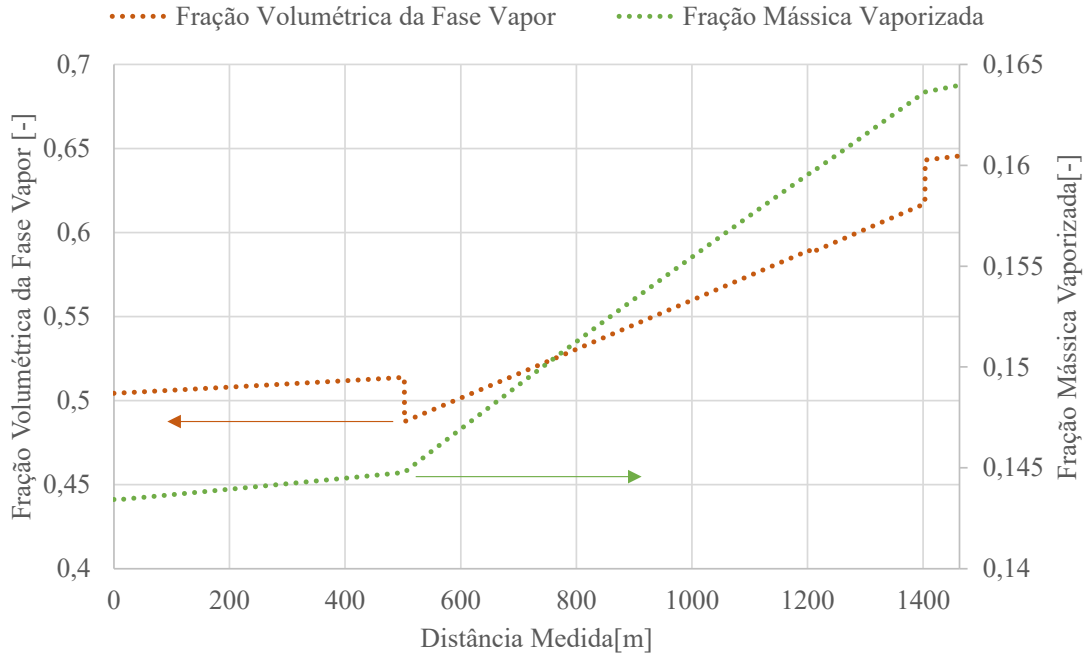


Figura 5.17: Perfis de fração de vapor.

procedimento apresentado na Figura 4.3, foi considerando o fluido fornecido pela Tabela 5.2, para o qual o número total de moléculas formadoras de hidrato N assume um valor igual a 7 na Eq. (4.22). Para fins de verificação, a curva de equilíbrio termodinâmico de hidratos do tipo II foi calculada pela metodologia proposta e foi comparada com o resultado obtido através do *software* Multiflash[®] (MFL). Os resultados são apresentados graficamente através das Figuras 5.18, 5.20 e 5.21.

Na Figura 5.18 são apresentadas as curvas de ponto de orvalho (CPO) e ponto de bolha (CPB) apenas com o intuito de delimitar a região bifásica. Para a região próxima da curva de equilíbrio termodinâmico de hidrato, além dos pontos referentes à CPB fornecidos pelo *software* Multiflash[®], também foram apresentados os pontos calculados pelo modelo. As curvas referentes ao equilíbrio de hidratos definem a fronteira entre a zona de risco de formação de hidratos e a zona fora do risco de formação de hidratos, podendo ser melhor visualizadas pela Figura 5.19. As três curvas de equilíbrio de hidratos apresentadas representam os resultados obtidos no *software* Multiflash[®], os calculados pelo procedimento apresentado na Figura 4.3 e os calculados acrescidos de 5 °C na temperatura de equilíbrio de hidratos para estrutura do tipo II.

A avaliação da comparação entre os resultados é feita através do intervalo de confiança adotado e apresentado na Figura 5.20, além do erro relativo percentual dado pela Figura 5.21. Optou-se por apresentar graficamente e não por tabelas estes resultados, devido ao grande número de pontos avaliados. De acordo com os resultados obtidos, o valor de temperatura de equilíbrio para hidratos de estrutura do

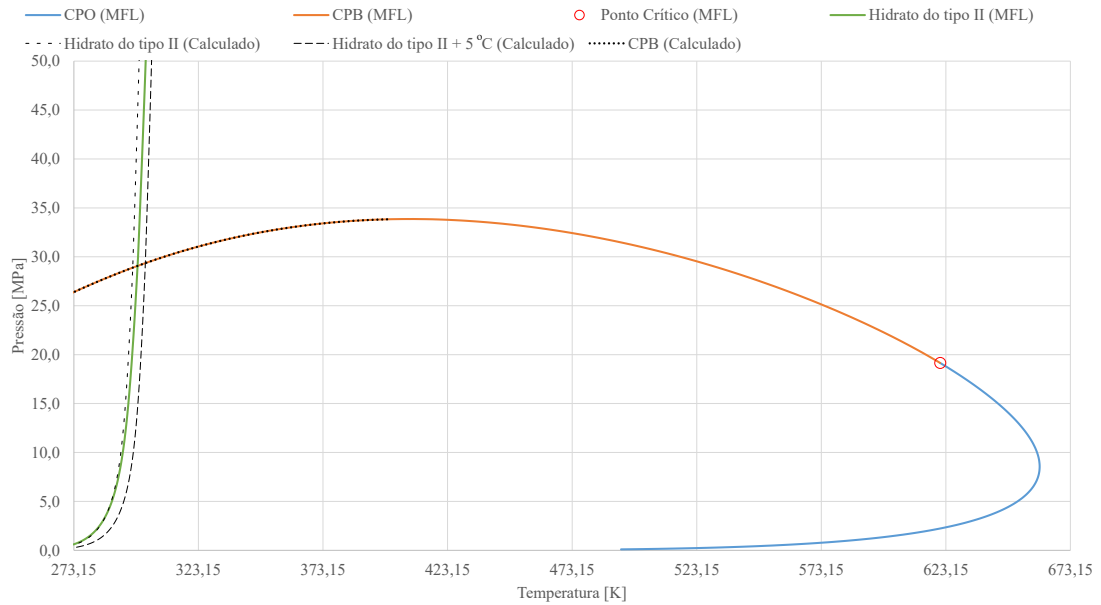


Figura 5.18: Envelope de fases e curva de equilíbrio termodinâmico de hidratos comparando os resultados obtidos no Multiflash[®] e os calculados pelo modelo.

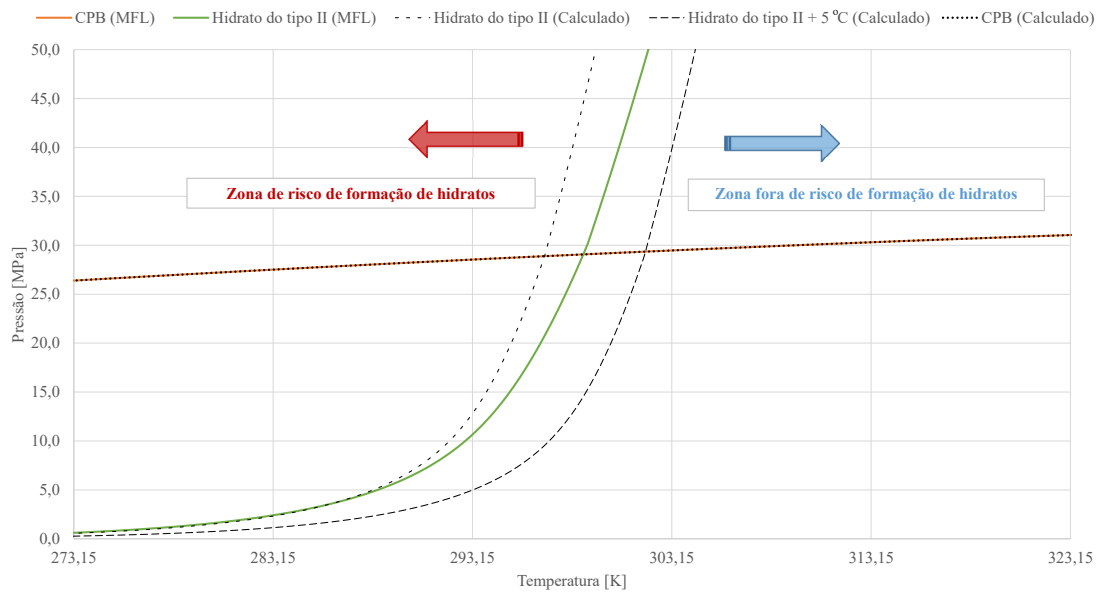


Figura 5.19: Fronteira entre a zona que apresenta risco de formação de hidratos e a região livre de formação desses sólidos.

tipo II (*i.e.*, Ts_{II}) quando comparado aos valores obtidos pelo *software* Multiflash[®] se apresentam no intervalo de confiança apresentado na Figura 5.20, com um erro relativo percentual inferior a 3 K (3 °C), apresentado na Figura 5.21.

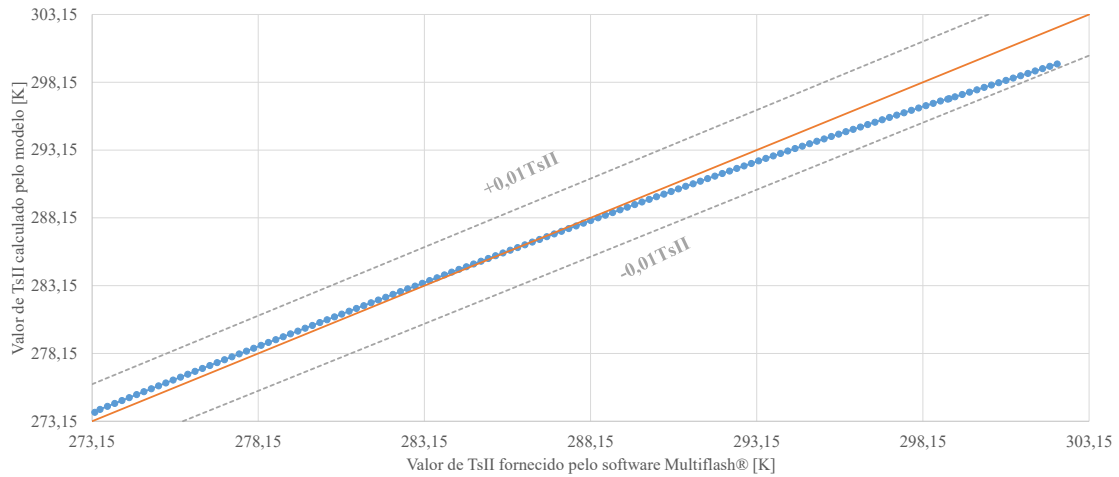


Figura 5.20: Intervalo de confiança para a temperatura de formação de hidrato do tipo II.

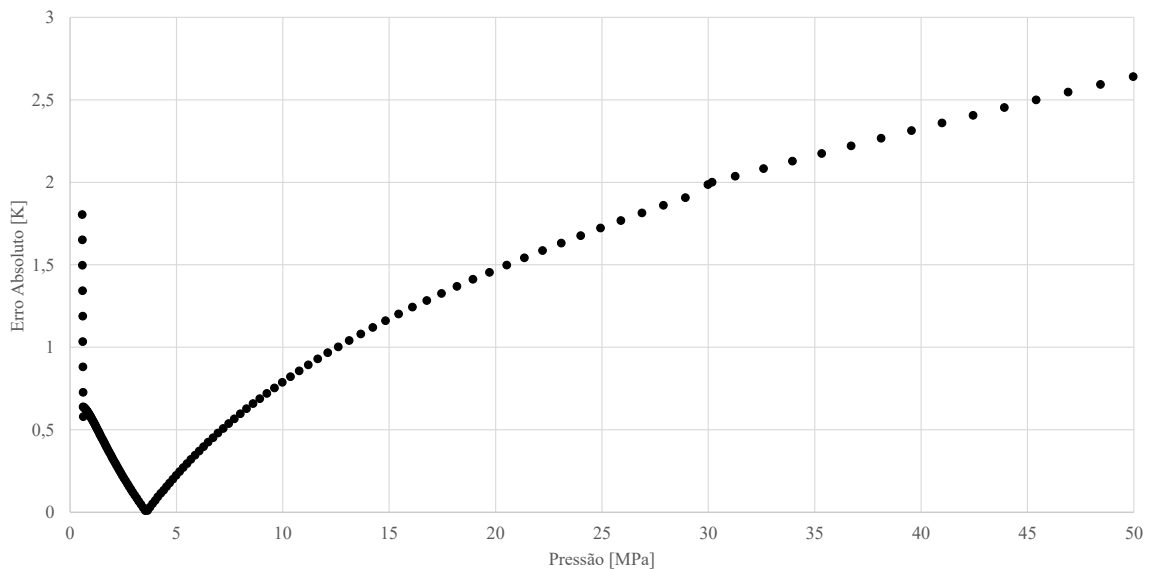


Figura 5.21: Erro absoluto para a temperatura de formação de hidrato do tipo II ($TsII$).

5.2 Resultados Finais: Avaliação e Verificação da Metodologia Proposta

5.2.1 Avaliação da Metodologia de Despressurização Proposta: Estudo de Caso Utilizando o *software* OLGA[®]

De modo a avaliar metodologia de despressurização proposta no Capítulo 4, foi realizado um estudo de caso utilizando o *software* OLGA[®], onde a configuração da linha de produção é dada pela Figura 5.22, mesma geometria apresentada na

Figura 5.1. A configuração proposta consiste em uma linha de produção partindo da cabeça do poço até o topo do riser no topside. Para as seções da *flowline* e do *riser* foram considerados diâmetros internos de 0,14 m e 0,1016 m, respectivamente. A tubulação considerada para todo o sistema *flowline-riser* foi definida com uma espessura de 0,0075 m e uma condutividade térmica igual a 50 W/m/K, com uma rugosidade de $2,8 \times 10^{-5}$ m. Uma espessura de isolamento de 0,015 m foi considerada para a *flowline*, com um material de condutividade térmica de 0,135 W/m/K. O ambiente externo à tubulação foi considerado com um valor de temperatura fixo e igual a 278 K ao longo de toda a linha de produção, com coeficiente de convecção igual a 6,5 W/m²/K. Os parâmetros térmicos foram obtidos de um estudo anterior feito por GUEDES *et al.* (2020).

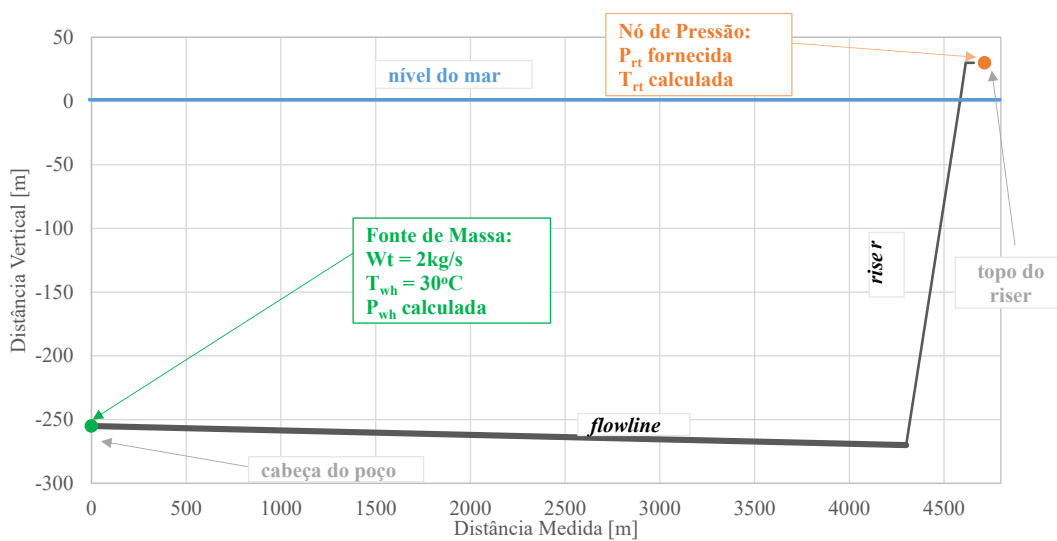


Figura 5.22: Geometria da linha de produção utilizada para estudo de caso em um cenário de depressurização da linha

As condições para a simulação do escoamento foram definidas no *software* OLGA[®], de modo que a entrada da linha (*i.e.*, na cabeça do poço) é caracterizada por uma fonte de massa, onde são especificadas a vazão de produção total (W_T) e a temperatura da cabeça do poço (T_{wh}). Neste ponto, a pressão da cabeça do poço (P_{wh}) deve então ser calculada. Já a saída da linha (*i.e.*, no topo do *riser*) é definida como um nó de pressão, onde deve ser especificada a pressão (P_{rt}) e calculada a temperatura (T_{rt}) no topo do *riser*. A vazão mássica total de produção foi especificada como $W_T = 2$ kg/s, a temperatura na cabeça do poço como $T_{wh} = 303,15$ K e a pressão inicialmente fixada na saída como $P_{rt} = 3$ MPa.

O fluido característico de óleo volátil apresentado na Tabela 5.5 foi utilizado. Um arquivo com propriedades PVT, com extensão *.tab*, é gerado pelo *software* Multiflash[®] e é fornecido como dado de entrada para o *software* OLGA[®], de modo a

caracterizar o fluido. A mesma estrutura foi adotada para as simulações realizadas com a metodologia proposta. Um arquivo PVT foi gerado separadamente e os valores ao longo da linha de produção foram obtidos para determinadas condições de pressão e temperatura através de dados interpolados. Inicialmente, foi feita uma comparação entre os perfis de temperatura e pressão obtidos pelo *software* OLGA® e calculados pela modelagem proposta nesse trabalho, para $P_{rt} = 3$ MPa. Os resultados obtidos para este caso estão apresentados nas Figuras 5.23 e 5.24.

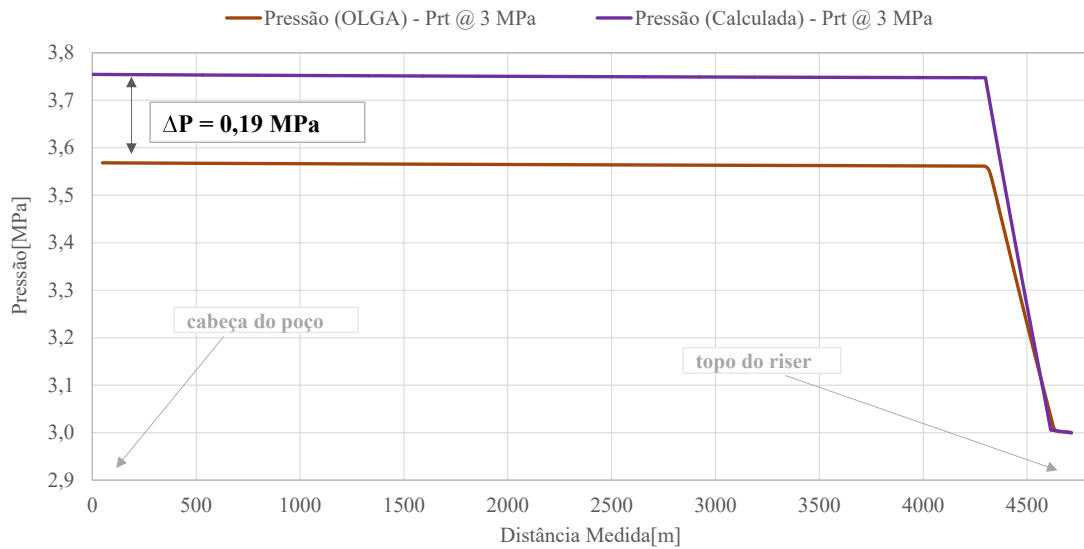


Figura 5.23: Comparação entre o perfil de pressão obtido pelo *software* e o calculado pelo modelo proposto.

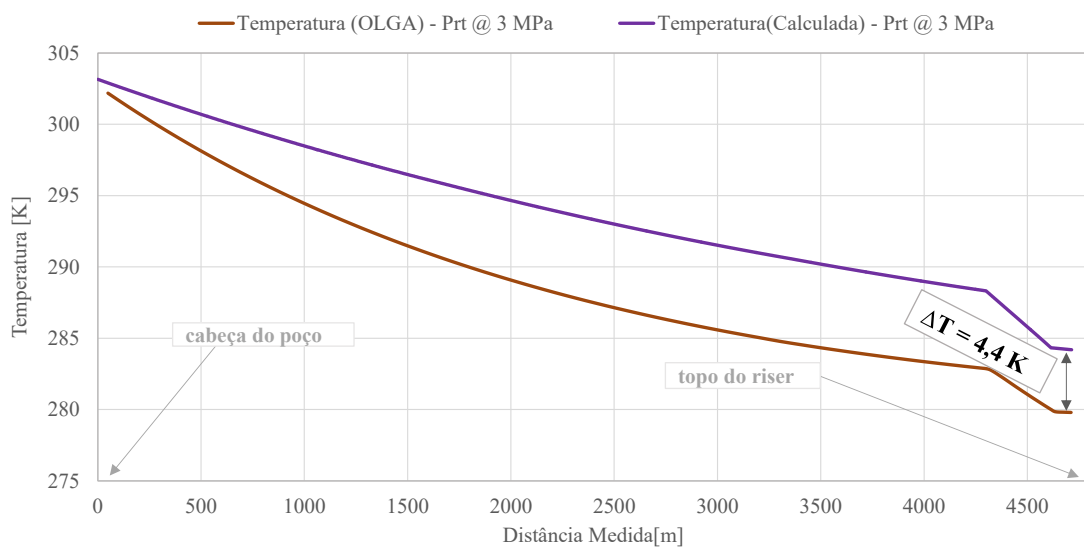


Figura 5.24: Comparação entre o perfil de temperatura obtido pelo *software* e o calculado pelo modelo proposto.

O perfil de pressão ao longo da linha é apresentado na Figura 5.23 e, como

esperado, devido às perdas de carga na tubulação, ocorre uma queda de pressão ao longo do escoamento. Devido ao efeito da gravidade e ao menor diâmetro do *riser* com relação à *flowline*, a queda de pressão é mais significativa no *riser*. Como a mesma geometria é utilizada tanto na simulação com OLGA[®] quanto na simulação referente à modelagem adotada neste trabalho, as inclinações ao longo da linha são as mesmas e, portanto, a perda de carga gravitacional deve ser a mesma. A diferença observada nos resultados apresentados para o perfil de pressão podem estar relacionadas ao cálculo da perda de carga por fricção.

O perfil de temperatura é apresentado na Figura 5.24, onde foi observado que a maior queda de temperatura ocorreu na *flowline* devido ao seu maior comprimento, o que ocasiona uma maior perda de calor e conseqüentemente maior redução de temperatura. Como o OLGA[®] apresenta menor queda de pressão que o modelo adotado neste trabalho, o efeito é uma menor vaporização, resultando em uma temperatura mais baixa, devido a uma menor energia requerida para compensar as perdas térmicas, conforme observado na Figura 5.24.

Ao comparar os perfis apresentados nas Figuras 5.23 e 5.24, é possível observar que apesar de existir uma diferença entre os valores calculados pelo modelo e os obtidos pelo *software* OLGA[®], os perfis apresentam o mesmo comportamento ao longo da linha de produção. Essa diferença ocorre possivelmente pelo uso de diferentes tipos de modelagens de escoamento, já que o *software* OLGA[®] é baseado em uma modelagem do tipo *TFM*. O mesmo comportamento foi observado para uma linha de produção de aproximadamente 1700 m apresentada no trabalho de GÓES *et al.* (2023).

Para simular a despressurização da linha foi realizada uma redução na pressão de saída de $P_{rt} = 3$ MPa para $P_{rt} = 1$ MPa. Para os cinco casos simulados no OLGA[®] as condições de operação ao longo de toda linha, juntamente com a curva de equilíbrio de hidratos e o envelope de fases fornecidos pelo Multiflash[®], são apresentados na Figura 5.25. Ao observar as condições de operação é possível concluir que a região da linha de produção referente à *flowline* e ao *riser* se encontram em uma região de escoamento líquido-vapor. Para uma melhor visualização dos resultados, é possível observar na Figura 5.26 os cinco casos simulados. Não existe nenhum tipo de válvula sendo simulada até então, a despressurização é realizada a partir da redução de pressão no nó de pressão definido na saída da linha. O distanciamento da zona de risco de formação de hidratos é medido pela variável *DTHYD*, conforme apresentado anteriormente no Capítulo 4, podendo ser visualizado na Figura 5.27.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27 é possível concluir que a estratégia de despressurização, para o caso avaliado, é efetiva, uma vez que desloca as condições de operação da linha em direção à região fora da zona de risco de formação de hidratos. Conforme a pressão na saída da linha vai sendo

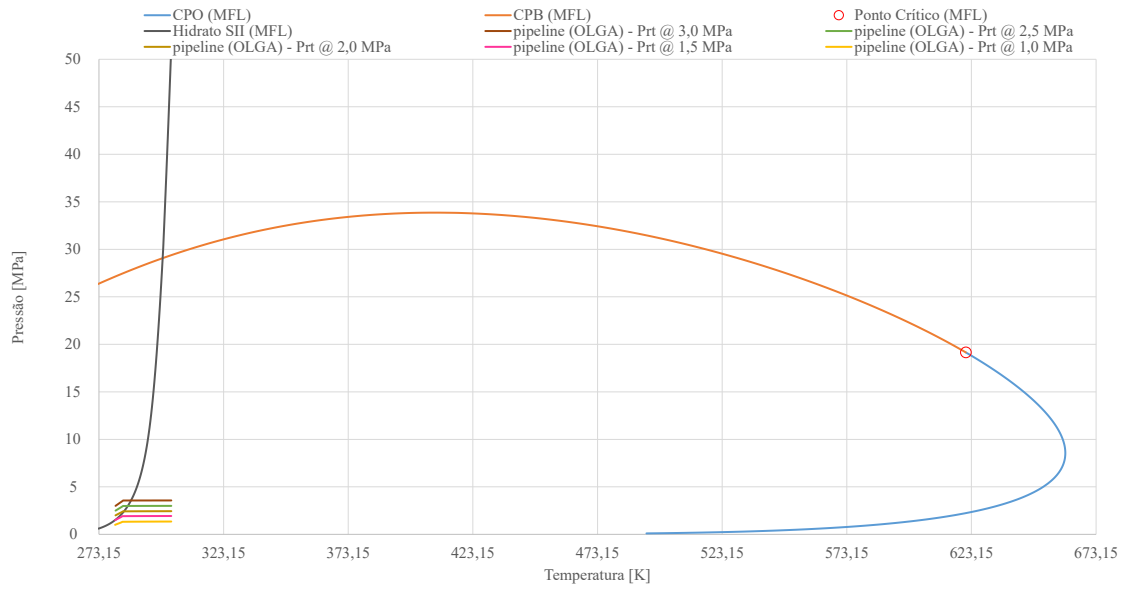


Figura 5.25: Condições de operação da linha de produção ao longo do escoamento, juntamente com o envelope de fases e as condições de formação de hidratos.

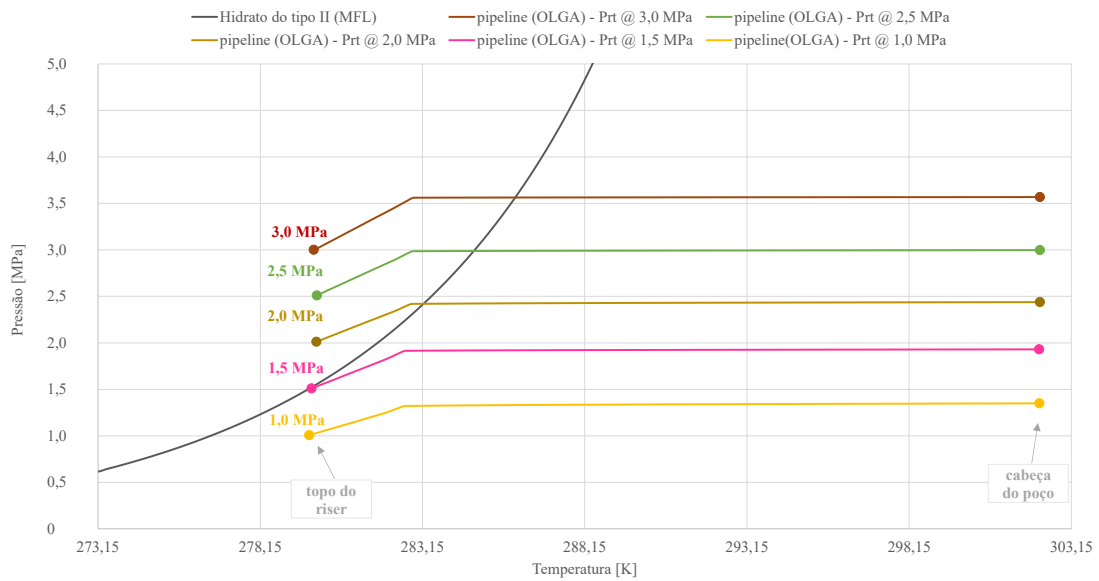


Figura 5.26: Condições de operação da linha de produção ao longo do escoamento, juntamente com as condições de hidrato.

reduzida, tanto o valor de DT_{HYD} vai reduzindo quanto uma menor seção da linha de produção fica sujeita a uma condição favorável à formação de hidratos.

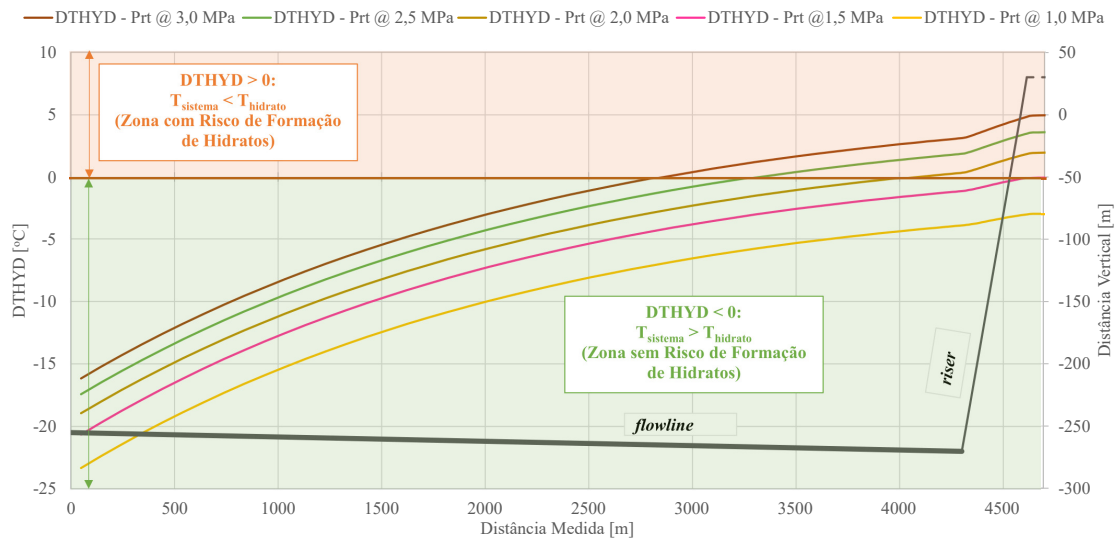


Figura 5.27: Distanciamento das condições de operação da linha de produção em relação à região de formação de hidratos.

5.2.2 Avaliação da Metodologia de Transição entre o Escoamento Monofásico e Multifásico: Inclusão da Coluna de Produção

De modo a aplicar todas as metodologias propostas e estratégias de cálculo definidas no Capítulo 4 e na Seção 5.1, foi utilizada uma geometria equivalente a uma linha de produção real, com aproximadamente 9 km de extensão e 5 km de profundidade. Além disso, diferente da geometria apresentada na seção anterior, nesta seção foi incluída a coluna de produção, referida como *well* na Figura 5.28.

Nesta etapa do trabalho ainda não foi considerada a válvula representada na Figura 5.28 nos cálculos, as simulações são realizadas para um ponto a montante da válvula *choke* no *topside*. Neste ponto de saída da linha de produção, a pressão e a temperatura são calculadas, dadas a pressão e temperatura na entrada da linha. A diferença para a abordagem apresentada na seção anterior está na fonte mássica. Para o caso apresentado nessa seção, não é especificado um valor para a vazão mássica de produção, apenas são fornecidas a temperatura e a pressão do reservatório. Além disso, foi definido um perfil de temperatura ambiente, de acordo com a altura da lâmina d'água e da profundidade do reservatório, conforme apresentado na Figura 5.29.

A temperatura de fundo do poço (T_{wb}) foi considerada igual a temperatura do reservatório (T_r), com um valor de $T_{wb} = T_r = 332,95$ K. A pressão do reservatório foi definida como $P_r = 49,1$ MPa e a pressão de fundo do poço como $P_{wb} = 45,6$ MPa. Para calcular a vazão de produção foi utilizado o procedimento apresentado na Seção 3.1.1, onde é possível calcular a vazão a partir do índice de produtividade,

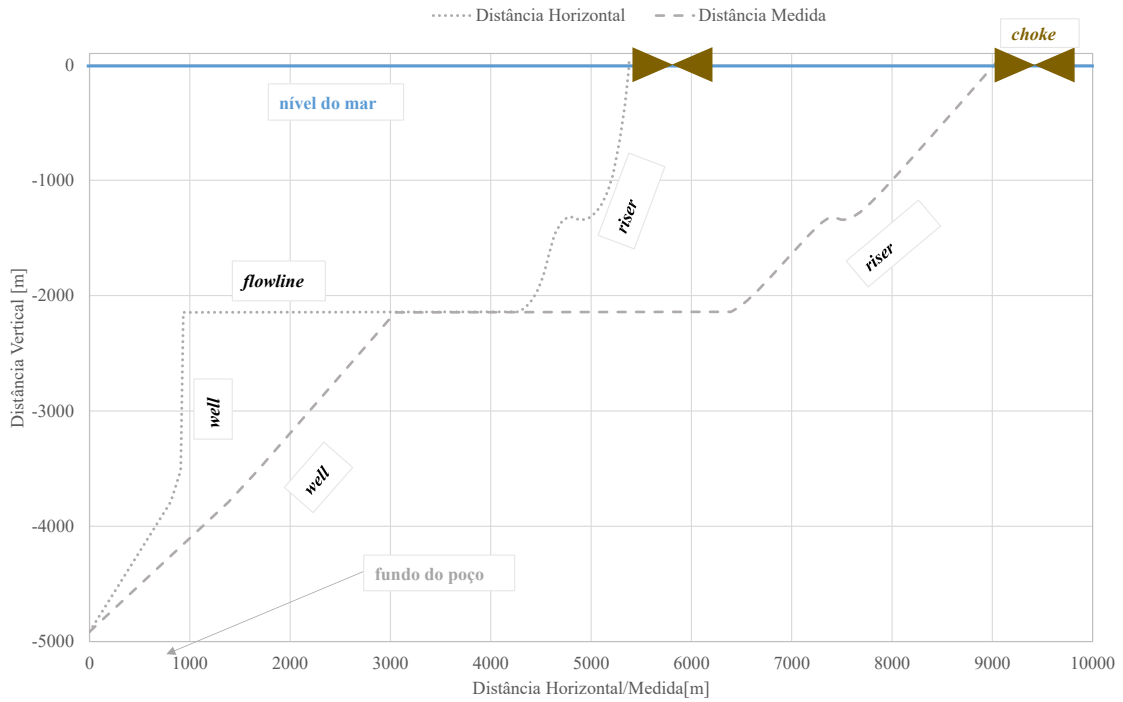


Figura 5.28: Geometria de uma linha de produção real.

definido como $IP = 8,5 \times 10^{-4} [(Sm^3/d)/Pa]$, e do *drawdown* (i.e., $(P_r - P_{wb})$).

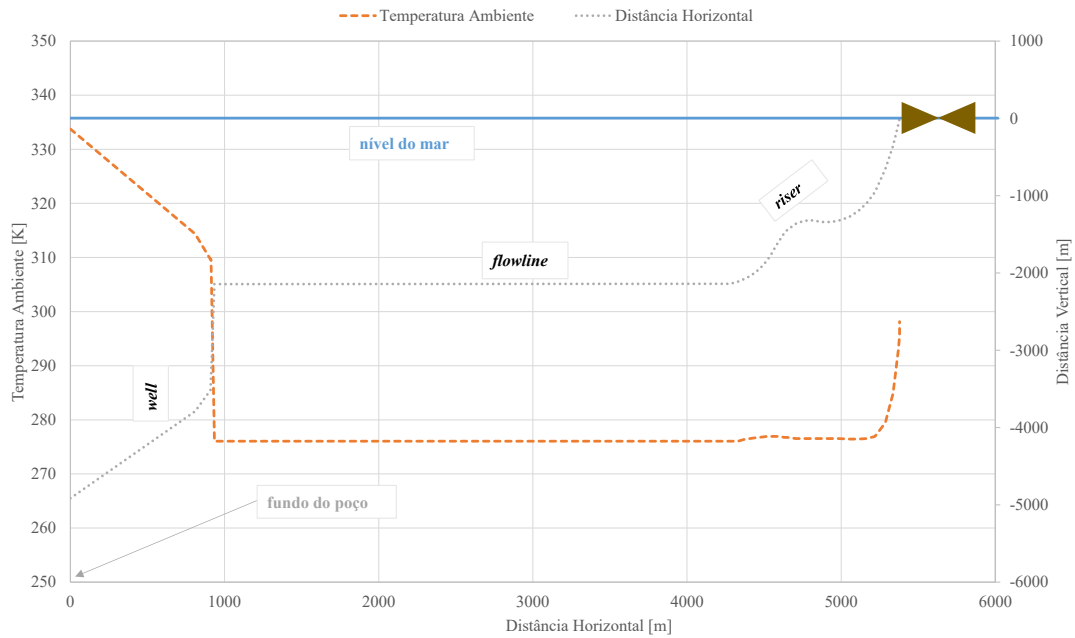


Figura 5.29: Perfil de temperatura ambiente considerado.

Os valores de vazão mássica obtidos pelo *software* OLGA[®] e os calculados pelo abordagem proposta estão apresentados na Tabela 5.13, onde é possível observar baixos valores de erros relativos percentuais. Os perfis de pressão e temperatura são

apresentados nas Figuras 5.30 e 5.31, respectivamente, onde é possível observar os mesmos comportamentos observados nas Figuras 5.23 e 5.24, exceto pela inversão das curvas em um ponto do *riser* próximo a 7,5 km. A diferença entre os perfis de pressão apresentados na Figura 5.30 provavelmente se deve a diferentes modelos de perda de carga por fricção adotados. Como a maior queda de pressão é observada para o *software* OLGA[®], o resultado é uma maior fração vaporizada, fazendo com que seja requerida uma maior energia latente para compensar as perdas térmicas, sendo observados maiores valores de temperatura para o OLGA[®] na Figura 5.24. A maior fração vaporizada no OLGA[®] é confirmada pela Figura 5.32, onde os valores de fração volumétrica de líquido são menores para o OLGA[®], ou seja, o OLGA[®] apresenta fração vaporizada maior.

Tabela 5.13: Erro Relativo Percentual (ERP) para cálculo de vazão mássica de produção.

Variável	OLGA [®]	Calculado	ERP[%]
W_T [kg/s]	33,70	33,71	0,040
W_{oT} [kg/s]	32,74	32,72	0,035

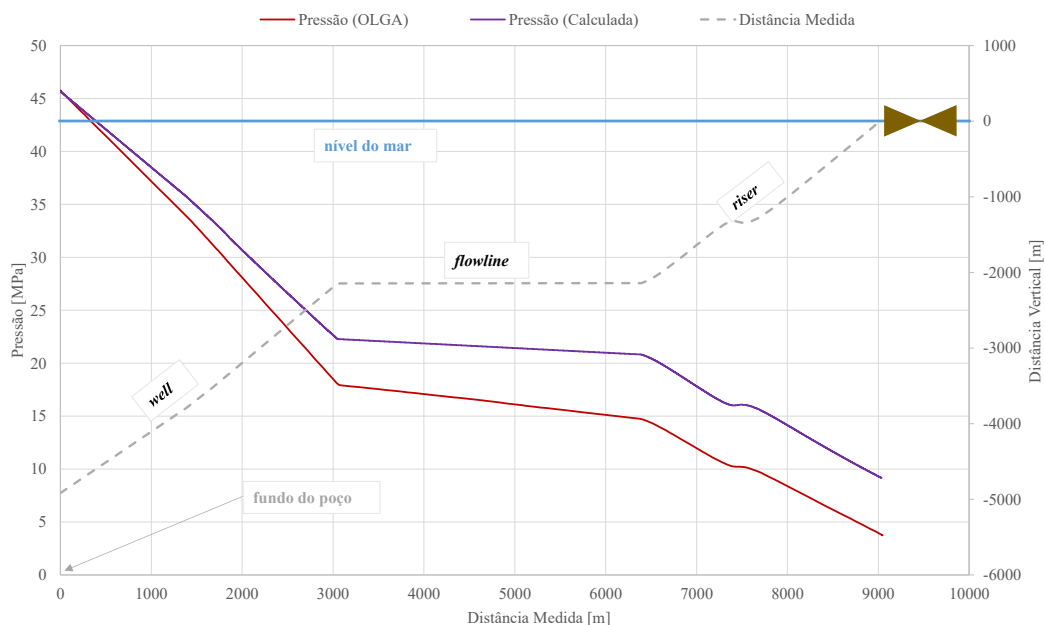


Figura 5.30: Perfil de pressão para a geometria de uma linha de produção real.

A Figura 5.32 apresenta o comparativo dos perfis de *liquid holdup*, ou seja, da fração volumétrica de líquido que ocupa a seção transversal da linha. É possível observar que, inicialmente, o escoamento se apresenta como monofásico líquido,

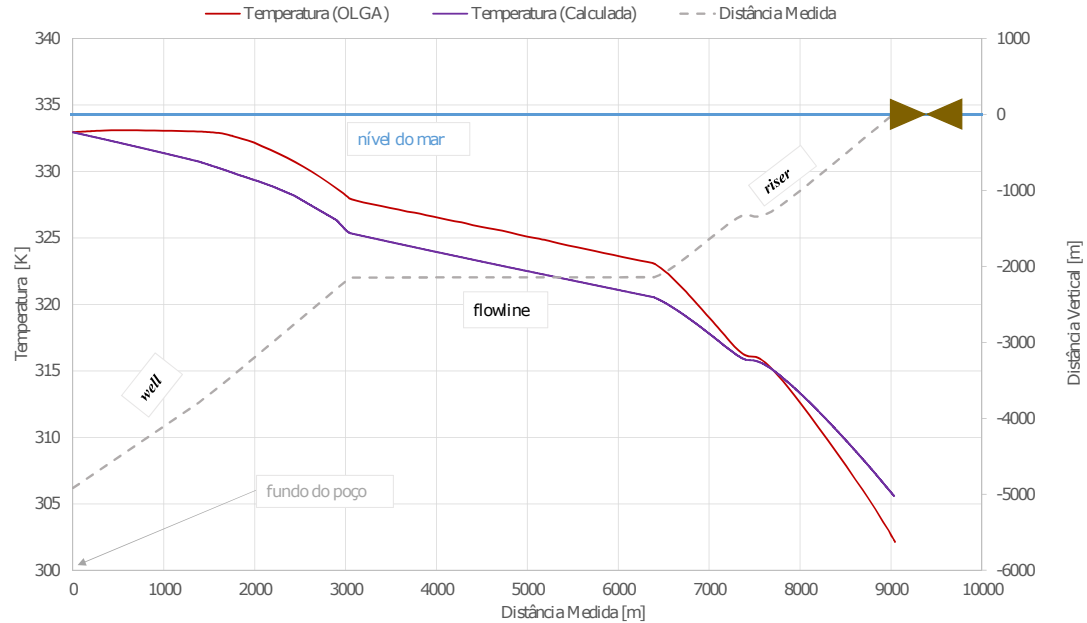


Figura 5.31: Perfil de temperatura para a geometria de uma linha de produção real.

devido à elevada pressão no fundo do poço, o que é caracterizado pelo valor de *holdup* igual a 1. A transição entre o escoamento monofásico líquido e multifásico líquido-vapor ocorre em um ponto ao longo da coluna de produção. O *software* OLGA® prevê uma vaporização antecipada em relação ao que é calculado pelo modelo, conforme pode ser observado na Figura 5.32, o que pode estar relacionado ao fato do *software* OLGA® não prever uma variação de temperatura no início da linha, ou seja, na coluna de produção, conforme observado na Figura 5.31. A partir desse fato é possível concluir que o OLGA® utiliza um modelo diferente de perda de calor na coluna de produção. Já a Figura 5.33 apresenta os perfis de temperatura e pressão, juntamente com as condições de equilíbrio líquido-vapor e de formação de hidratos. É possível observar que, para as condições apresentadas, toda a linha de produção se encontra fora da zona de risco de formação de hidratos.

5.2.3 Avaliação do Cenário de Despressurização com a Inclusão da Coluna de Produção

A etapa final deste trabalho consiste em avaliar um cenário de despressurização para o caso em que as condições de operação estejam dentro de uma região favorável à formação de hidratos. Algumas condições foram testadas de modo a forçar esse cenário de risco, já que as condições apresentadas na Figura 5.33 estariam fora desse contexto, já que se encontram fora da região de risco de formação de hidratos.

Neste caso, a mesma geometria apresentada na Figura 5.28, com o fluido apresentado na Tabela 5.5, foram escolhidos para avaliar o cenário em questão.

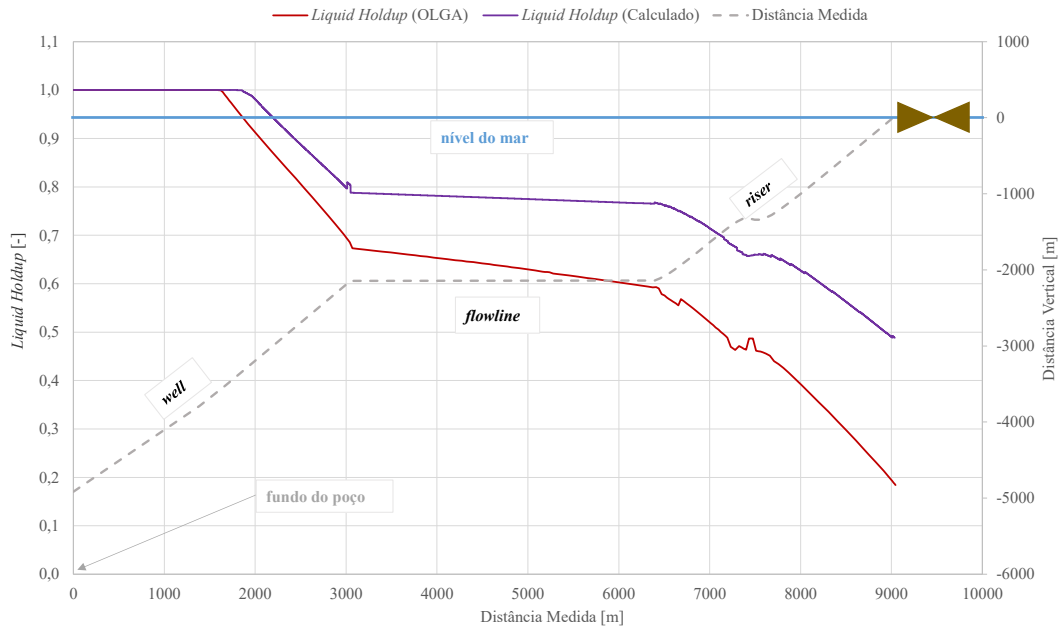


Figura 5.32: Perfil de *holdup* do líquido para a geometria de uma linha de produção real.

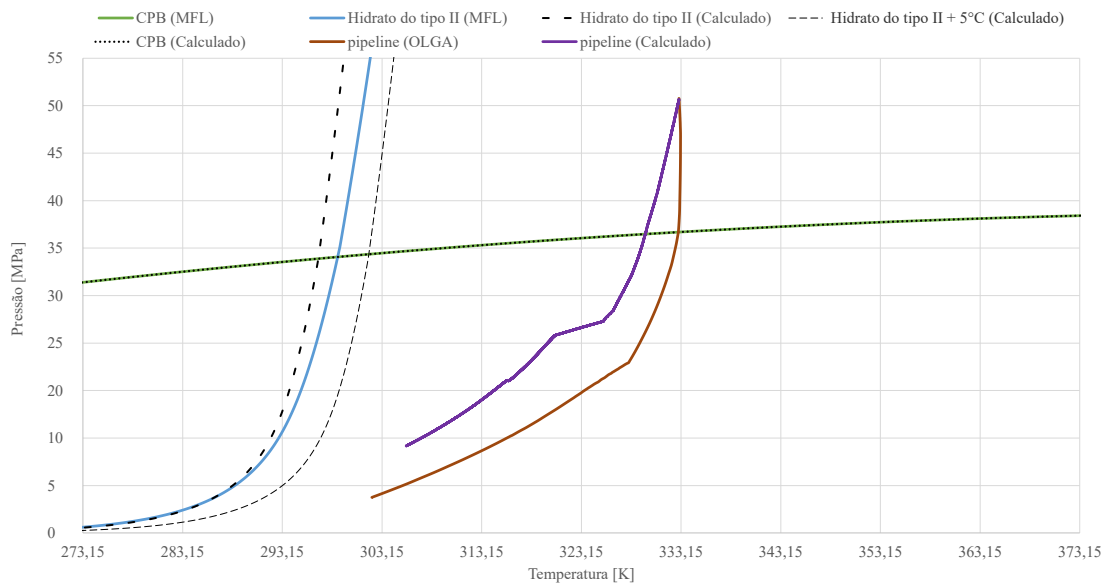


Figura 5.33: Condições de operação para a geometria de uma linha de produção real, sem considerar a válvula *choke* no *topside*.

Neste caso, será incluída a válvula apresentada na Figura 5.28, onde os cálculos de queda de pressão através da válvula (ΔP_{valv}) são representados pela Eq. (4.1). A pressão a jusante da válvula é fixada em um valor igual a $P_{sep} = 3,7$ MPa e a pressão a montante da válvula P_{rt} é calculada pela Eq.(4.1). A pressão de fundo do poço P_{wb} é calculada pelo procedimento iterativo apresentado na Figura 4.1 e a vazão de produção é calculada da mesma forma que na seção anterior, através do índice de

produtividade e do *drawdown*.

Foram simulados dois casos para avaliar o efeito da despressurização da linha pela válvula *choke* no *topside*. O primeiro caso com uma abertura de válvula igual a $u = 0,2$, o que faz com que uma parte do sistema se encontre dentro da zona de risco de formação de hidratos, conforme apresentado na Figura 5.34, e um segundo caso para uma abertura de válvula igual a $u = 0,6$. Os valores referentes às pressões e temperaturas para os dois casos estão apresentados na Tabela 5.14. Optou-se por apresentar o tempo de simulação deste último estudo de caso, por ser o mais completo e complexo dentre os apresentados neste trabalho. O tempo de simulação não foi tomado como uma variável a ser avaliada neste trabalho, sendo apresentado apenas com caráter informativo. O tempo de execução da simulação foi contabilizado através do comando ‘*tic toc*’ do MATLAB® em um computador equipado com 16GB de RAM e processador i7-8500 (3,20 GHz), resultando em 16.015 s (≈ 4 h e 27 min). Vale ressaltar que esse tempo é reduzido caso já seja conhecida a pressão de fundo do poço, a qual pode ser obtida diretamente por medidores instalados no fundo do poço, não necessitando do *loop* iterativo para P_{wb} . Neste caso, o tempo de execução da simulação é de 160 s (2 min e 40 s). No entanto, o que ocorre, é que muitos desses medidores de fundo do poço não se encontram em boas condições de funcionamento e, portanto, a ferramenta proposta neste trabalho pode ser aplicada para inferir essa importante variáveis do escoamento, já que, a partir da pressão de fundo do poço é calculada a vazão de produção.

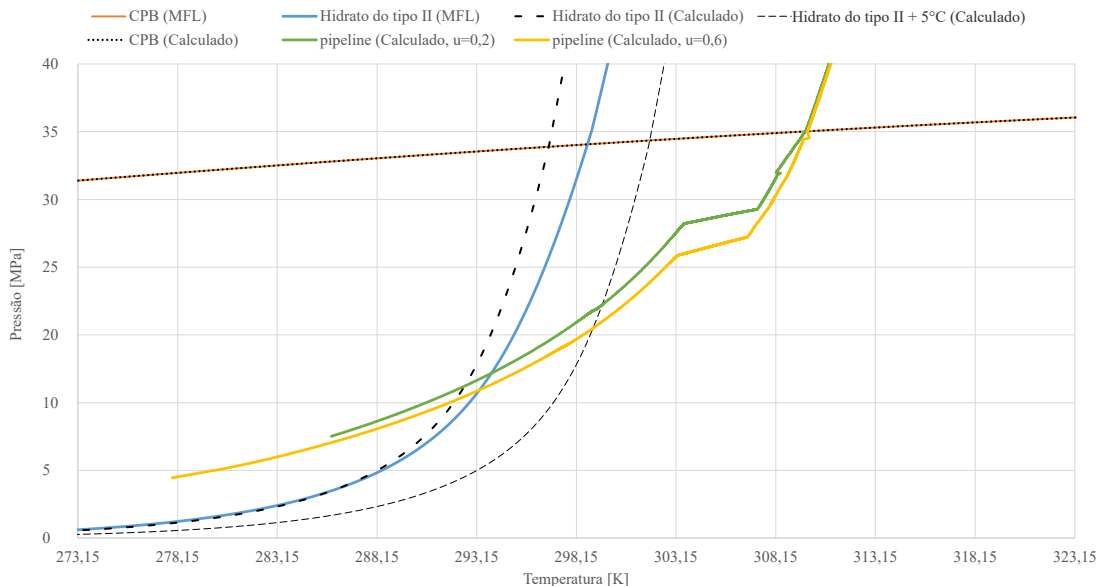


Figura 5.34: Condições de operação para a geometria de uma linha de produção real, considerando a válvula *choke* no *topside*.

Os perfis de pressão e temperatura para os dois casos estão apresentados na Figura 5.35. A avaliação do distanciamento da zona de risco de formação de hidratos

Tabela 5.14: Valores de temperatura e pressão para o cenário de despressurização.

Variável	$u = 0,2$	$u = 0,6$
P_{sep} [MPa]	3,7	3,7
P_{rt} [MPa]	7,52	4,46
P_{wb} [MPa]	46,35	45,88
ΔP_{valv} [MPa]	3,82	0,76
ΔP_{pipe} [MPa]	38,83	41,42
T_{wb} [K]	313,15	313,15
T_{rt} [K]	285,86	277,88

pode ser vista na Figura 5.36 através da apresentação da variável $DTHYD$.

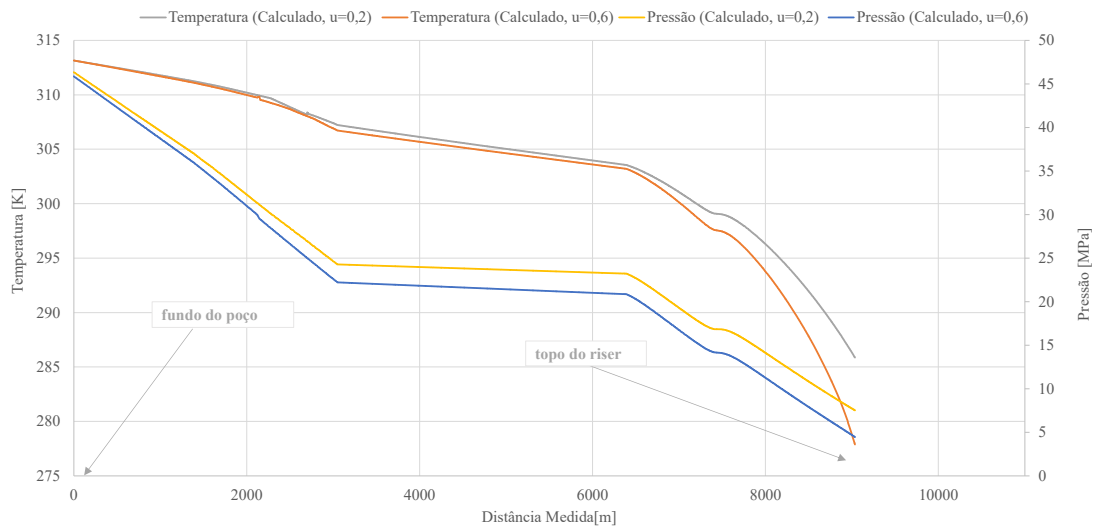


Figura 5.35: Perfis de pressão e temperatura para a geometria de uma linha de produção real, considerando a válvula *choke* no *topside*.

Conforme apresentado na Tabela 5.14, o modelo é capaz de prever o efeito da despressurização, já que a pressão calculada a montante da válvula é maior para uma abertura menor. No entanto, o efeito da despressurização capaz de retirar ou afastar as condições da linha das condições favoráveis à formação de hidratos, conforme foi observado para o caso apresentado na Figura 5.26, não foi o mesmo observado na Figura 5.34. Neste caso, a despressurização foi acompanhada por um efeito de resfriamento, o que faz com que para uma abertura maior da válvula, o sistema entre ainda mais na região de risco de formação de hidratos. Isso mostra que a estratégia de despressurização depende das condições de produção, como profundidade dos poços e lâmina d'água, já que os resultados observados na Figura 5.26 foram tomados para

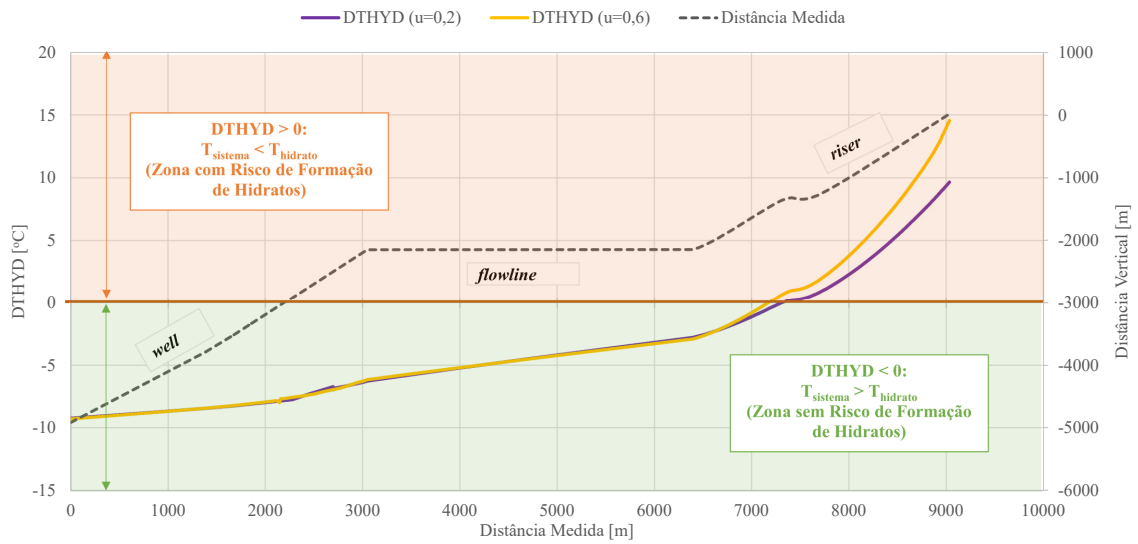


Figura 5.36: Distanciamento das condições de operação da linha de produção em relação a região de formação de hidratos, considerando a despressurização pela válvula *choke* no *topside*.

condições bem mais brandas de pressão do que os resultados obtidos na Figura 5.34.

Capítulo 6

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo propor uma ferramenta capaz de monitorar a produção através da modelagem do escoamento multifásico, focando na problemática de formação de hidratos, de modo a gerar estratégias de Garantia de Escoamento para evitar problemas durante a produção. De modo a alcançar os objetivos desta tese, foi realizada uma etapa inicial referente à escolha de modelos, os quais sejam capazes de retratar o escoamento multifásico e as condições de equilíbrio entre as fases (*i.e.*, líquido, vapor e sólido - hidratos). Os resultados referentes à verificação tanto quanto ao modelo de escoamento como em relação às condições de equilíbrio, foram apresentados na Seção 5.1. Na Seção 5.2 foi apresentado o resultado da aplicação dos conceitos de Garantia de Escoamento, através da manipulação da válvula *choke* no *topside*, de modo a gerenciar as condições de formação de hidratos, para que não ocorram problemas durante a produção. A estrutura de apresentação deste trabalho foi feita de modo a acompanhar a evolução e o avanço nas metodologias propostas. Inicialmente, na Seção 5.1, foram feitas verificações de partes importantes de toda a modelagem a ser utilizada para caracterizar o escoamento, apresentando resultados parciais da abordagem proposta.

A partir dos resultados obtidos, algumas conclusões parciais com relação aos assuntos abordados neste trabalho foram observadas, sendo apresentadas a seguir:

1. *Fluido com características de óleo volátil contendo água:*

- Valores calculados para propriedades importantes na caracterização dos fluidos, como RGO, BSW e densidade das fases, apresentam um ERP baixo, quando comparados com os valores obtidos pelo software Multiflash®.

2. *Comportamento do Escoamento:*

- Metodologia aplicada à simulação do escoamento multifásico consegue acompanhar a vaporização ao longo da linha de produção, conseguindo

identificar o ponto de transição entre o escoamento monofásico líquido, no qual existe apenas gás dissolvido, e o escoamento multifásico, no qual o gás se encontra livremente escoando, através do cálculo de equilíbrio trifásico (água + óleo + gás) ao longo do escoamento.

3. *Curva de Equilíbrio de Hidrato:*

- Erro absoluto inferior a 3 °C foi observado na comparação entre os valores de temperatura de equilíbrio do hidrato calculados pelo modelo e os obtidos pelo Multiflash®.

4. *Estratégia de Despressurização:*

- Depende das condições de produção, como profundidade dos poços e lâmina d'água, já que os resultados observados para um linha de produção com lâmina d'água mais profunda apresentou comportamento inverso ao observado para uma linha simulada em águas menos profundas. Portanto, tanto a despressurização quanto a pressurização podem ser feitas para mitigação da formação de hidratos.

Conclusões gerais do trabalho são apresentadas a seguir:

- O modelo consegue prever a vazão mássica de produção com erros relativos percentuais inferiores a 0,1%, quando comparados com os valores obtidos pelo *software* OLGA®;
- Os resultados apresentaram boa concordância, devido aos baixos valores de erros percentuais, quando comparados com um *software* utilizado no setor de óleo e gás como o Multiflash®.

Com relação às contribuições acadêmicas, podem ser mencionados os tópicos a seguir:

- Desenvolvimento de uma estratégia de cálculo aplicada à modelagem de uma linha de produção de óleo e gás, capaz de prever o comportamento do escoamento de um fluido com características de óleo volátil, contendo água, em cenários de produção caracterizados por águas profundas (*e.g.*, poços do pré-sal);
- Estratégia de cálculo desenvolvida permite a simulação do escoamento para diferentes tipos de geometrias de linhas de produção, demonstrando a grande aplicabilidade para avaliar o escoamento em diferentes poços produtores, assim como diferentes condições de produção, já que é capaz de caracterizar a transição entre escoamento monofásico e multifásico;

- Além da avaliação das condições de operação, a metodologia proposta permite incluir uma restrição de garantia de escoamento, relacionada à formação de hidratos, a partir de cálculos de equilíbrio termodinâmicos que permitem identificar a zona de risco de formação destes sólidos, possibilitando o gerenciamento das condições de operação;
- O procedimento iterativo para cálculo da pressão de fundo de poço se mostrou efetivo e com resultados acurados, uma vez que a partir da pressão é calculada a vazão mássica de produção, a qual apresentou boa concordância com os valores calculados pelo *software* comercial;
- A vantagem em ter uma metodologia acurada para previsão da vazão mássica consiste na importância dessa variável, já que a vazão de produção é uma variável importante ao se considerar a capacidade do sistema de processamento existente da plataforma;
- A metodologia proposta permite uma aplicação de grande utilidade nos sistemas de produção de óleo e gás, que é a possibilidade do monitoramento de variáveis importantes do sistema, como temperatura e pressão, ao longo da linha, em tempo real.

Por fim, seguem sugestões para trabalhos futuros:

- Inclusão de cálculos referente a cinética de formação de hidratos, de modo a prever o comportamento referente ao processo de cristalização desses sólidos;
- Inclusão de um modelagem capaz de prever a alteração da composição ao longo da linha (*e.g.*, abordagem multicomponente), o que alteraria as condições de formação de hidratos ao longo da linha de produção, situação em que seriam requeridas equações de transporte apropriadas;
- Realizar melhorias na modelagem de troca térmica em poços e analisar outras modelagens da perda de carga por fricção;
- Estratégia de monitoramento e controle combinadas para evitar a formação de hidratos. A manipulação da *choke* pode ser direcionada a mais de um objetivo, como por exemplo controle da produção e de golfadas.

Apêndice A

Origem das Equações de Conservação

Os modelos capazes de representar o escoamento monofásico de um fluido (líquido ou gás) estão baseados em princípios de conservação da massa, quantidade de movimento e energia. As leis de conservação são formuladas em termos de sistemas e volumes de controle tanto infinitesimais quanto finitos. No primeiro caso, são geradas equações diferenciais (formulação microscópica), cuja solução determina o comportamento detalhado do escoamento. Já no segundo caso, é obtida uma formulação integral (balanços macroscópicos) das leis básicas. Esta descrição macroscópica é aplicada em casos em que é necessária apenas uma avaliação global do problema (BIRD *et al.*, 2002; FOX *et al.*, 2011).

A.1 Conceitos Básicos de Mecânica dos Fluidos

Conceitos sobre a hipótese do contínuo e sobre o equilíbrio termodinâmico local permitem que seja dado um tratamento matemático ao escoamento de um fluido. Duas abordagens podem ser utilizadas ao se descrever um fluido: macroscópica e microscópica. A primeira retrata basicamente uma perspectiva do ponto de vista da engenharia, considerando que a matéria consiste em algo que pode ser visto e tocado. Uma definição mais formal, a partir da abordagem macroscópica, consiste em dizer que um fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a ação de uma força por unidade de área (tensão de cisalhamento), que age tangencialmente sobre uma superfície. Já a abordagem microscópica descreve a matéria através da sua estrutura molecular, distinguindo os estados sólido e fluido da matéria a partir da intensidade das forças intermoleculares. Estas se apresentam mais fortes no estado sólido, intermediárias no estado líquido e fracas no caso de gases (HAUKE, 2008).

Um fluido pode ser tratado como um contínuo quando existir, em seu interior,

um volume δV pequeno o suficiente para ser chamado de ponto, mas suficientemente grande para fornecer um valor significativo de uma propriedade neste ponto. Quando este volume se encontra abaixo de um limite crítico inferior $\delta V'$, torna-se impossível fixar um valor definido para uma propriedade neste ponto, pois o volume fica tão pequeno que passa a conter um pequeno número de moléculas e o valor da propriedade irá variar de maneira imprevisível enquanto as moléculas cruzam (para dentro e para fora) o volume. Este conceito é retratado para a massa específica através da Eq. (A.1), em que δm é a massa contida no volume δV (FOX *et al.*, 2011). Portanto, de acordo com IRGENS (2008), a hipótese do contínuo é baseada no fato de a matéria ser continuamente distribuída através do espaço que ocupa. A partir da hipótese do contínuo, é possível modelar as descontinuidades da matéria de forma contínua, ou seja, admite-se que a definição de massa específica (Eq. (A.1)) fornece uma função contínua e continuamente diferenciável (HAUKE, 2008).

$$\rho = \lim_{\delta V \rightarrow \delta V'} \frac{\delta m}{\delta V} \quad (\text{A.1})$$

Da mesma forma que foi definida a hipótese do contínuo, também pode ser descrito o equilíbrio termodinâmico local, ao ser considerado que o fluido é dividido em pequenas partes. O conceito de equilíbrio é baseado no mecanismo de colisões moleculares e implica que as propriedades da matéria são constantes, no tempo e no espaço. Como isso geralmente não ocorre em um fluido escoando (*i.e.*, em movimento), é considerado que exista um equilíbrio termodinâmico para cada pequena parte do fluido (HAUKE, 2008).

Duas abordagens podem ser usadas para descrever o movimento de fluidos, sendo estas as descrições Lagrangiana e Euleriana. Considerando que o fluido é formado por pequenas partículas que transladam, rotacionam e deformam, a descrição Lagrangiana consiste em seguir cada partícula de fluido, fornecendo sua posição a cada instante de tempo (\underline{x}), a partir da especificação de sua posição no tempo $t = 0$, \underline{x}_0 . Para escoamentos multifásicos, essa abordagem é usada para rastrear bolhas e partículas sólidas. Já a descrição Euleriana não fornece informações sobre o movimento de cada partícula individualmente, mas sim sobre a velocidade em pontos fixos no espaço, através dos quais o fluido escoar, para cada instante de tempo (HAUKE, 2008).

Na Tabela A.1 são descritos matematicamente os conceitos de cada descrição cinemática. No caso Lagrangeano, a velocidade e aceleração de cada partícula são obtidas diretamente a partir da derivação de sua posição ao longo do tempo. As partículas são diferenciadas umas das outras através da definição de sua posição inicial, a partir da qual segue uma trajetória, a qual será rastreada, no tempo. Na descrição Euleriana, a posição \underline{x} é definida como um ponto fixo no espaço por

Tabela A.1: Descrição cinemática do fluido.

Descrição	Posição	Velocidade	Aceleração da partícula
Lagrangeana	$\underline{x} = \underline{x}(t, \underline{x}_0)^*$	$\underline{v}(t, \underline{x}_0) = \frac{d\underline{x}(t, \underline{x}_0)}{dt}$	$\underline{a}(t, \underline{x}_0) = \frac{d\underline{v}(t, \underline{x}_0)}{dt} = \frac{d^2\underline{x}(t, \underline{x}_0)}{dt^2}$
Euleriana	\underline{x}^{**}	$\underline{v} = \underline{v}(\underline{x}, t)$	$\underline{a}(\underline{x}, t) = \frac{D\underline{v}(\underline{x}, t)}{Dt}$

* \underline{x} representa a posição de determinada partícula com posição inicial \underline{x}_0 .

** \underline{x} representa um ponto fixo do espaço, por onde passam várias partículas do fluido.

onde passam várias partículas, as quais, neste ponto apresentam velocidade $\underline{v} = \underline{v}(\underline{x}, t)$. Para que seja calculada a aceleração da partícula, é preciso o conceito de derivada material, que é a taxa de variação de um ponto material particular, cujas coordenadas espaciais variam com o tempo.

Considerando apenas uma parte da matéria, é definido o conceito de volume de fluido¹ ($V_f(t)$), o qual é descrito por um volume que contém sempre o mesmo número de partículas de fluido, se movendo com a velocidade do fluido \underline{v} , mas que pode ter sua forma variando continuamente com o tempo. Já o volume de controle ($V_c(t)$) é um volume selecionado arbitrariamente para analisar um problema de transporte, se movendo com velocidade \underline{v}_c . Vale ressaltar que as leis fundamentais da mecânica foram inicialmente desenvolvidas para volumes de fluido, os quais são baseados na descrição Lagrangeana. No entanto, a partir do Teorema de Transporte de Reynolds (TTR), as equações escritas baseadas nesses dois tipos de volume (de fluido e de controle) são relacionadas (HAUKE, 2008), sendo a análise de volumes de controle associada ao método de descrição Euleriano, a qual é a abordagem mais utilizada na mecânica dos fluidos (FOX *et al.*, 2011). Na termodinâmica, um sistema de massa fixa corresponde a um sistema fechado (FAGHRI e ZHANG, 2006).

A.2 Origem das Equações de Transporte

As equações de transporte são obtidas a partir de integrais da forma da Eq. (A.2), em que o domínio e o integrando dependem do tempo (HAUKE, 2008). Surge então a necessidade de um método para calcular a derivada de uma integral. A Regra de Leibniz é usada tradicionalmente para funções escalares em \mathbb{R} , mas pode ser estendida a domínios e funções mais complexas. Essa regra permite a derivação da

¹A nomenclatura volume de fluido dada por HAUKE (2008) apresenta o mesmo significado que a definição de sistema dada por FOX *et al.* (2011).

integral de uma função sobre um domínio $V(t)$ com relação ao tempo. O TTR é uma extensão da regra de Leibniz para o domínio em \mathbb{R}^3 (GRANADOS, 1995).

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} f(\underline{x}, t) dV \quad (\text{A.2})$$

De acordo com o TTR, para um dado volume arbitrário $V(t)$ com contorno $S(t)$, se movendo a uma velocidade \underline{w} , com normal exterior ao volume sendo \hat{n} , a taxa de variação de dada grandeza por unidade de volume (ϕ) em $V(t)$, é definida pela Eq. (A.3).

$$\frac{d}{dt} \left[\int_{V(t)} \phi(\underline{x}, t) dV \right] = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{S(t)} \phi(\underline{x}, t) \underline{w} \cdot \hat{n} dS \quad (\text{A.3})$$

Aplicando o TTR à um volume de fluido, a partir da Eq. (A.3), $V(t) = V_f(t)$, $S(t) = S_f(t)$ e $\underline{w} = \underline{v}$. Já aplicando o TTR a um volume de controle móvel, $V(t) = V_c(t)$, $S(t) = S_c(t)$ e $\underline{w} = \underline{v}_c$. Para que o TTR relacione as integrais sobre um volume de fluido e um volume de controle, é escolhido um volume $V_f(t)$ que coincida com o volume $V_c(t)$ no tempo t . Sendo assim, subtraindo a relação fornecida pelo TTR para um volume de controle do TTR aplicado a um volume de fluido, é obtida a relação dada pela Eq. (A.4).

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \phi(\underline{x}, t) dV = \frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \phi(\underline{x}, t) dV + \int_{S_c(t)} \phi(\underline{x}, t) (\underline{v} - \underline{v}_c) \cdot \hat{n} dS \quad (\text{A.4})$$

A.3 Balanços Macroscópicos - Formulação Integral das Equações de Conservação

A.3.1 Conservação de Massa

A partir do conceito de volume de fluido, é possível concluir que sua massa não varia ($dm(V_f)/dt = 0$), já que, independente de sua forma, o número de partículas contida em seu interior não varia, pois não há matéria atravessando suas fronteiras. Sendo assim, a partir da definição de massa (Eq. (A.5)), é obtida a equação de conservação de massa, na forma integral, para um volume de fluido (Eq. (A.6)). Aplicando o TTR (Eq. (A.4)) com $\phi = \rho$ à Eq. (A.6), é obtida a equação de conservação de massa para um volume de controle (Eq. (A.7)).

$$m(V_f) = \int_{m(V_f(t))} dm = \int_{V_f(t)} \rho dV \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho dV = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho dV + \int_{S_c(t)} \rho[(\underline{v} - \underline{v}_c) \cdot \hat{n}] dS = 0 \quad (\text{A.7})$$

A.3.2 Conservação de *Momentum*

De acordo com a segunda lei de Newton, em um sistema de referência inercial, a taxa de variação de momento linear de um sistema de massa fixa (volume de fluido) é igual à soma das forças agindo sobre esse sistema (Eq. (A.8)), em que o momento linear ($\underline{\mathbb{P}}_f$) do volume de fluido é dado pela Eq. (A.9) (FAGHRI e ZHANG, 2006) e a força resultante é dada pela soma das forças de corpo (\underline{F}_B) e forças de superfície (\underline{F}_S) (FOX *et al.*, 2011), desprezando a tensão superficial (σ) HAUKE (2008).

$$\sum \underline{F}_f = \frac{d\underline{\mathbb{P}}_f}{dt} = \underline{F}_B + \underline{F}_S \quad (\text{A.8})$$

$$\underline{\mathbb{P}}_f = \int_{m(V_f(t))} \underline{v} dm = \int_{V_f(t)} \rho \underline{v} dV \quad (\text{A.9})$$

As forças de corpo atuam sobre todo volume de fluido sem que haja contato com o mesmo, podendo ser definida por unidade de massa (\underline{f}_{bm}) ou por unidade de volume ($\underline{f}_{bv} = \rho \underline{f}_{bm}$). Um exemplo de força de corpo por unidade de massa é a aceleração da gravidade g . Já as forças de superfície agem sobre a superfície do volume de fluido, sendo definida por unidade de área (\underline{f}_s). Este tipo de força pode ser calculada, em qualquer direção sobre a qual esteja agindo, a partir do conhecimento do tensor tensão $\underline{\underline{\tau}}$ ², o qual apresenta componentes normais (*e.g.*, referente à pressão termodinâmica) e tangenciais (*e.g.*, referente ao atrito) à superfície. Portanto, a força de superfície por unidade de área é definida como $\underline{f}_s = \underline{\underline{\tau}} \cdot \hat{n}$. A partir dessas definições, as forças de corpo e de superfície de um volume de fluido são dadas, respectivamente pelas Eqs. (A.10) e (A.11) (HAUKE, 2008).

$$\underline{F}_B = \int_{V_f(t)} \underline{f}_{bv} dV = \int_{V_f(t)} \rho \underline{f}_{bm} dV \quad (\text{A.10})$$

$$\underline{F}_S = \int_{S_f(t)} \underline{f}_s dS = \int_{S_f(t)} \underline{\underline{\tau}} \cdot \hat{n} dS \quad (\text{A.11})$$

A partir das Eqs. (A.8), (A.9), (A.10) e (A.11), é possível escrever a equação de conservação de *momentum*, na sua forma integral, para um volume de fluido (Eq. (A.12)). Aplicando o TTR (Equ. (A.4)), com $\phi = \rho \underline{v}$, a partir da Eq. (A.12) é definida a equação de conservação de *momentum* para um volume de controle (Eq. (A.13)), ao considerar que o volume de fluido e o volume de controle coincidem no tempo t (*i.e.*, $V_f(t) = V_c(t)$, $S_f(t) = S_c(t)$).

²Definido como tensor tensão molecular em BIRD *et al.* (2002), representado por $\underline{\underline{\pi}}$.

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \underline{v} dV = \int_{V_f(t)} \rho \underline{f}_{bm} dV + \int_{S_f(t)} \underline{\tau} \cdot \hat{n} dS \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho \underline{v} dV + \int_{S_c(t)} \rho \underline{v} [(\underline{v} - \underline{v}_c) \cdot \hat{n}] dS = \int_{V_c(t)} \rho \underline{f}_{bm} dV + \int_{S_c(t)} \underline{\tau} \cdot \hat{n} dS \quad (\text{A.13})$$

A.3.3 Conservação de Energia (Total)

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, para um sistema de massa fixa (sistema fechado), a variação de energia interna (ΔU) de dois estados de equilíbrio desse sistema é igual a quantidade de calor fornecida para o sistema (Q) mais o trabalho realizado sobre o sistema (W) (BIRD *et al.*, 2002). A primeira lei é essencialmente baseada na conservação de energia, ou seja, no fato de que a energia não pode ser criada ou destruída (ATKINS, 2010). De acordo com IRGENS (2008), a primeira lei pode ser generalizada para fornecer a equação de balanço para a energia total de um sistema. Portanto, a taxa de variação da energia total de um volume de fluido é dada pela Eq. (A.14) (HAUKE, 2008).

$$\frac{dE_f}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (\text{A.14})$$

A taxa de transferência de calor, \dot{Q} , é positiva quando calor é adicionado ao sistema a partir da vizinhança. A taxa de trabalho, \dot{W} , é positiva quando trabalho é realizado sobre o sistema. Alguns autores, como FOX *et al.* (2011), usam a notação contrária para trabalho, em que, na Eq. (A.14) o sinal antes de \dot{W} seria negativo e \dot{W} seria positivo quando trabalho fosse realizado pelo sistema sobre a vizinhança.

De acordo com FAGHRI e ZHANG (2006), o sistema pode armazenar energia de várias formas, por exemplo, através de energia interna, cinética, potencial, dentre outras. Alguns autores definem a energia total como a soma das energias interna e mecânica (potencial e cinética) (FOX *et al.*, 2011). Outros autores, como BIRD *et al.* (2002), expressam a energia potencial em termos do trabalho realizado pela gravidade sobre o sistema. De acordo com essa última definição, a energia total de um elemento de fluido pode ser representada pela Eq. (A.15), em que \hat{U} é a energia interna específica e $\frac{1}{2}\rho v^2$ é a energia cinética, as quais entram e saem do sistema por transporte convectivo.

$$E_f = \int_{V_f(t)} \rho \hat{E} dV = \int_{V_f(t)} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2}v^2 \right) dV \quad (\text{A.15})$$

A taxa de transferência de calor pode ser atribuída à condução (mecanismo molecular), à radiação e à geração interna de calor por unidade de volume, \dot{q}_v , causada por reações químicas, aquecimento elétrico, *etc.* Sendo assim, \dot{Q} é definido

em termos do vetor fluxo térmico \underline{q} e da contribuição dada por \dot{q}_v , conforme a Eq. (A.16) (BIRD *et al.*, 2002; FAGHRI e ZHANG, 2006; HAUKE, 2008; IRGENS, 2008).

$$\dot{Q} = \int_{S_f(t)} -\underline{q} \cdot \hat{\underline{n}} dS + \int_{V_f(t)} \dot{q}_v dV \quad (\text{A.16})$$

O trabalho realizado sobre o sistema pode, por exemplo, ser dividido em trabalho de eixo, trabalho exercido por uma tensão normal à superfície e trabalho exercido por uma tensão de cisalhamento (tangente à superfície) (FOX *et al.*, 2011). Além do trabalho realizado por tensões, que é um processo molecular, forças externas, como a gravidade, também podem exercer trabalho (BIRD *et al.*, 2002). Portanto, a taxa de trabalho, desconsiderando o trabalho de eixo, pode ser dada pela Eq. (A.17).

$$\dot{W} = \int_{S_f(t)} (\underline{\tau} \cdot \hat{\underline{n}}) \cdot \underline{v} dS + \int_{V_f(t)} \rho \underline{f}_{bm} \cdot \underline{v} dV \quad (\text{A.17})$$

A partir das Eqs. (A.14), (A.15)(A.17) e (A.16), é possível escrever a equação de conservação de energia total (interna mais cinética ³), na sua forma integral, para um volume de fluido (Eq. (A.18)). Aplicando o TTR (Eq. (A.4)), com $\phi = \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right)$, a partir da Eq. (A.18) é definida a equação de conservação de energia total para um volume de controle (Eq. (A.19)), ao considerar que o volume de fluido e o volume de controle coincidem no tempo t (*i.e.*, $V_f(t) = V_c(t)$, $S_f(t) = S_c(t)$).

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) dV = & - \int_{S_f(t)} \underline{q} \cdot \hat{\underline{n}} dS + \int_{V_f(t)} \dot{q}_v dV + \\ & \int_{S_f(t)} (\underline{\tau} \cdot \hat{\underline{n}}) \cdot \underline{v} dS + \int_{V_f(t)} \rho \underline{f}_{bm} \cdot \underline{v} dV \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_c(t)} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) dV + \int_{S_c(t)} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) [(\underline{v} - \underline{v}_c) \cdot \hat{\underline{n}}] dS = & \\ - \int_{S_c(t)} \underline{q} \cdot \hat{\underline{n}} dS + \int_{V_c(t)} \dot{q}_v dV + & \\ \int_{S_c(t)} (\underline{\tau} \cdot \hat{\underline{n}}) \cdot \underline{v} dS + \int_{V_c(t)} \rho \underline{f}_{bm} \cdot \underline{v} dV & \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

A.4 Balanços Microscópicos - Formulação Diferencial das Equações de Conservação

Até aqui foram obtidas as equações de conservação na sua forma integral, para volumes de controle (Eqs. (A.7), (A.13) e (A.19)) a partir da aplicação do TTR

³Energia potencial considerada como trabalho exercido por forças de corpo.

(Eq. (A.4)) nas equações de conservação para um volume de fluido (Eqs. (A.6), (A.12) e (A.18)). Para obter as equações de conservação na sua forma diferencial, é necessário que seja aplicado o Teorema da Divergência de Gauss (TDG) para transformar integrais de superfície em integrais volumétricas. Se V é uma região fechada no espaço delimitada por uma superfície S , O TDG é definido conforme a Eq. (A.20). Para escalares basta substituir o produto vetorial por pelo produto diático e para tensores vale a mesma relação dada pela Eq. (A.20). A regra de Leibniz também é utilizada na diferenciação de uma integral volumétrica, em que o integrando é um escalar em função do tempo e do espaço. Para um volume fixo no espaço, a regra de Leibniz toma a forma da Eq. (A.21), considerando o integrando como a massa específica, por exemplo (BIRD *et al.*, 2002).

$$\int_S (\hat{n} \cdot \underline{v}) dS = \int_V (\nabla \cdot \underline{v}) dV \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV \quad (\text{A.21})$$

Vale ressaltar que, nas Eqs. (A.20) e (A.21), as fronteiras independem do tempo (*i.e.*, $S(t) = S$ e $V(t) = V$). Além disso, como o volume é fixo no espaço, $\underline{v}_c = 0$. A partir destas considerações, a aplicação do TDG nas equações de conservação para um volume de fluido fornece equações na forma diferencial para conservação de massa (Eq. (A.22a)), *momentum* (Eq. (A.23a)) e energia total (Eq. (A.24a)). Considerando o volume fixo no espaço, é válida a relação estabelecida pela regra de Leibniz (Eq. (A.21)) e, sendo este volume escolhido arbitrariamente, as integrais volumétricas podem ser removidas para fornecer as formas diferenciais das equações de conservação (Eq. (A.22b), (A.23b) e (A.24b)) (BIRD *et al.*, 2002; FAGHRI e ZHANG, 2006; HAUKE, 2008; IRGENS, 2008).

Conservação de massa:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c} \rho dV + \int_{V_c} \nabla \cdot (\rho \underline{v}) dV = 0 \quad (\text{A.22a})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad (\text{A.22b})$$

Conservação de momentum:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c} \rho \underline{v} dV + \int_{V_c} \nabla \cdot (\rho \underline{v} \underline{v}) dV = \int_{V_c} \rho \underline{f}_{bm} dV + \int_{V_c} \nabla \cdot \underline{\tau} dV \quad (\text{A.23a})$$

$$\frac{\partial \rho \underline{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{v} \underline{v}) = \rho \underline{f}_{bm} + \nabla \cdot \underline{\tau} \quad (\text{A.23b})$$

Conservação de energia (total):

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \int_{V_c} \rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) dV + \int_{V_c} \nabla \cdot \left[\rho \underline{v} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] dV = \\
- \int_{V_c} \nabla \cdot \underline{q} dV + \int_{V_c} \dot{q}_v dV + \\
\int_{V_c} \nabla \cdot [\underline{\tau} \cdot \underline{v}] dV + \int_{V_c} \rho \underline{f}_{bm} \cdot \underline{v} dV
\end{aligned} \tag{A.24a}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \underline{v} \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] = \\
- \nabla \cdot \underline{q} + \dot{q}_v + \\
\nabla \cdot [\underline{\tau} \cdot \underline{v}] + \rho \underline{f}_{bm} \cdot \underline{v}
\end{aligned} \tag{A.24b}$$

Ao observar as equações de conservação, é possível notar uma forma comum entre elas. Para cada equação são definidas quantidades intensivas (*i.e.*, que independem do tamanho do sistema) por unidade de volume (ϕ), por unidade de massa ($\hat{\phi}$) e quantidades extensivas (Φ) (*i.e.*, que dependem do tamanho do sistema). De acordo com IRGENS (2008), uma quantidade extensiva pode ser escrita de acordo com a Eq. (A.25a). Além disso, existem termos referentes ao fluxo molecular \mathbb{J} e termos fonte (\mathbb{F}). Uma forma comum de representar todas as equações de conservação em sua formulação diferencial é dada pela Eq. (A.26). A Tabela A.2 apresenta os termos referentes a cada equação de conservação (ISHII e HIBIKI, 2011).

$$\Phi = \int_V \phi dV \tag{A.25a}$$

$$\phi = \rho \hat{\phi} \tag{A.25b}$$

$$\frac{\partial \rho \hat{\phi}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \hat{\phi} \underline{v}) = -\nabla \cdot \mathbb{J} + \rho \mathbb{F} \tag{A.26}$$

Tabela A.2: Termos da Eq. (A.26).

Equação de Conservação	$\hat{\phi}$	ϕ	Φ	\mathbb{J}	\mathbb{F}
Massa	1	ρ	m (ver Eq. (A.5))	0	0
Momentum	\underline{v}	$\rho \underline{v}$	$\underline{\mathbb{P}}$ (ver Eq. (A.9))	$-\underline{\tau}$	\underline{g}^*
Energia	$\left(\hat{U} + \frac{1}{2}v^2\right)$	$\rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2}v^2\right)$	E (ver Eq. (A.15))	$\underline{q} - \underline{\tau} \cdot \underline{v}$	$\frac{\dot{q}_v}{\rho} + \underline{g} \cdot \underline{v}$

* considerando $\underline{f}_{bm} = \underline{g}$

A.5 Definição do Tensor Tensão

Para um fluido em movimento, o tensor tensão é a soma da ação devido à pressão mais uma contribuição do movimento, chamado de tensor tensão viscosa. Em um sistema de coordenadas cartesianas, o tensor tensão pode ser representado pela matriz dada pela Eq. (A.27), em que os componentes τ_{ij} representam tensões (*i.e.*, forças por unidade de área) que agem perpendicularmente ao eixo i na direção do eixo j . Tensões tangenciais (ou de cisalhamento) são representadas pelos componentes τ_{ij} em que $i \neq j$ e, sendo o tensor tensão simétrico, $\tau_{ij} = \tau_{ji}$. Tensões normais são aquelas representadas pelos componentes da diagonal de $\underline{\tau}$, ou seja, quando $i = j$ (HAUKE, 2008).

$$\underline{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.27})$$

As forças de pressão serão exercidas tanto para um fluido em repouso quanto em movimento, sendo perpendicular à superfície na qual atua (BIRD *et al.*, 2002). Para um fluido em repouso, os elementos fora da diagonal de $\underline{\tau}$ desaparecem e os componentes da diagonal principal se igualam à pressão termodinâmica P . Já que a pressão é a mesma em todas as direções, o tensor tensão resultante é isotrópico (*i.e.*, proporcional ao tensor identidade, \underline{I}) e pode ser representado pela Eq. (A.28). Como a pressão é um escalar, a sua direção é determinada pela normal a superfície \hat{n} . O sinal negativo indica que a força de pressão age na direção contrária a normal exterior à superfície (HAUKE, 2008).

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{pmatrix} = -P\underline{\underline{I}} \quad (\text{A.28})$$

Quando o fluido está em movimento, além da pressão surge uma contribuição devido às tensões viscosas do campo de velocidade. O tensor tensão viscosa, $\underline{\underline{\tau}}'$, é responsável pelo atrito sofrido por fluidos reais, caracterizando o desvio da idealidade, já que em fluidos ideais a única força de contato que atua sobre o fluido é a pressão ($\nabla \cdot \underline{\underline{\tau}}' = 0$). Neste contexto, surge o conceito de viscosidade dinâmica (ou absoluta), μ , a qual é definida como a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (taxa de cisalhamento). Dessa forma, o tensor tensão resultante para um fluido em movimento é representado pela Eq. (A.29) (HAUKE, 2008). Em geral, as forças viscosas não são perpendiculares nem paralelas, mas com alguma inclinação com relação a superfície. As tensões $\tau_{xx} = -P + \tau'_{xx}$, $\tau_{yy} = -P + \tau'_{yy}$ e $\tau_{zz} = -P + \tau'_{zz}$ são chamadas de tensões normais, enquanto que $\tau_{xy} = \tau'_{xy}$, $\tau_{xz} = \tau'_{xz}$ e $\tau_{yz} = \tau'_{yz}$ são chamados de tensões de cisalhamento (BIRD *et al.*, 2002).

$$\underline{\underline{\tau}} = -P\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}}' \quad (\text{A.29})$$

A lei de Newton da viscosidade, para escoamento unidimensional, é dada pela Eq. (A.30), caracterizando um fluido newtoniano como aquele em que a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação dada por dv_x/dy (FOX *et al.*, 2011). Para escoamento em três dimensões, são necessárias equações reológicas para associar o tensor tensão viscosa ($\underline{\underline{\tau}}'$) com o tensor taxa de deformação ($\underline{\underline{D}}$), o qual representa a parte simétrica do tensor gradiente de velocidade ($\nabla \underline{\underline{v}}$). A generalização da lei de Newton da viscosidade é dada pela Eq. (A.31a), em que k representa a viscosidade pelo efeito dilatante e pode ser igualada a zero para gases ideais monoatômicos. Para fluidos incompressíveis, $\nabla \cdot \underline{\underline{v}} = 0$. Na Eq. (A.31b), $\nabla \underline{\underline{v}}$ representa a transposta do tensor gradiente de velocidade (BIRD *et al.*, 2002).

$$\tau'_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{A.30})$$

$$\underline{\underline{\tau}}' = 2\mu\underline{\underline{D}} + (k - \frac{2}{3}\mu)(\nabla \cdot \underline{\underline{v}})\underline{\underline{I}} \quad (\text{A.31a})$$

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} [\nabla \underline{\underline{v}} + (\nabla \underline{\underline{v}})^T] \quad (\text{A.31b})$$

Fluidos não-Newtonianos são aqueles em que a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, sendo classificados como tendo comportamento independente ou dependente do tempo. Fluidos que apresentem

comportamento independente do tempo podem ser representados por uma lei de potência, a qual, para escoamento unidimensional, é representada pela Eq. (A.32). Neste caso, n é chamado de índice do comportamento do escoamento e k_n é o índice de consistência. A Eq. (A.32) se reduz à Eq. (A.30) para $n = 1$ e $k_n = \mu$ (FOX *et al.*, 2011).

$$\begin{aligned}\tau'_{yx} &= k_n \left(\frac{dv_x}{dy} \right)^n \\ &= k_n \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy} \\ &= \eta \frac{dv_x}{dy}\end{aligned}\tag{A.32}$$

O termo η na Eq. (A.32) é definido como viscosidade aparente. Este termo é introduzido para fazer uma comparação com a Eq. (A.30), em que μ é constante, exceto por efeitos de temperatura (viscosidade de gases aumenta e de líquidos diminui com o aumento da temperatura), enquanto que η depende da taxa de cisalhamento. Fluidos em que η aumenta com o aumento da taxa de deformação ($n < 1$) são chamados de pseudo-plásticos (*e.g.*, soluções poliméricas, suspensões coloidais *etc.*); caso a viscosidade aparente diminua com o aumento da taxa de deformação ($n > 1$), o fluido é chamado de dilatante (*e.g.*, suspensões de areia), pois normalmente se expande quando deformado. Já fluidos chamados de plásticos de Bingham, ou fluido ideal, se comportam como sólidos até que seja atingida uma tensão mínima, a partir da qual existe uma relação linear entre a tensão e a taxa de deformação (*e.g.*, pasta de dente) (FOX *et al.*, 2011).

Para os casos em que a viscosidade aparente é dependente do tempo, fluidos podem ser classificados como tixotrópicos ou reopéticos. Fluidos tixotrópicos diminuem η quando uma tensão cisalhante constante é aplicada sob os mesmos (*e.g.*, tintas). Fluidos reopéticos apresentam comportamento contrário, aumentando η com o tempo. Fluidos que retornam parcialmente ao seu formato inicial após cessar a tensão aplicada são chamados de viscoelásticos (FOX *et al.*, 2011). A teoria dos fluidos não-Newtonianos é chamada de reologia (IRGENS, 2008).

Apêndice B

Fundamentos Termodinâmicos

B.1 Propriedades Termodinâmicas e Relações Fundamentais

A energia interna U é uma importante propriedade termodinâmica, a qual representa tanto a energia cinética quanto potencial associadas às moléculas, e a partir da qual é definida a primeira lei da termodinâmica (ver Eq. (A.14)). A variação diferencial da energia interna total do sistema é fornecida pela Eq. (B.1), onde o trabalho realizado sobre o sistema é dado por $\delta W = -PdV$. Já a segunda lei da termodinâmica é formulada com base no conceito de entropia S de acordo com a Eq. (B.2), em que δQ_{rev} é a quantidade de calor transferida ao sistema através de um processo reversível. Ao combinar as Eqs. (B.1) e (B.2), é obtida uma relação fundamental da termodinâmica dada pela Eq. (B.3). Outra propriedade de grande utilidade é a entalpia H , a qual é definida em função da energia interna conforme a Eq. (B.4). Ao diferenciar a Eq. (B.4) e combinar a relação resultante com a Eq. (B.3), outra importante relação termodinâmica é obtida conforme a Eq. (B.5). (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2005).

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{B.1})$$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (\text{B.2})$$

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{B.3})$$

$$H = U + PV \quad (\text{B.4})$$

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{B.5})$$

Outras propriedades termodinâmicas conhecidas como funções auxiliares são a energia livre de Gibbs G (Eq. (B.6)) e a energia livre de Helmholtz A (Eq. (B.7)), em que G é uma propriedade útil em cálculos de equilíbrio de fases. Diferenciando as Eqs. (B.6) e (B.7) e combinando com as Eqs. (B.3) e (B.5), são obtidas as relações dadas pelas Eqs. (B.8) e (B.9). As Eqs. (B.3), (B.5), (B.8) e (B.9) representam as quatro relações fundamentais da termodinâmica, as quais serão utilizadas nos cálculos de propriedades de um fluido homogêneo de composição constante (RIAZI, 2005).

$$G = H - TS \quad (\text{B.6})$$

$$A = U - TS \quad (\text{B.7})$$

$$dG = VdP - SdT \quad (\text{B.8})$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (\text{B.9})$$

Outro conjunto de equações pode ser obtido a partir das Eqs. (B.3), (B.5), (B.8) e (B.9). Se uma propriedade F é função de x e de y , então $F = F(x, y)$ e o diferencial de F é dado pela Eq. (B.10), a qual também pode ser escrita conforme a Eq. (B.11), em que $M(x, y) = (\partial F/\partial x)_y$ e $N(x, y) = (\partial F/\partial y)_x$. As derivadas parciais de M e N são dadas pelas Eqs. (B.12) e (B.13). Como a ordem da diferenciação em derivadas segundas mistas é arbitrária, tem-se que $\partial^2 F/\partial x\partial y = \partial^2 F/\partial y\partial x$ e, portanto, as derivadas parciais de M e N são iguais, fornecendo a relação dada pela Eq. (B.14) (SMITH *et al.*, 2005).

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{B.10})$$

$$dF = M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (\text{B.11})$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial x\partial y} \quad (\text{B.12})$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial y\partial x} \quad (\text{B.13})$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (\text{B.14})$$

Comparando a Eq. (B.10) (ou Eq. (B.11)) com as quatro relações fundamentais, tem-se que $U = U(S, V)$, $H = H(S, P)$, $G = G(P, T)$ e $A = A(V, T)$ e, ao aplicar a Eq. (B.14) às Eqs. (B.3), (B.5), (B.8) e (B.9), são obtidas as equações de Maxwell dadas pelas Eqs. (B.15), (B.16), (B.17) e (B.18) (SMITH *et al.*, 2005).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (\text{B.15})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (\text{B.16})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (\text{B.17})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{B.18})$$

As relações de Maxwell permitem que uma propriedade termodinâmica possa ser definida em termos de propriedades PVT (pressão/volume/temperatura), as quais são mensuráveis. Tomando, como exemplo, a entalpia, através da Eq. (B.10) essa propriedade pode ser definida em termos de temperatura e pressão (*i.e.*, $H = H(T, P)$), conforme a Eq. (B.19). Ao dividir a Eq.(B.5) por ∂P e fazendo com que a temperatura seja constante, é obtida a Eq.(B.20), onde o termo referente à entropia pode ser substituído pela derivada parcial do volume de acordo com a relação de Maxwell dada pela Eq. (B.17). Sabendo que a capacidade calorífica a pressão constante C_p é definida em termos da entalpia, a variação diferencial de entalpia em termos das quantidades mensuráveis C_p e PVT é dada pela Eq. (B.21) (SMITH *et al.*, 2005).

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (\text{B.19})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (\text{B.20})$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (\text{B.21})$$

B.2 Equações de Estado

As equações de estado (EdE, do inglês *Equation of State - EoS*) representam uma forma matemática de relacionar pressão, volume e temperatura, podendo ser expressas como funções de $P(V, T)$ ou $V(P, T)$. Sua formulação mais simples dada a partir da lei de gás ideal (Eq. (B.22)). Para representar gases reais (Eq. (B.23)), a Eq. (B.22) foi modificada para incluir o fator de compressibilidade Z . As EdEs cúbicas são equações polinomiais da forma da Eq. (B.24), recebendo esse nome por serem cúbicas no volume molar V , em que Z_F representa o fator de compressibilidade da fase F e os valores de C_2 , C_1 e C_0 são funções da pressão, temperatura e composição da fase. Essas equações descrevem o comportamento volumétrico e o comportamento das fases de compostos puros e misturas, baseadas no uso de propriedades críticas e do fator acêntrico de cada componente. As EoSs cúbicas são as equações mais simples capazes de representar o comportamento das fases (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010; SMITH *et al.*, 2005; WHITSON e BRULE, 2000).

$$PV = RT \quad (\text{B.22})$$

$$PV = ZRT \quad (\text{B.23})$$

$$Z_F^3 + C_2 Z_F^2 + C_1 Z_F + C_0 = 0 \quad (\text{B.24})$$

Uma forma genérica de representar uma EdE cúbica na forma $P(V, T)$ é dada pela Eq. (B.25), em que o parâmetro a_F é uma medida das forças atrativas intermoleculares e b_F é o covolume e reflete o volume das moléculas. Os valores de u e w dependem da EdE cúbica a ser usada. Uma forma alternativa de representar a Eq. (B.25) é a partir do fator de compressibilidade de acordo com a Eq. (B.24). Sendo assim, aplicando a lei de gases reais na Eq. (B.25), é possível obter os valores de C_2 , C_1 e C_0 , resultando na Eq. (B.26), em que os parâmetros A_F e B_F são dados pelas Eqs. (B.27) e (B.28) (BRILL e MUKHERJEE, 1999).

$$P = \frac{RT}{V - b_F} - \frac{a_F}{V^2 + ub_F + wb_F^2} \quad (\text{B.25})$$

$$Z_F^3 - (1 + B_F - uB_F)Z_F^2 + (A_F + wB_F^2 - uB_F - uB_F^2)Z_F - (A_FB_F + wB_F^2 + wB_F^3) = 0 \quad (\text{B.26})$$

$$A_F = \frac{a_F P}{(RT)^2} \quad (\text{B.27})$$

$$B_F = \frac{b_F P}{RT} \quad (\text{B.28})$$

Os parâmetros moleculares das fases podem ser definidos para uma mistura de n_c componentes através das regras de mistura dadas pelas Eqs. (B.29) e (B.30), em que q_i é a fração molar do componente i na fase F . Quando $F = L$, $q = x$ e quando $F = V$, $q = y$. Os parâmetros moleculares dos componentes individuais ($a_{i,F}$ e $b_{i,F}$), assim com os valores de u e w , são apresentados no Apêndice D.1 para quatro equações de estado: van der Waals (VAN DER WAALS, 1873), Redlich-Kwong (RK) (REDLICH e KWONG, 1949), Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972) e Peng-Robinson (PR) (PENG e ROBINSON, 1976a). O parâmetro k_{ij} é denominado parâmetro de interação binária entre os componentes i e j , em que $k_{ii} = 0$ e $k_{ij} = k_{ji}$ (BRILL e MUKHERJEE, 1999).

$$a_F = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} q_i q_j a_{ij,F} \quad (\text{B.29a})$$

$$a_{ij,F} = \sqrt{a_{i,F} a_{j,F}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.29b})$$

$$b_F = \sum_i^{n_c} q_i b_{i,F} \quad (\text{B.30})$$

Para a maioria dos sistemas de hidrocarbonetos, $k_{ij} = 0$, exceto quando os componentes i e j diferem muito em tamanho (*e.g.*, $i = \text{CH}_4$ e $j = \text{C}_{7+}$). Para o par ij referente a um componente hidrocarboneto e um não-hidrocarboneto, o valor do parâmetro de interação não pode ser nulo e apresenta grande influência nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Os valores dos parâmetros de interação são obtidos através de dados experimentais e definidos em termos de determinada EdE. Os valores de k_{ij} entre alguns compostos hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos foram definidos por WHITSON e BRULE (2000) e estão apresentados no Apêndice D.2 (RIAZI, 2005; WHITSON e BRULE, 2000). FERREIRA (2016) utilizou em seu trabalho os valores de k_{ij} obtidos a partir do *software* ASPEN HYSYS (ver Apêndice D.3). PENG e ROBINSON (1976a) determinaram o valor de k_{ij} entre isobutano e CO_2 usando dados experimentais de ELV, mostrando que o uso de um parâmetro de interação não nulo apresentou uma grande melhora nas predições de equilíbrio de fases.

De acordo com PENG e ROBINSON (1980), os resultados obtidos com a EdE PR proposta por PENG e ROBINSON (1976a) apresentam uma excelente concordância com dados experimentais, quando os cálculos de ELV são referentes a uma fase

líquida rica em hidrocarbonetos. No entanto, a presença de uma fase aquosa fez com que os resultados apresentassem um grande afastamento com relação aos dados experimentais. Sendo assim, PENG e ROBINSON (1980) propuseram modificações a partir das equações propostas por PENG e ROBINSON (1976a).

A primeira modificação é referente ao cálculo do termo α_i (ver Apêndice D.1) para a água ($i = W$), em que α_W é então calculado pela Eq. (B.31). Esta modificação foi feita de modo a correlacionar a pressão de vapor da água de forma mais precisa, já que, no desenvolvimento de α_i por PENG e ROBINSON (1976a), a água não foi incluída como um dos componentes. Esta equação é válida para $T_{rW} < 0,85$. Para temperaturas em que $T_{rW} \geq 0,85$, o valor de α_i fornecido no Apêndice D.1 pode ser aplicado para calcular α_W .

$$\alpha_W = \left[1,008568 + 0,8215(1 - \sqrt{T_{rW}}) \right]^2 \quad (\text{B.31})$$

A segunda modificação proposta por PENG e ROBINSON (1980) foi considerar a existência de dois conjuntos de parâmetros de interação binária: $k_{ij,HC}$ para a fase rica em hidrocarboneto e $k_{ij,W}$ para a fase aquosa. Desse modo, a partir da relação fornecida pela Eq. (B.29), para a fase HC rica em hidrocarboneto (gás $\rightarrow F_{HC} = V_{HC}$ ou óleo $\rightarrow F_{HC} = L_{HC}$) é aplicada a Eq. (B.32). Já para a fase aquosa, a Eq. (B.33) é utilizada. As relações recomendadas para calcular os valores de $k_{ij,HC}$ e $k_{ij,W}$ são apresentadas em WHITSON e BRULE (2000) (ver Apêndice D.4). A partir do uso desses dois conjuntos de parâmetros é possível correlacionar as solubilidades mútuas de sistemas binários hidrocarboneto/água e não-hidrocarboneto/água.

$$a_{F_{HC}} = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} q_{i,F_{HC}} q_{j,F_{HC}} a_{ij,F_{HC}} \quad (\text{B.32a})$$

$$a_{ij,F_{HC}} = \sqrt{a_{i,F_{HC}} a_{j,F_{HC}}} (1 - k_{ij,HC}) \quad (\text{B.32b})$$

$$a_W = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_{i,W} x_{j,W} a_{ij,W} \quad (\text{B.33a})$$

$$a_{ij,W} = \sqrt{a_{i,W} a_{j,W}} (1 - k_{ij,W}) \quad (\text{B.33b})$$

B.3 Definição de Propriedade Parcial Molar

Considerando que nM seja uma propriedade total (extensiva) e que M possa ser qualquer propriedade termodinâmica intensiva (*i.e.*, V , H , S , G), a propriedade parcial molar do componente i em uma mistura é dada pela Eq. (B.34), em que n é o número total de mols do sistema e n_i o número de mols da espécie i . \bar{M}_i fornece a variação da propriedade total nM quando, a temperatura e pressão constantes,

é adicionada uma quantidade infinitesimal da espécie i a uma quantidade finita de solução (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2005).

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (\text{B.34})$$

A principal aplicação das propriedades parciais molares é o cálculo de propriedades de mistura a partir da Eq. (B.35). A energia de Gibbs parcial molar é particularmente útil quando aplicada em formulações de equilíbrio termodinâmico. Por definição, seu valor é igual ao potencial químico do componente i em uma mistura, conforme a Eq. (B.36) (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2005).

$$nM = \sum_i^{n_c} n_i \bar{M}_i \quad (\text{B.35})$$

$$\hat{\mu}_i = \bar{G}_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (\text{B.36})$$

B.4 Definição de Propriedade em Excesso

O conceito de propriedade em excesso, M^E , é definido como a diferença entre o valor da propriedade em uma solução real, M , e o seu valor calculado para uma solução ideal, M^{id} , nas mesmas temperatura, pressão e composição. Portanto, a propriedade M^E é calculada a partir da Eq. (B.37). Em termos parciais molares, a definição de propriedade em excesso é dada pela Eq. (B.38) (SMITH *et al.*, 2005).

$$M^E = M - M^{id} \quad (\text{B.37})$$

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \quad (\text{B.38})$$

A energia livre de Gibbs em excesso, por exemplo, pode ser definida em função da Eq. (B.39), em que o primeiro termo do lado direito está relacionado com as interações energéticas entre as moléculas e o segundo termo se refere ao arranjo espacial das moléculas. O valor de G^E é obtido a partir de experimentos de ELV. Existem, basicamente, duas categorias de modelos capazes de calcular a G^E : os modelos empíricos, baseados no conceito de arranjo aleatório das moléculas (*random-mixing models*), e modelos avançados, baseados na teoria de composição local. Ao considerar que as moléculas se distribuem de maneira aleatória ($S^E = 0$) e, portanto, os efeitos energéticos sejam predominantes, os modelos empíricos de Margules e van Laar fornecem expressões capazes de calcular G^E . Estes modelos podem ser aplicados para sistemas binários. No entanto, por serem modelos com pouca fundamentação teórica, baseados no ajuste de dados experimentais, erram

ao prever o comportamento de sistemas multicomponentes (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

$$G^E = H^E - TS^E \quad (\text{B.39})$$

Para misturas nas quais as diferenças entre as forças intermoleculares originam orientações preferenciais entre as moléculas, a consideração de distribuição aleatória já não é mais válida. A partir do conceito de composição local, desenvolvido por WILSON (1964), foi possível desenvolver novos modelos que considerem a distribuição não aleatória das moléculas. Este conceito é baseado no fato de que a composição da solução não é homogênea. A equação proposta por WILSON (1964) pode ser generalizada para misturas multicomponentes e, a partir desta, outras equações foram obtidas, como a equação de NRTL (*Non-Random Two Liquids*), proposta por RENON e PRAUSNITZ (1968), e a equação UNIQUAC (*Universal Quasichemical*), proposta por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975). Um desenvolvimento posterior, baseado na equação UNIQUAC, foi o método UNIFAC (*Universal Functional-group Activity Coefficients*), proposto por FREDENSLUND *et al.* (1975). Neste método, os coeficientes de atividade são calculados a partir da contribuição de vários grupos que formam as moléculas de uma solução (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

B.5 Origem da Equação de Gibbs-Duhem

De acordo com as relações fornecidas pela termodinâmica, a energia livre de Gibbs total para qualquer sistema fechado pode ser expressa na forma $nG = nG(P, T)$ de acordo com a Eq. (B.40) (ou Eq. (B.8) para $n = 1$). Já para um sistema aberto, matéria pode entrar e sair do sistema e nG se torna função também do número de mols das espécies químicas presentes, ou seja, $nG = nG(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$. Neste caso, o diferencial total de nG é dado pela Eq. (B.41). Substituindo a diferencial parcial do último termo da Eq. (B.41) pela Eq. (B.36) é obtida a Eq. (B.42). Considerando $M = G$ na Eq. (B.35) e sabendo que $\bar{G}_i = \hat{\mu}_i$, a partir da diferenciação da relação resultante é obtida a Eq. (B.43). Ao se igualar as Eqs. (B.42) e (B.43), o resultado é a Eq. (B.44), a qual é conhecida como equação de Gibbs-Duhem (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2005).

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT = (nV)dP - (nS)dT \quad (\text{B.40})$$

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i^{n_c} \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{B.41})$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i^{n_c} \hat{\mu}_i dn_i \quad (\text{B.42})$$

$$d(nG) = \sum_i^{n_c} \hat{\mu}_i dn_i + \sum_i^{n_c} n_i d\hat{\mu}_i \quad (\text{B.43})$$

$$\sum_i^{n_c} n_i d\hat{\mu}_i = (nV)dP - (nS)dT \quad (\text{B.44})$$

B.6 Origem da Equação de Gibbs-Helmholtz

Para estabelecer uma relação entre a energia livre de Gibbs e a temperatura, primeiramente a Eq. (B.8) é integrada a pressão constante, resultando em $(\partial G/\partial T)_P = -S$. Esta equação fornece a relação entre a energia livre de Gibbs e a entropia. Para definir uma relação com a temperatura, a entropia é substituída por $S = (H-G)/T$, a qual é originada da Eq. (B.6). A relação resultante é dada pela Eq. (B.45), a partir da qual pode ser definida uma expressão chamada de equação de Gibbs-Helmholtz dada pela Eq. (B.46). Esta equação mostra que a entalpia do sistema é conhecida, é possível saber a variação de G/T com a temperatura. A equação de Gibbs-Helmholtz é mais útil quando aplicada a variações e, portanto, também pode ser dada pela Eq. (B.47) (ATKINS, 2010).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{G - H}{T} \quad (\text{B.45})$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{B.46})$$

$$\left[\frac{(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (\text{B.47})$$

Para obter a equação de Gibbs-Helmholtz, MATHIAS (2016) sugere usar $1/T$ como a variável referente à temperatura, conforme a Eq. (B.48). Substituindo dG e G pelas expressões dadas pelas Eqs. (B.8) e (B.6) na Eq. (B.48), a relação resultante é dada pela Eq. (B.49). Derivando a Eq. (B.49) em relação à temperatura, a pressão constante, é obtida a equação de Gibbs-Helmholtz dada pela Eq. (B.46). Considerando um sistema aberto, a diferencial total da energia livre de Gibbs é escrita na forma da Eq. (B.50). Dividindo a Eq. (B.42) por T e igualando à Eq.

(B.50), é obtida a Eq. (B.51) ou, em termos de variação das propriedades, a Eq. (B.52) (VIDAL, 2003).

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{1}{T}dG + Gd\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{B.48})$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{V}{T}dP - \frac{H}{T^2}dT \quad (\text{B.49})$$

$$d\left(\frac{nG}{T}\right) = \frac{(nV)}{T}dP - \frac{(nH)}{T^2}dT + \sum_i^{n_c} \frac{\hat{\mu}_i}{T}dn_i \quad (\text{B.50})$$

$$\sum_i^{n_c} n_i d\left(\frac{\hat{\mu}_i}{T}\right) = \frac{(nV)}{T}dP - \frac{(nH)}{T^2}dT \quad (\text{B.51})$$

$$\sum_i^{n_c} n_i d\left(\frac{\Delta\hat{\mu}_i}{T}\right) = \frac{\Delta(nV)}{T}dP - \frac{\Delta(nH)}{T^2}dT \quad (\text{B.52})$$

B.7 Conceitos Sobre Equilíbrio de Fases

De acordo com a termodinâmica, um sistema está em equilíbrio quando não apresenta qualquer tendência para mudança. O critério de equilíbrio de fases é definido por um valor mínimo da energia livre de Gibbs. Isso requer que, nas condições em que o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico, a derivada primeira de G seja igual a zero ($(dG)_{T,P} = 0$) e, para garantir que o valor de G seja mínimo, que a derivada segunda de G seja maior que zero ($(d^2G)_{T,P} > 0$). Como a energia de Gibbs varia com a temperatura, pressão e composição (Eq. (B.42)), ao fixar T e P é possível determinar a composição na qual G é mínima (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2005).

As condições de equilíbrio podem ser definidas em termos do potencial químico ou da fugacidade. A partir da relação termodinâmica dada pela Eq. (B.8), é possível obter uma expressão para o potencial químico. Considerando a temperatura constante e o volume molar calculado a partir da lei de gás ideal ($V^{gi} = RT/P$), é obtida a variação diferencial da energia livre de Gibbs para um componente puro i dada pela Eq. (B.53), em que gi se refere ao gás ideal. Para o componente i em uma mistura, a relação obtida é dada pela Eq. (B.54), em que $P_i = y_i P$ é a pressão parcial do componente i .

$$dG_i^{gi} = V^{gi}dP = \frac{RT}{P}dP = RTd\ln P \quad (\text{B.53})$$

$$d\bar{G}_i^{gi} = RTd\ln(P_i) \quad (\text{B.54})$$

Para gases reais, a variação diferencial da energia livre de Gibbs é dada em função de um parâmetro similar à pressão, o qual indica o desvio do comportamento de gás ideal. Este parâmetro é denominado fugacidade do componente i (f_i) e sua relação com a pressão é dada pela Eq. (B.55), em que a razão adimensional f_i/P é chamada de coeficiente de fugacidade ϕ_i . Quando o componente i está em uma mistura, a fugacidade e seu coeficiente são definidas como \hat{f}_i e $\hat{\phi}_i$, respectivamente, sendo válida a relação dada pela Eq. (B.56). Portanto, para gases reais, são obtidas as Eqs. (B.57) e (B.58). Sabendo que $\hat{\mu}_i = \bar{G}_i$ (Eq. (B.36)), e que o potencial químico para substâncias puras (μ_i) é igual à energia livre de Gibbs molar, subtraindo a Eq. (B.57) da Eq. (B.58) e integrando o resultado, é obtida a Eq. (B.59), a partir da qual é possível relacionar a fugacidade e o potencial químico.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{P} \right) = \lim_{P \rightarrow 0} (\phi_i) = 1 \quad (\text{B.55})$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{y_i P} \right) = \lim_{P \rightarrow 0} (\hat{\phi}_i) = 1 \quad (\text{B.56})$$

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (\text{B.57})$$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln(\hat{f}_i) \quad (\text{B.58})$$

$$\hat{\mu}_i = \mu_i + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (\text{B.59})$$

Considerando um sistema fechado constituído por duas fases, α e β , em equilíbrio ($d(nG) = 0$), e sabendo que no equilíbrio T e P não variam ao longo de todo o sistema ($d(nG) = \sum_i^{n_c} \hat{\mu}_i dn_i$), a partir da Eq. (B.42) é obtida a Eq. (B.60). Como $n_i = n_i^\alpha + n_i^\beta$ e n_i é constante (o sistema é fechado e sem reação química), $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, resultando na Eq. (B.61). Para que o lado esquerdo da Eq. (B.61) seja nulo, é necessário que, para cada componente i , $\hat{\mu}_i^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta$ seja igual a zero. Portanto, para duas fases em equilíbrio, existe a igualdade de potenciais químicos de cada espécie em todas as fases, sendo válida a relação dada pela Eq. (B.62). A generalização para π fases é dada pela Eq. (B.63). A partir da Eq. (B.59) e da Eq. (B.63), é possível definir o critério de equilíbrio em função das fugacidades conforme a Eq. (B.64) (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2005).

$$\sum_i^{n_c} \hat{\mu}_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i^{n_c} \hat{\mu}_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (\text{B.60})$$

$$\sum_i^{n_c} (\hat{\mu}_i^\alpha - \hat{\mu}_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (\text{B.61})$$

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta \quad (\text{B.62})$$

$$\hat{\mu}_i^\alpha = \hat{\mu}_i^\beta = \dots = \hat{\mu}_i^\pi \quad (\text{B.63})$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (\text{B.64})$$

A fugacidade \hat{f}_i pode ser calculada em função do coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ conforme a Eq. (B.65) (SMITH *et al.*, 2005). Fisicamente, a fugacidade pode ser definida como uma tendência de uma molécula partir de uma fase para outra. No equilíbrio, as fugacidades entre as fases se igualam, o que, no ELV, por exemplo, pode ser interpretado como a igualdade entre o número de moléculas que deixa o líquido em direção à fase vapor com o número de moléculas que deixa o vapor em direção à fase líquida (KONTOGEOORGIS e FOLAS, 2010). A partir da definição de fugacidade e das relações termodinâmicas apresentadas, é possível obter uma relação para o cálculo do coeficiente de fugacidade a partir da Eq. (B.66) ou da Eq. (B.67), as quais são equivalentes.

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (\text{B.65})$$

$$\ln(\phi_i^F) = \int_{P=0}^P \left(\frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (\text{B.66})$$

A Eq. (B.66) é mais adequada para ser utilizada com uma EdE do tipo $V(T, P)$, enquanto que a Eq. (B.67) é aplicada para EdEs do tipo $P(T, V)$. Sendo assim, dada uma equação genérica para EdEs cúbicas do tipo $P(T, V)$ (Eq. (B.25)), e a relação fornecida pela Eq. (B.67), o coeficiente de fugacidade do componente i na fase F pode ser calculado de acordo com a Eq. (B.68), em que todos os termos da equação foram definidos na Seção B.2, exceto pelo termo $\delta_{i,F}$, o qual é dado pela Eq. (B.69).

$$\ln(\phi_i^F) = \int_{nV}^{\infty} \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, nV, n_j \neq i} - \frac{1}{nV} \right] d(nV) - \ln Z_F \quad (\text{B.67})$$

$$\ln \phi_i^F = \frac{b_{i,F}}{b_F} (Z_F - 1) - \ln(Z_F - B_F) + \frac{A_F}{B_F \sqrt{u^2 - 4w}} \left[\frac{b_{i,F}}{b_F} - \delta_{i,F} \right] \times \ln \left[\frac{2Z_F + B_F (u + \sqrt{u^2 - 4w})}{2Z_F + B_F (u - \sqrt{u^2 - 4w})} \right] \quad (\text{B.68})$$

$$\delta_{i,F} = \frac{2\sqrt{a_{i,F}}}{a_F} \sum_i q_j \sqrt{a_{j,F}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.69})$$

A atividade \hat{a}_i é um parâmetro que indica o grau de não idealidade em um sistema, sendo calculada a partir da Eq. (B.70), em função do coeficiente de atividade do componente i , γ_i , e da fração molar do componente i na mistura, x_i . Para soluções ideais, $\gamma_i = 1$ (RIAZI, 2005). A solução é dita ideal quando as espécies químicas que compõem o sistema são similares, ou seja, quando uma solução contém compostos que não apresentam entre si grandes diferenças no tamanho e na forma. Uma solução também é dita ideal quando as forças que atuam entre moléculas semelhantes e diferentes são essencialmente as mesmas. Um exemplo de uma mistura com comportamento bem próximo ao de solução ideal é a mistura de isômeros, como *orto*-, *meta*- e *para*-xileno (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \quad (\text{B.70})$$

A fugacidade também pode ser calculada em função da atividade (Eq. (B.71)). Geralmente $\hat{\phi}_i$ e γ_i são definidos para qualquer fase, mas usualmente $\hat{\phi}_i$ é usado para calcular a fugacidade de i em uma mistura gasosa e γ_i para calcular a fugacidade de i em uma solução líquida ou sólida. Sendo assim, para uma mistura gasosa, $\hat{\phi}_i$ indica o desvio do comportamento de gás ideal e, para uma solução líquida, γ_i representa o desvio da solução ideal (RIAZI, 2005).

$$\hat{f}_i = \hat{a}_i f_i = \gamma_i x_i f_i \quad (\text{B.71})$$

O coeficiente de atividade pode ser calculado em função da energia livre de Gibbs em excesso, a partir da integração da Eq. (B.58) para uma solução real ($\gamma_i \neq 1$) e para uma solução ideal ($\gamma_i = 1$). A partir da diferença entre as relações encontradas, é obtida \bar{G}_i^E conforme a Eq. (B.72). Portanto, o coeficiente de atividade pode ser expresso através da razão G^E/RT , conforme a Eq. (B.73), ou a razão G^E/RT pode ser expressa em termos do coeficiente de atividade, conforme a Eq. (B.74). Comparando a Eq. (B.74) com a Eq. (B.35), é possível concluir que $\ln \gamma_i$ é uma

propriedade parcial em relação a G^E/RT . Geralmente a razão G^E/RT é função da temperatura, pressão e composição. No entanto, para líquidos em pressões baixas e moderadas, a dependência com a pressão é muito fraca e, portanto, essa dependência é desprezada nos cálculos do coeficiente de atividade. A partir de modelos que calculem G^E (*e.g.*, Margules, van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC), é possível então obter os valores dos coeficientes de atividade (SMITH *et al.*, 2005; VIDAL, 2003).

$$\bar{G}_i^E = \left[\frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{B.72})$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j \neq i} \quad (\text{B.73})$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{B.74})$$

Dependendo do tipo de situação, diferentes tipos de cálculos de equilíbrio de fases são necessários. Por exemplo, operações de destilação requerem cálculos de ELV e processos de cristalização necessitam de cálculos de equilíbrio líquido-sólido (ELS). Os cálculos de equilíbrio de fases podem ser realizados a partir da satisfação da condição de equilíbrio químico (Eq. (B.63) ou (B.64)), através de uma modelagem baseada no uso de EdEs ou no cálculo de coeficientes de atividade. A primeira abordagem implica no uso de uma EdE para todas as fases, sendo nomeada de formulação *phi/phi* (ϕ/ϕ). Já a outra abordagem é caracterizada pelo uso de modelos de coeficiente de atividade para as fases líquida ou sólida, sendo dado o nome de formulação *gamma/phi* (γ/ϕ) (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010)

B.8 Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Para misturas líquidas a elevadas pressões (*i.e.*, cálculos de ELV à elevadas pressões), a fugacidade da fase líquida pode ser calculada através do coeficiente de fugacidade pela Eq. (B.65). Portanto, neste caso, tanto a fugacidade da fase líquida ($\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P$) quanto da fase vapor ($\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P$) podem ser calculadas em função de uma EdE (formulação *phi/phi*), a partir do coeficiente de fugacidade dado pela Eq. (B.68) (RIAZI, 2005). No equilíbrio, $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ e, portanto, $\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i$. A partir desta relação é possível definir uma razão entre a fração molar do componente i na fase vapor e na fase líquida, a qual é chamada de constante de equilíbrio K_i e pode ser expressa conforme a Eq. (B.75) BRILL e MUKHERJEE (1999).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (\text{B.75})$$

De acordo com KONTOGEORGIS e FOLAS (2010), diversos modelos para coeficientes de atividade foram desenvolvidos no século XX, o que permitiu cálculos de equilíbrio para misturas complexas. Na formulação *gamma/phi* para o ELV, a qual é baseada no uso dos coeficientes de atividade, a fugacidade do componente i na fase vapor é dada pela Eq. (B.76) e na fase líquida pela Eq. (B.77). A fugacidade do líquido puro i pode ser calculada através da Eq. (B.78), em que \mathcal{P}_i é conhecido como fator de Poynting. A pressão de saturação (ou pressão de vapor), P_i^{sat} , pode ser calculada em função da temperatura através da equação de Antoine (Eq. (B.79)), cujo uso apresenta como principal vantagem o fato de os valores das constantes A , B e C serem facilmente encontradas para um grande número de espécies químicas (SMITH *et al.*, 2005; VIDAL, 2003).

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (\text{B.76})$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^L \quad (\text{B.77})$$

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \mathcal{P}_i \quad (\text{B.78a})$$

$$\mathcal{P}_i = \exp \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (\text{B.78b})$$

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (\text{B.79})$$

Como no equilíbrio $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$, uma relação geral do ELV válida para gás real e solução real é dada pela Eq. (B.80). Em pressões baixas a moderadas, $\mathcal{P}_i \approx 1$. Um dos modelos mais simples para retratar o comportamento de sistemas em ELV é a lei de Raoult. As duas principais hipóteses desta lei são a consideração de que o vapor se comporta como um gás ideal ($\hat{\phi}_i^V = 1$ e $\phi_i^{sat} = 1$) e, o líquido, como uma solução ideal ($\gamma_i = 1$), onde a hipótese de gás ideal requer condições de baixa a moderada pressão. Portanto, para baixas pressões, a Eq. (B.80) pode ser simplificada e a constante K_i , neste caso, é dada pela Eq. (B.81) (SMITH *et al.*, 2005). BRILL e MUKHERJEE (1999) consideram que a Eq. (B.81) possa ser aplicada para pressões abaixo de, aproximadamente, 5 bar.

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = \gamma_i x_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \mathcal{P}_i \quad (\text{B.80})$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (\text{B.81})$$

B.9 Cálculos de *Flash* e de Ponto de Bolha

Para uma dada composição global do fluido (z) a uma dada temperatura e pressão, cálculos de *flash* são realizados para determinar o número de moles e as composições das fases líquida (x) e vapor (y), de acordo com as Eqs (B.82) e (B.83), respectivamente. Procedimentos típicos para cálculos de *flash* são apresentados por diversos autores (AHMED, 2001; BRILL e MUKHERJEE, 1999; RIAZI, 2005; WHITSON e BRULE, 2000).

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (\text{B.82})$$

$$y_i = K_i x_i \quad (\text{B.83})$$

A solução das Eqs (B.82) e (B.83) requer a determinação do valor de β . Por definição, a soma das frações molares dos componentes dentro de cada fase deve ser igual a um, conforme relações dadas pela Eq. (B.84). A equação de RACHFORD e RICE (1952) (*c.f.* Eq. (B.85)) fornece a relação entre as fases necessária para realizar os cálculos, sendo obtida através da combinação das Eqs.(B.82), (B.83) e (B.84). Esta equação é implícita em β e, portanto, necessita de um procedimento iterativo para ser solucionada, tal como o método de Newton-Raphson, o qual é representado pela Eq. (B.86), em que o índice j indica a contagem de iterações.

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (\text{B.84a})$$

$$\sum_{i=1}^n (y_i - x_i) = 0 \quad (\text{B.84b})$$

$$f(\beta) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (\text{B.85})$$

$$\beta_{j+1} = \beta_j - \frac{f(\beta_j)}{f'(\beta_j)} \quad (\text{B.86})$$

O método de Newton-Raphson pode ser resolvido tanto a partir da derivada analítica quanto da numérica (SECCHI, 2019). A derivada analítica, considerando K_i independente da composição, é dada pela Eq. (B.87) (RIAZI, 2005), já a numérica pode ser dada por aproximações com os devidos erros associados. Quando K_i é dependente da composição, a Eq. (B.87) pode ser adaptada, ou o valor de K_i

pode ser corrigido em um laço iterativo acima do cálculo de β , conforme descrito a seguir.

$$f'(\beta) = - \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + \beta(K_i - 1)]^2} = 0 \quad (\text{B.87})$$

WHITSON e BRULE (2000) sugerem que a correlação de WILSON (1968) pode ser usada para estimar os valores iniciais da constante de equilíbrio K_i , cuja expressão termodinâmica é definida pela Eq. (B.88). A convergência para K_i é alcançada quando uma tolerância ϵ_K é obedecida, conforme a Eq. (B.89). BRILL e MUKHERJEE (1999) sugerem um valor inicial de 0,5 para a fração molar vaporizada β . A convergência para β é alcançada quando uma tolerância ϵ_β é obedecida, conforme a Eq. (B.90). O valor adotado foi de $\epsilon_K = 1 \times 10^{-4}$ e $\epsilon_\beta = 1 \times 10^{-6}$, conforme apresentado em BRILL e MUKHERJEE (1999).

$$K_i = \frac{\exp [5,37(1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})]}{P_{ri}} \quad (\text{B.88})$$

$$\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{K_{i,j+1}}{K_{i,j}} \right) - 1 \right]^2 < \epsilon_K \quad (\text{B.89})$$

$$|\beta_{j+1} - \beta_j| < \epsilon_\beta \quad (\text{B.90})$$

Um algoritmo típico de cálculo de *Flash* está representado na Figura B.1, onde foi adotado um valor máximo permitido de iterações de $j = 1000$ para o cálculo da constante de equilíbrio $K_{i,j}$. O cálculo de *Flash* depende ainda do procedimento iterativo para cálculo da fração molar vaporizada, que na Figura B.2 é utilizado o método de Newton-Raphson, resolvido a partir da derivada analítica.

O valor máximo permitido de iterações adotado foi de $j = 500$ para o cálculo da fração molar vaporizada β . O algoritmo foi adaptado para incluir um condicional referente ao cálculo da pressão de ponto de bolha, o qual é apresentado a seguir nesta seção. Caso não seja atendida a tolerância $\epsilon_\beta = 1 \times 10^{-6}$ e o número máximo de iterações seja alcançado, um valor negativo qualquer é assumido para β ($\beta < 0$). Neste caso, se a pressão do sistema for maior que a pressão de ponto de bolha ($\beta < 0$ & $P > P_b$), o valor de β é definido como zero e o sistema se encontra na região monofásica líquida. Já para uma pressão do sistema menor que a pressão de ponto de bolha ($\beta < 0$ & $P < P_b$), admite-se que o sistema se encontra em uma região bifásica (líquido + vapor), assumindo um valor de $\beta = 0,5$. Para um valor de β calculado maior que um ($\beta > 1$), o sistema se encontra na região monofásica vapor e um valor fixo de β igual a um ($\beta = 1$) é assumido. Quando o valor calculado se

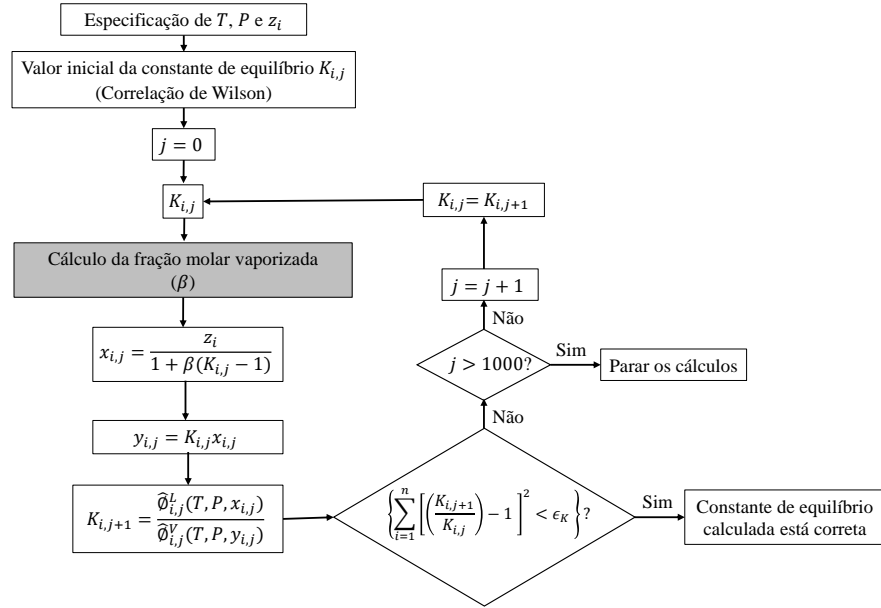


Figura B.1: Diagrama com etapas do processo iterativo para cálculo típico de *Flash* (de acordo com BRILL e MUKHERJEE (1999)).

encontra entre zero e um, o sistema se encontra na região bifásica (líquido + vapor) e o cálculo de *Flash* segue com o valor de β calculado pelo método de Newton-Raphson.

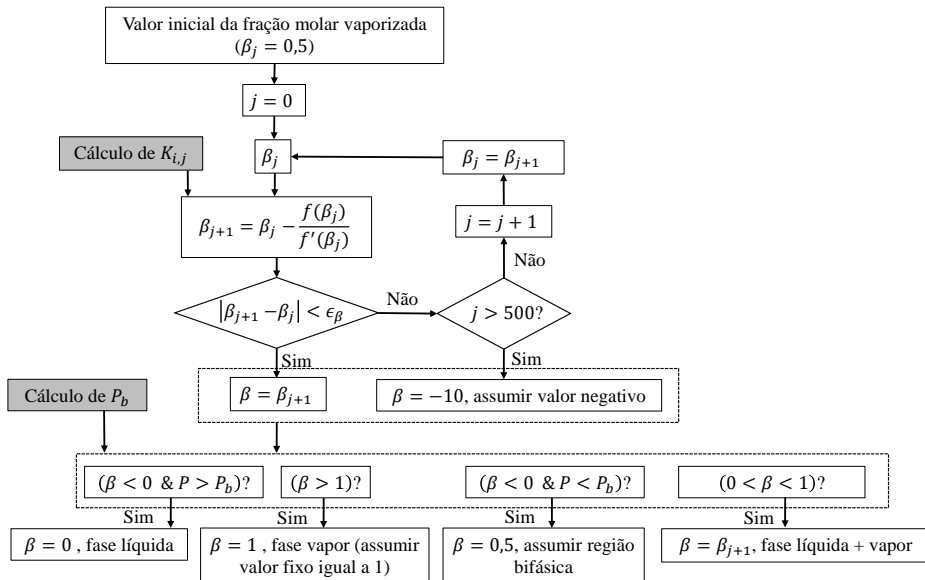


Figura B.2: Diagrama com etapas do processo iterativo para cálculo da fração molar vaporizada pelo método de Newton-Raphson.

No caso do cálculo de ponto de bolha, não existe vapor e toda a alimentação se

encontra na fase líquida saturada. Por definição, a pressão de ponto de bolha é a pressão mínima na qual o líquido não vaporiza. A curva de ponto de bolha separa a região líquida monofásica da região bifásica (líquido + vapor). Portanto, $\beta = 0$ e $z_i \approx x_i$, permitindo a simplificação da Eq. (B.83) para $y_i = K_i z_i$.

Um exemplo de algoritmo para cálculo da pressão de ponto de bolha e da composição do vapor, para um líquido de composição conhecida a uma dada temperatura, pode ser encontrado em SANDLER *et al.* (1986). O diagrama com as etapas do procedimento iterativo está apresentado na Figura B.3, em que $i = 1, \dots, n$, para um total de n componentes.

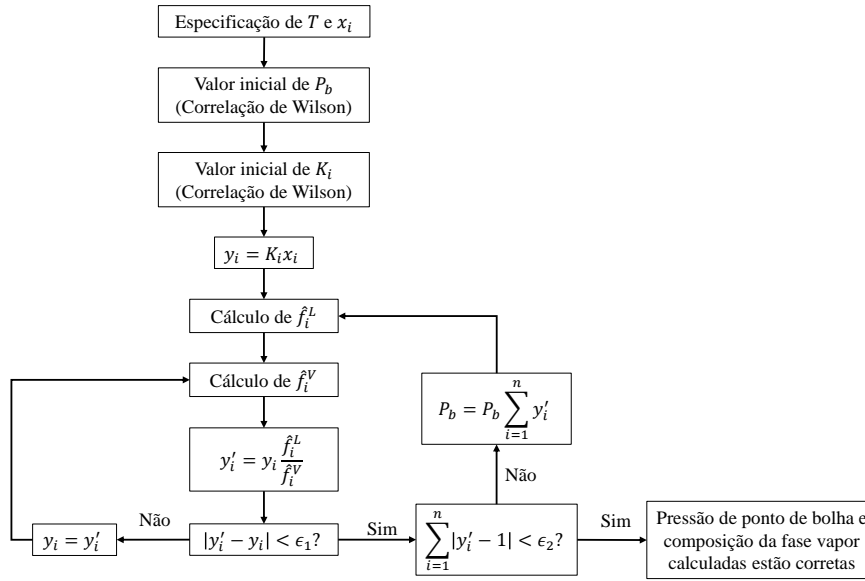


Figura B.3: Diagrama com etapas do processo iterativo para cálculo da pressão de ponto de bolha e respectiva composição da fase vapor.

Os cálculos de ponto de bolha podem ser inicializados com a correlação de Wilson (*c.f.* Eq. (B.88)), onde no ponto de bolha a pressão do sistema é substituída pela pressão de ponto de bolha (P_b), conforme a Eq. (B.91).

$$P_b = \sum_{i=1}^n \left\{ z_i P_{ci} \exp \left[5,37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \right\} \quad (\text{B.91})$$

As estimativas iniciais para as constantes de equilíbrio, K_i , são fornecidas pela correlação de Wilson (*c.f.* Eq. (B.88)). A composição da fase vapor é então calculada através da relação de equilíbrio fornecida no Apêndice B.8: $y_i = K_i x_i$. A partir desta etapa, o algoritmo para cálculo da pressão de ponto de bolha inicia um processo iterativo. Para determinar o novo valor da composição da fase vapor, y'_i , é necessário calcular as fugacidades dos componentes em cada fase. Em função de uma Equação de Estado, tanto a fugacidade da fase líquida quanto da fase vapor podem

ser calculados a partir do coeficiente de fugacidade. Para mais informações sobre cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor, consultar o Apêndice B.8. O procedimento iterativo alcança a convergência quando as tolerâncias ϵ_1 e ϵ_2 são atendidas.

B.10 Cálculos de *Flash* Trifásico

B.10.1 Equação de Estado

As definições de Equação de Estado estão detalhadas no Apêndice B. Neste trabalho foi utilizada a Equação de Estado (EdE) de PENG e ROBINSON (1976a), a qual é dada pela Eq. (B.92).

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (\text{B.92})$$

em que o parâmetro a é uma medida das forças atrativas intermoleculares e b é o co-volume. Para componentes puros, a e b são dados por:

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \alpha(T) \quad (\text{B.93})$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{B.94})$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \quad (\text{B.95})$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (\text{B.96})$$

Os parâmetros da EdE de PENG e ROBINSON (1976a) são utilizados para representar hidrocarbonetos e gases orgânicos (*e.g.*, O₂, N₂, CO₂, H₂S, *etc.*). Para fluidos polares (*e.g.*, água, álcoois, *etc.*) esses parâmetros não são adequados, especialmente a baixas temperaturas e pressões. STRYJEK e VERA (1986) propuseram uma modificação no termo κ , ao incluir um parâmetro característico para cada componente puro, permitindo uma reprodução mais acurada de dados de pressão de vapor para uma ampla variedade de substâncias. Portanto, para compostos polares, o termo κ é dado pela Eq. (B.97), em que κ_0 é dado pela Eq. (B.98). O termo κ_1 se refere a um parâmetro específico para cada componente puro. Para a água, por exemplo, $\kappa_1 = -0,00635$ é válido para temperaturas entre 274 e 623K. A essa modificação da EdE de PENG e ROBINSON (1976a) é dada o nome de PRSV.

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(1 + T_r^{0,5})(0,7 - T_r) \quad (\text{B.97})$$

$$\kappa_0 = 0,378893 + 1,4897153\omega + 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3 \quad (\text{B.98})$$

Para misturas, os parâmetros a e b são substituídos na Eq. (B.92) pelos parâmetros de mistura a_{mix} e b_{mix} , respectivamente. Estes parâmetros são obtidos através do uso de regras de mistura, como por exemplo, as regras do tipo um-fluido de van der Waals (SANDLER, 2017):

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j a_{ij} \quad (\text{B.99})$$

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^n z_i b_i \quad (\text{B.100})$$

em que o parâmetro a_{ij} é calculado pela regra de combinação dada pela Eq. (B.101) e os parâmetros a_i e b_i para o componente puro i são dados pelas Eqs. (B.93) e (B.94), respectivamente. A fração do componente i na mistura é dada por z_i .

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.101})$$

em que k_{ij} é conhecido como parâmetro de interação binária.

Os coeficientes de fugacidade dos componentes puros para a fase vapor e líquida são dadas pelas Eqs. (B.102) e (B.103), respectivamente.

$$\begin{aligned} \ln \frac{\hat{f}_i^V(T, P, \underline{y})}{y_i P} = \ln \hat{\phi}_i^V(T, P, \underline{y}) = \frac{b_i}{b_{mix}} (Z^V - 1) - \ln \left(Z^V - \frac{b_{mix} P}{RT} \right) - \\ \frac{a_{mix}}{2\sqrt{2}b_{mix}RT} \left[\frac{2\sum_j y_j a_{ij}}{a_{mix}} - \frac{b_i}{b_{mix}} \right] \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_{mix} P}{RT}}{Z^V + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_{mix} P}{RT}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.102})$$

em que a_{mix} e b_{mix} são calculados usando as frações molares dos componentes na fase vapor (y_i).

$$\begin{aligned} \ln \frac{\hat{f}_i^L(T, P, \underline{x})}{x_i P} = \ln \hat{\phi}_i^L(T, P, \underline{x}) = \frac{b_i}{b_{mix}} (Z^L - 1) - \ln \left(Z^L - \frac{b_{mix} P}{RT} \right) - \\ \frac{a_{mix}}{2\sqrt{2}b_{mix}RT} \left[\frac{2\sum_j x_j a_{ij}}{a_{mix}} - \frac{b_i}{b_{mix}} \right] \ln \left[\frac{Z^L + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_{mix} P}{RT}}{Z^L + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_{mix} P}{RT}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.103})$$

em que a_{mix} e b_{mix} são calculados usando as frações molares dos componentes na fase líquida (x_i).

O fator de compressibilidade da fase vapor é calculado pela maior raiz de Z na Eq. (B.104), quando a_{mix} , b_{mix} , A_{mix} e B_{mix} são calculados usando as frações molares dos componentes na fase vapor (y_i). Já o fator de compressibilidade da fase líquida é calculado pela menor raiz de Z na Eq. (B.104), quando a_{mix} , b_{mix} , A_{mix} e B_{mix} são calculados usando as frações molares dos componentes na fase líquida (x_i). Portanto, $Z^L = \min[\text{raiz}(Z)]$ para $Z(T, P, \underline{x})$, e $Z^V = \max[\text{raiz}(Z)]$ para $Z(T, P, \underline{y})$.

$$Z^3 + (B_{mix} - 1)Z^2 + (A_{mix} - 3B_{mix}^2 - 2B_{mix})Z + (-A_{mix}B_{mix} + B_{mix}^2 + B_{mix}^3) = 0 \quad (\text{B.104})$$

$$A_{mix} = \frac{a_{mix}P}{R^2T^2} \quad (\text{B.105})$$

$$B_{mix} = \frac{b_{mix}P}{RT} \quad (\text{B.106})$$

As regras de mistura do tipo um-fluido de van der Waals podem ser aplicadas para misturas simples contendo apenas hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos com gases inorgânicos. Modelos de coeficiente de atividade ou de energia livre de Gibbs em excesso foram desenvolvidos para descrever misturas mais complexas, mas apenas no estado líquido (SANDLER, 2017). As regras de mistura de WONG e SANDLER (1992) emprega modelos de coeficientes de atividade, em que os parâmetros a_{mix} e b_{mix} são dados por:

$$a_{mix} = RTQ \frac{D}{1 - D} \quad (\text{B.107})$$

$$b_{mix} = \frac{Q}{1 - D} \quad (\text{B.108})$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (\text{B.109})$$

$$D = \frac{G^E(T, P, \underline{x})}{CRT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (\text{B.110})$$

em que $C = \ln(\sqrt{2} - 1)/\sqrt{2}$ para a EdE de PENG e ROBINSON (1976a) e a regra de combinação para calcular o termo $(b - a/RT)_{ij}$ é dada pela Eq. (B.111).

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.111})$$

A energia livre de Gibbs em excesso, G^E , pode ser expressa em termos do coeficiente de atividade, γ_i , conforme a Eq. (B.112). Geralmente a razão G^E/RT é função da temperatura, pressão e composição. No entanto, para líquidos em pressões baixas e moderadas, a dependência com a pressão é muito fraca e, portanto, essa dependência é desprezada nos cálculos do coeficiente de atividade. A partir de modelos que calculem G^E (*e.g.*, Margules, van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC), é possível então obter os valores dos coeficientes de atividade (SMITH *et al.*, 2005; VIDAL, 2003).

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{B.112})$$

Para soluções ideais, $\gamma_i = 1$ (RIAZI, 2005). A solução é dita ideal quando as espécies químicas que compõem o sistema são similares, ou seja, quando uma solução contém compostos que não apresentam entre si grandes diferenças no tamanho e na forma. Uma solução também é dita ideal quando as forças que atuam entre moléculas semelhantes e diferentes são essencialmente as mesmas. Um exemplo de uma mistura com comportamento bem próximo ao de solução ideal é a mistura de isômeros, como *orto-*, *meta-* e *para-*xileno (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

Geralmente $\hat{\phi}_i$ e γ_i são definidos para qualquer fase, mas usualmente $\hat{\phi}_i$ é usado para calcular a fugacidade de i em uma mistura gasosa e γ_i para calcular a fugacidade de i em uma solução líquida ou sólida. Sendo assim, para uma mistura gasosa, $\hat{\phi}_i$ indica o desvio do comportamento de gás ideal e, para uma solução líquida, γ_i representa o desvio da solução ideal (RIAZI, 2005).

As regras de mistura e combinação apresentadas por WONG e SANDLER (1992) são capazes de descrever as não idealidades de misturas para uma ampla faixa de temperatura e pressão. O coeficiente de fugacidade para essa regra de mistura é dado pela Eq. (B.113).

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i(T, P, \underline{x}) = \frac{\ln \hat{f}_i(T, P, \underline{x})}{x_i P} = & \\ & \frac{1}{b_{mix}} \left(\frac{\partial N b_{mix}}{\partial N_i} \right)_{T, N_j \neq i} (Z - 1) - \ln \left(Z - \frac{b_{mix} P}{RT} \right) - \frac{a_{mix}}{2\sqrt{2} b_{mix} RT} \times \\ & \left[\frac{1}{a_{mix} N} \left(\frac{\partial N^2 a_{mix}}{\partial N_i} \right)_{T, N_j \neq i} - \frac{1}{b_{mix}} \left(\frac{\partial N b_{mix}}{\partial N_i} \right)_{T, N_j \neq i} \right] \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_{mix} P}{RT}}{Z + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_{mix} P}{RT}} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.113})$$

em que

$$\left(\frac{\partial Nb_{mix}}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} = \frac{1}{1-D} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left[1 - \left(\frac{\partial ND}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}}\right] \quad (\text{B.114})$$

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 a_{mix}}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} = RTD \left(\frac{\partial Nb_{mix}}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} + RTb_{mix} \left(\frac{\partial ND}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} \quad (\text{B.115})$$

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \quad (\text{B.116})$$

$$\left(\frac{\partial ND}{\partial N_i}\right)_{T, N_{j \neq i}} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{C} \quad (\text{B.117})$$

B.10.2 Equilíbrio de fases

O critério de equilíbrio termodinâmico, para π fases, pode ser definido em função das fugacidades conforme a Eq. (B.118) (SMITH *et al.*, 2005; VIDAL, 2003). A fugacidade \hat{f}_i pode ser calculada em função do coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ conforme a Eq. (B.119) (SMITH *et al.*, 2005). Fisicamente, a fugacidade pode ser definida como uma tendência de uma molécula partir de uma fase para outra.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (\text{B.118})$$

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (\text{B.119})$$

A atividade \hat{a}_i é um parâmetro que indica o grau de não idealidade em um sistema, sendo calculada a partir da Eq. (B.120), em função do coeficiente de atividade do componente i e da fração molar do componente i na mistura, x_i . A fugacidade também pode ser calculada em função da atividade, conforme a Eq. (B.121).

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \quad (\text{B.120})$$

$$\hat{f}_i = \hat{a}_i f_i = \gamma_i x_i f_i \quad (\text{B.121})$$

Dependendo do tipo de situação, diferentes tipos de cálculos de equilíbrio de fases são necessários. Por exemplo, operações de destilação requerem cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e processos de cristalização necessitam de cálculos de equilíbrio líquido-sólido (ELS). Os cálculos de equilíbrio de fases podem ser realizados a partir

da satisfação da condição de equilíbrio químico (*c.f.* Eq. (B.118)), através de uma modelagem baseada no uso de uma EdE ou no cálculo de coeficientes de atividade. A primeira abordagem implica no uso de uma EdE para todas as fases, sendo nomeada de formulação *phi/phi* (ϕ/ϕ). Já a outra abordagem é caracterizada pelo uso de modelos de coeficiente de atividade para as fases líquida ou sólida, sendo dado o nome de formulação *gamma/phi* (γ/ϕ) (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

O critério para o ELV é dado pela Eq. (B.122). As fugacidades dos componentes *i*'s na fase vapor podem ser calculadas tanto por uma EdE (*c.f.* Eq. (B.102)) quanto por uma hipótese mais simplificada e, menos precisa, como a regra de Lewis-Randall (SANDLER, 2017). Para misturas líquidas a elevadas pressões, a fugacidade da fase líquida pode ser calculada pelo coeficiente de fugacidade a partir Eq. (B.119). Portanto, neste caso, tanto a fugacidade da fase vapor (*c.f.* Eq. (B.123)) quanto da fase líquida (*c.f.* Eq. (B.124)) podem ser calculadas em função de uma EdE (formulação *phi/phi*) a partir do coeficiente de fugacidade, conforme já apresentado pelas Eqs. (B.102) e (B.103)(RIAZI, 2005). Outra forma de calcular a fugacidade da fase líquida é baseada em modelos de coeficiente de atividade (energia livre de Gibbs em excesso) a partir da Eq. (B.121), conforme a Eq. (B.125).

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (\text{B.122})$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i P \quad (\text{B.123})$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad (\text{B.124})$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i \hat{f}_i^L \quad (\text{B.125})$$

Para a formulação *phi/phi*, no equilíbrio, $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ e, portanto, $\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i$. A partir desta relação é possível definir uma razão entre a fração molar do componente *i* na fase vapor e na fase líquida, a qual é chamada de constante de equilíbrio K_i , e pode ser expressa conforme a Eq. (B.126) (BRILL e MUKHERJEE, 1999; SMITH *et al.*, 2005).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (\text{B.126})$$

De acordo com KONTOGEOGRIS e FOLAS (2010), diversos modelos para coeficientes de atividade foram desenvolvidos no século XX, o que permitiu cálculos de equilíbrio para misturas complexas. Na formulação *gamma/phi* para o ELV, a qual é baseada no uso dos coeficientes de atividade, a fugacidade do componente *i*

na fase vapor é dada pela Eq. (B.123) e na fase líquida pela Eq. (B.125). Para a formulação *gamma/phi*, no equilíbrio, $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ e, portanto, $\gamma_i x_i f_i^L = \hat{\phi}_i^V y_i P$. A constante de equilíbrio é então expressa conforme a Eq. (B.127)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^L}{\hat{\phi}_i^V P} \quad (\text{B.127})$$

A fugacidade do líquido puro i pode ser calculada através da Eq. (B.128), em que \mathcal{P}_i é conhecido como fator de Poynting. A pressão de saturação (ou pressão de vapor), P_i^{sat} , pode ser calculada em função da temperatura através da equação de Antoine (*c.f.* Eq. (B.129)), cujo uso apresenta como principal vantagem o fato de os valores das constantes A , B e C serem facilmente encontradas para um grande número de espécies químicas. Em pressões baixas a moderadas, $\mathcal{P}_i \approx 1$ (SMITH *et al.*, 2005; VIDAL, 2003).

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \mathcal{P}_i \quad (\text{B.128a})$$

$$\mathcal{P}_i = \exp \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (\text{B.128b})$$

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (\text{B.129})$$

Quando a formulação *gamma/phi* é escolhida, dois modelos diferentes são utilizados (*i.e.*, modelo de coeficiente de atividade para a fase líquida e modelo de EdE para a fase vapor), fazendo com que previsões incorretas possam ocorrer a respeito do comportamento na região crítica entre as fases líquida e vapor. Já formulação *phi/phi* pode ser usada para todas as temperaturas, pressões e massa específicas, incluindo a região crítica. No entanto, pode ser aplicada apenas para misturas de hidrocarbonetos e gases inorgânicos quando a regra de mistura do tipo um-fluido de van der Waals é utilizada. Quando regras de mistura baseadas na energia livre de Gibbs em excesso são aplicadas (*e.g.*, regra de mistura de WONG e SANDLER (1992)), a formulação *phi/phi* pode ser utilizada para todos os componentes em qualquer condição (SANDLER, 2017).

O critério para o equilíbrio líquido-líquido (ELL) entre duas fases líquidas L^I e L^{II} é dado pela Eq. (B.130). Incluindo a definição de coeficiente de atividade dada pela Eq. (B.121) e, sabendo que as fugacidades dos componentes puros em ambos os lados da Eq. (B.131) são as mesmas, a equação final de equilíbrio é então fornecida pela Eq. (B.132). A constante de equilíbrio é dada pela Eq. (B.133).

$$\hat{f}_i^{L^I} = \hat{f}_i^{L^{II}} \quad (\text{B.130})$$

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{II} \quad (\text{B.131})$$

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (\text{B.132})$$

$$K_i = \frac{x_i^{II}}{x_i^I} \quad (\text{B.133})$$

A condição para o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), para cada um dos componentes distribuídos entre as três fases (líquido I, líquido II e vapor V), é dada pela Eq. (B.134). Uma forma de determinar as fases em equilíbrio é resolvendo problemas bifásicos. Por exemplo, determinar primeiramente as composições das duas fases líquidas em equilíbrio através de cálculos de ELL e então, a partir da composição de uma das fases, encontrar a fase vapor em equilíbrio a partir de cálculos de ELV (SANDLER, 2017).

$$\hat{f}_i^{LI} = \hat{f}_i^{LII} = \hat{f}_i^V \quad (\text{B.134})$$

As equações de equilíbrio referentes às três fases são dadas por:

Equilíbrio L^IV:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = x_i^I \gamma_i^I f_i^I \quad (\text{B.135})$$

Equilíbrio L^{II}V:

$$\hat{\phi}_i^V y_i P = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{II} \quad (\text{B.136})$$

Equilíbrio L^IL^{II}:

$$x_i^I \gamma_i^I f_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^{II} \quad (\text{B.137})$$

As constantes de equilíbrio para ao ELLV são definidas por:

$$K_i^I = \frac{y_i}{x_i^I} \quad (\text{B.138})$$

$$K_i^{II} = \frac{y_i}{x_i^{II}} \quad (\text{B.139})$$

B.10.3 Cálculos de *Flash* para ELLV

Os cálculos de *flash* são baseados em balanços materiais global e por componente:

Balanço Material Global:

$$L^I + L^{II} + V = F \quad (\text{B.140})$$

Balanço Material por Componente:

$$x_i^I L^I + x_i^{II} L^{II} + y_i V = z_i F \quad (\text{B.141})$$

em que F é o número de moles da alimentação, L^I o número de moles do líquido I , L^{II} o número de moles do líquido II e V o número de moles do vapor. A partir do uso da definição de frações molares é obtida a relação a seguir:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I = \sum_{i=1}^n x_i^{II} = \sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (\text{B.142})$$

A partir das equações de equilíbrios das fases é obtida a relação a seguir:

$$y_i = K_i^I x_i^I = K_i^{II} x_i^{II} \quad (\text{B.143})$$

ANDRADE (1991) desenvolveu um algoritmo para o cálculo do ELLV a T e P constantes, o qual trata das seguintes combinações de fases:

- Somente líquido;
- Líquido-líquido;
- Líquido-vapor;
- Líquido-líquido-vapor;
- Somente vapor.

Os fatores de separação foram definidos como α e β , sendo calculados a partir das Eqs. (B.144) e (B.145), respectivamente. Esses fatores são relacionados às composições conforme foi proposto por RACHFORD e RICE (1952).

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad (\text{B.144})$$

$$\beta = \frac{L^I}{L^I + L^{II}} \quad (\text{B.145})$$

$$f(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n (y_i - x_i^I) = 0 \quad (\text{B.146})$$

$$f(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n (y_i - x_i^{II}) = 0 \quad (\text{B.147})$$

$$f(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n (x_i^I - x_i^{II}) = 0 \quad (\text{B.148})$$

A partir de manipulações algébricas (*c.f.* Apêndice C) nas equações referentes aos balanços materiais e aos fatores de separação, as seguintes relações são obtidas:

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I\alpha} \quad (\text{B.149})$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\frac{K_i^{II}}{K_i^I}\beta(1-\alpha) + (1-\beta)(1-\alpha) + K_i^{II}\alpha} \quad (\text{B.150})$$

$$y_i = \frac{z_i}{\frac{\beta(1-\alpha)}{K_i^I} + \frac{(1-\beta)(1-\alpha)}{K_i^{II}} + \alpha} \quad (\text{B.151})$$

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(1-K_i^I)}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I\alpha} = 0 \quad (\text{B.152})$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n x_i^{II} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \left(1 - \frac{K_i^I}{K_i^{II}}\right)}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I\alpha} = 0 \quad (\text{B.153})$$

$$f_3(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n x_i^{II} - \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \left(\frac{K_i^I}{K_i^{II}} - K_i^I\right)}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I\alpha} = 0 \quad (\text{B.154})$$

O algoritmo de *flash* trifásico proposto por ANDRADE (1991) é baseado nas Eqs. (B.149), (B.150), (B.151), (B.152) e (B.153). Este algoritmo é apresentado na Figura B.4 e é definido pelas seguintes etapas:

1. Determinação das estimativas iniciais das constantes de equilíbrio K_i^I e K_i^{II} . Caso a fase em equilíbrio com o vapor seja uma fase líquida rica em hidrocarbonetos, PENG e ROBINSON (1976b) sugerem o uso da correlação proposta por WILSON (1968), a qual é dada pela Eq. (B.155). Já no caso da fase em equilíbrio com o vapor ser uma fase aquosa, PENG e ROBINSON (1976b) sugerem a Eq. (B.156). A fase líquida I foi considerada a fase rica em hidrocarbonetos e a fase líquida II como a fase aquosa.

$$K_i^I = \frac{\exp \left[5,37(1 + \omega_i) (1 - T_{ri}^{-1}) \right]}{P_{ri}} \quad (\text{B.155})$$

$$K_i^{II} = 1 \times 10^6 \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} \quad (\text{B.156})$$

2. Determinação do número e do tipo de fases em equilíbrio pela metodologia de NELSON (1987), seguindo as etapas:
 - (a) Verificação da existência de uma única fase.
 - (b) Verificação da existência de somente duas fases.
 - (c) Cálculos para o ELLV.
3. Obter os fatores de separação das Equações (B.152) e (B.153) pelo método de Newton-Raphson.
4. Obter as composições de equilíbrio a partir das Eqs. (B.149), (B.150) e (B.151).
5. Com as composições de equilíbrio, verificar através de um teste de convergência se a solução obtida é aceitável.

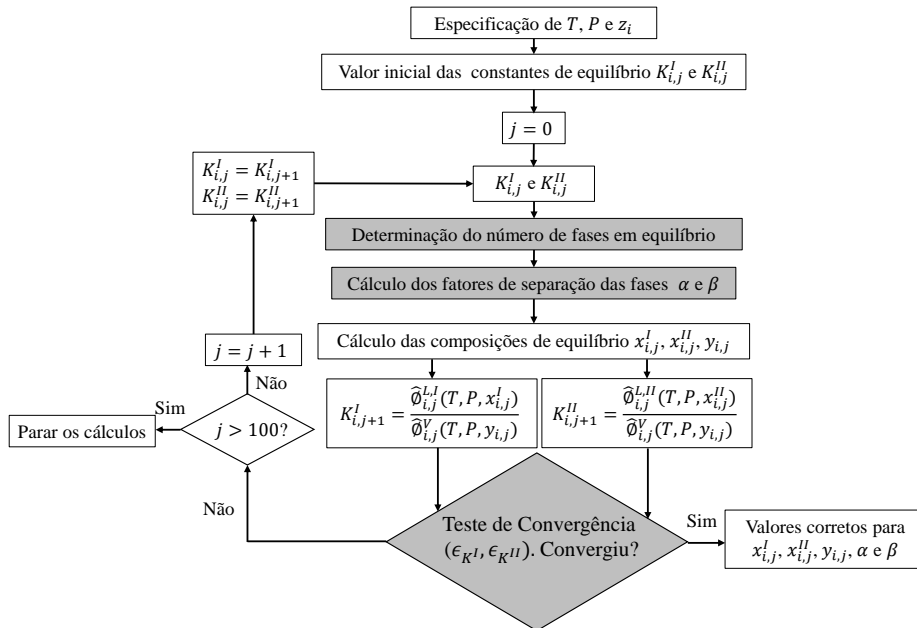


Figura B.4: Algoritmo para *flash* trifásico.

B.10.4 Determinação das Fases em Equilíbrio e dos Fatores de Separação α e β

O método de NELSON (1987) é utilizado para determinar o número de fases presentes, o qual é baseado no critério de ponto de bolha e ponto de orvalho

estendido para o caso multifásico. No ponto de orvalho, $\alpha = 1$ e $\beta = 0$. Já no ponto de bolha, para o equilíbrio L^IV, $\alpha = 0$ e $\beta = 1$ e para o equilíbrio L^{II}V, $\alpha = 0$ e $\beta = 0$. Aplicando estes critérios às equações do tipo RACHFORD e RICE (1952), são obtidas as relações a seguir:

Equilíbrio L^IV:

- $\alpha = 0$ e $\beta = 0$

$$f_1(0,0) = \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - \sum_{i=1}^n z_i K_i^{II} \quad (\text{B.157})$$

- $\alpha = 1$ e $\beta = 0$

$$f_1(1,0) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^I} - \sum_{i=1}^n z_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^I} - 1 \quad (\text{B.158})$$

- $\alpha = 0$ e $\beta = 1$

$$f_1(0,1) = \sum_{i=1}^n z_i - \sum_{i=1}^n z_i K_i^I = 1 - \sum_{i=1}^n z_i K_i^I \quad (\text{B.159})$$

Equilíbrio L^IL^{II}:

- $\alpha = 0$ e $\beta = 0$

$$f_2(0,0) = \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - \sum_{i=1}^n z_i = \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - 1 \quad (\text{B.160})$$

- $\alpha = 1$ e $\beta = 0$

$$f_2(1,0) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^I} - \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^{II}} \quad (\text{B.161})$$

- $\alpha = 0$ e $\beta = 1$

$$f_2(0,1) = \sum_{i=1}^n z_i - \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} = 1 - \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} \quad (\text{B.162})$$

Equilíbrio L^{II}V:

- $\alpha = 0$ e $\beta = 0$

$$f_3(0,0) = \sum_{i=1}^n z_i - \sum_{i=1}^n z_i K_i^{II} = 1 - \sum_{i=1}^n z_i K_i^{II} \quad (\text{B.163})$$

- $\alpha = 1$ e $\beta = 0$

$$f_3(1,0) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^{II}} - \sum_{i=1}^n z_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^{II}} - 1 \quad (\text{B.164})$$

- $\alpha = 0$ e $\beta = 1$

$$f_3(0, 1) = \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} - \sum_{i=1}^n z_i K_i^I \quad (\text{B.165})$$

ANDRADE (1991) realizou uma análise das funções f_1 , f_2 e f_3 em condições próximas aos pontos de bolha e de orvalho. Sendo assim, as condições de equilíbrio monofásico e bifásico são dadas por:

1. Somente fase vapor (V):

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^I} - 1 < 0 \quad (\text{B.166a})$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^{II}} - 1 < 0 \quad (\text{B.166b})$$

2. Somente fase líquida I (L^I):

$$\sum_{i=1}^n z_i K_i^I - 1 < 0 \quad (\text{B.167a})$$

$$\sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} - 1 < 0 \quad (\text{B.167b})$$

3. Somente fase líquida II (L^{II}):

$$\sum_{i=1}^n z_i K_i^{II} - 1 < 0 \quad (\text{B.168a})$$

$$\sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - 1 < 0 \quad (\text{B.168b})$$

4. Equilíbrio líquido I - vapor (EL^IV):

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^I} - 1 > 0 \quad (\text{B.169a})$$

$$1 - \sum_{i=1}^n z_i K_i^I < 0 \quad (\text{B.169b})$$

5. Equilíbrio líquido II - vapor ($EL^{II}V$):

$$1 - \sum_{i=1}^n z_i K_i^{II} < 0 \quad (\text{B.170a})$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{K_i^{II}} - 1 > 0 \quad (\text{B.170b})$$

6. Equilíbrio líquido I - líquido II ($EL^I L^{II}$):

$$\sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^{II}}{K_i^I} - 1 > 0 \quad (\text{B.171a})$$

$$1 - \sum_{i=1}^n z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}} < 0 \quad (\text{B.171b})$$

Das condições apresentadas acima, apenas as condições de equilíbrio monofásico são necessárias e suficientes (*c.f.* Eqs. (B.166), (B.167) e (B.168)). Já para o equilíbrio bifásico, as condições apresentadas são apenas necessárias, ou seja, mais de uma condição dentre as dadas pelas Eqs. (B.169), (B.170) e (B.171) podem ser satisfeitas simultaneamente. A solução para essa falta de unicidade de solução para o caso bifásico foi dada por NELSON (1987), o qual utilizou um diagrama triangular onde os vértices representam as fases homogêneas (L^I , L^{II} ou V), os lados o equilíbrio bifásico ($EL^I V$, $EL^{II} V$ ou $EL^I L^{II}$) e o interior o equilíbrio trifásico ($EL^I L^{II} V$). Este diagrama é apresentado na Figura B.5.

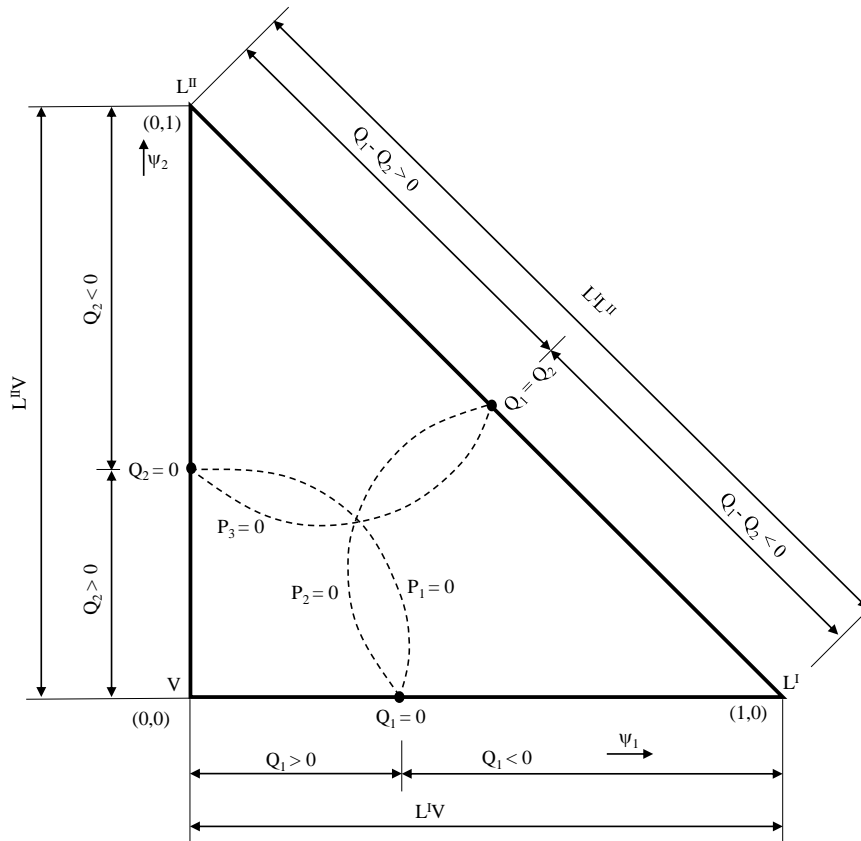


Figura B.5: Diagrama triangular (de acordo com NELSON (1987).)

Para a construção do diagrama triangular, NELSON (1987) utilizou funções Q_1 e Q_2 do tipo RACHFORD e RICE (1952), representando as laterais do diagrama,

com fatores de separação dados por ψ_1 e ψ_2 . ANDRADE (1991) tentou, sem sucesso, adaptar os fatores α e β e as funções f_1 e f_2 para utilizar a metodologia proposta por NELSON (1987).

$$Q_1(\psi_1, \psi_2) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i K_i^{II} (1 - K_i^I)}{K_i^I K_i^{II} + \psi_1 K_i^{II} (1 - K_i^I) + \psi_2 K_i^I (1 - K_i^{II})} \quad (\text{B.172})$$

$$Q_2(\psi_1, \psi_2) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i K_i^I (1 - K_i^{II})}{K_i^I K_i^{II} + \psi_1 K_i^{II} (1 - K_i^I) + \psi_2 K_i^I (1 - K_i^{II})} \quad (\text{B.173})$$

em que ψ_1 e ψ_2 são definidos por:

$$\psi_1 = \frac{L^I}{F} \quad (\text{B.174})$$

$$\psi_2 = \frac{L^{II}}{F} \quad (\text{B.175})$$

Para o interior do diagrama, NELSON (1987) utilizou as funções P_1 , P_2 e P_3 , as quais são combinações das funções Q_1 e Q_2 , conforme apresentado a seguir:

$$P_1(\psi_1, \psi_2) = -\psi_1 Q_1(\psi_1, \psi_2) - \psi_2 Q_2(\psi_1, \psi_2) \quad (\text{B.176})$$

$$P_2(\psi_1, \psi_2) = (1 - \psi_1) Q_1(\psi_1, \psi_2) - \psi_2 Q_2(\psi_1, \psi_2) \quad (\text{B.177})$$

$$P_3(\psi_1, \psi_2) = -\psi_1 Q_1(\psi_1, \psi_2) + (1 - \psi_2) Q_2(\psi_1, \psi_2) \quad (\text{B.178})$$

NELSON (1987) analisou o comportamento das funções P_1 , P_2 e P_3 no interior do diagrama triangular, propondo os seguintes critérios para estabelecer a unicidade dos equilíbrios bifásicos:

1. Equilíbrio líquido I - vapor (EL^{IV})

$$Q_2(\psi_1, 0) < 0 \text{ na raiz de } Q_1(\psi_1, 0) = 0 \quad (\text{B.179})$$

2. Equilíbrio líquido II - vapor (EL^{IIV})

$$Q_1(0, \psi_2) < 0 \text{ na raiz de } Q_2(0, \psi_2) = 0 \quad (\text{B.180})$$

3. Equilíbrio líquido I - líquido II (EL^IL^{II})

$$\begin{aligned} Q_1(\psi_1, 1 - \psi_1) > 0 \text{ ou } Q_2(\psi_1, 1 - \psi_1) > 0 \text{ na raiz de} \\ Q_1(\psi_1, 1 - \psi_1) - Q_2(\psi_1, 1 - \psi_1) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.181})$$

De acordo com o trabalho de ANDRADE (1991), a determinação do número de fases em equilíbrio é realizada satisfazendo os critérios necessários, dados pelas Eqs. (B.166) a (B.171), juntamente com os critérios de unicidade propostos por NELSON (1987), para definir a existência de duas fases, fornecidos pelas Eqs. (B.179) a (B.181). O equilíbrio trifásico ocorre quando as condições de equilíbrio monofásico e bifásico não são atendidas. Os algoritmos para a determinação do número de fases em equilíbrio são fornecido pelas Figuras B.6 e B.7.

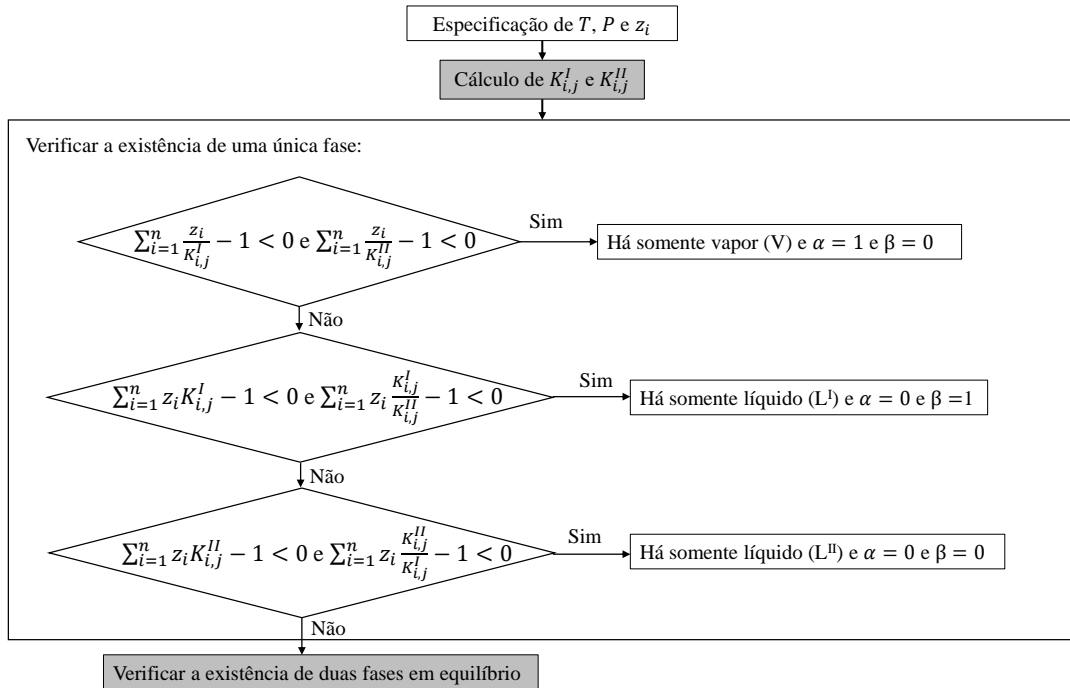


Figura B.6: Algoritmo para verificar a existência de uma única fase.

Após determinar o número de fases em equilíbrio, são calculados os fatores de separação α e β através do algoritmo apresentado na Figura B.8. Os valores iniciais $\alpha_{i,0}$ e $\beta_{i,0}$ são fornecidos de acordo com as fases em equilíbrio determinadas na etapa anterior. Para equilíbrio bifásico as Eqs. (B.152), (B.153) ou (B.154) são resolvidas pelo método de Newton-Raphson por derivada analítica (*cf.* Eq. (B.86)), de modo a calcular de forma iterativa o valor de $\alpha_{i,j}$ ou $\beta_{i,j}$.

No caso do equilíbrio trifásico o método de Newton-Raphson deve ser aplicado a um sistema de equações dado pela Eq. (B.182) (*cf.* Eqs. (B.152) e (B.153)), de modo a calcular de forma iterativa os valores de $\alpha_{i,j}$ e $\beta_{i,j}$ contidos no vetor \underline{x} . Neste caso, o método iterativo é baseado na Eq. (B.184), em que J é a matriz

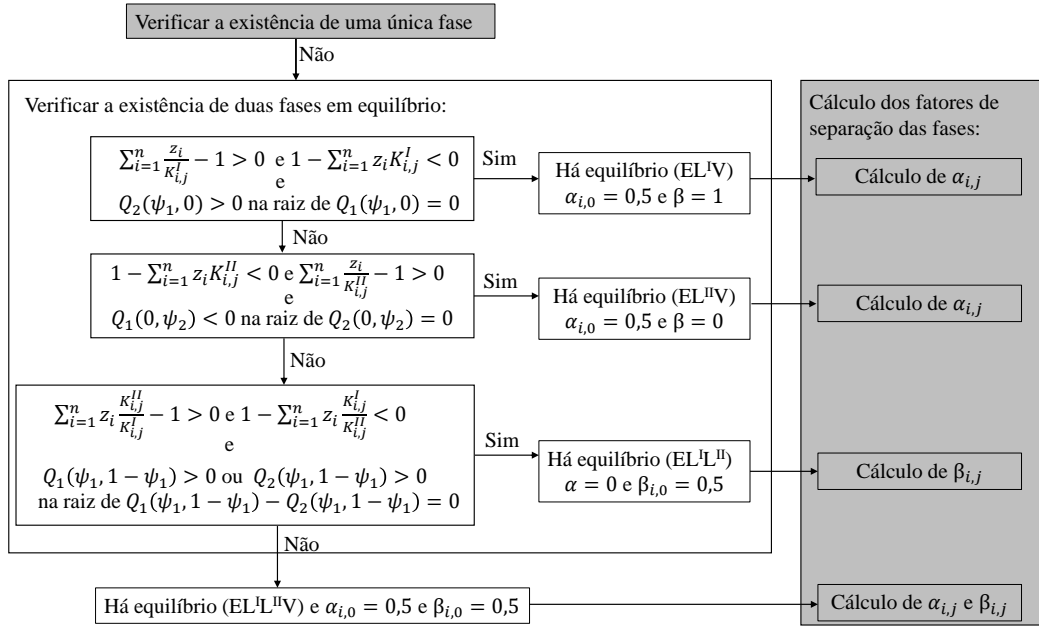


Figura B.7: Algoritmo para verificar a existência duas fases em equilíbrio.

Jacobiana dada pela Eq. (B.185) e J^{-1} representa a sua inversa. No trabalho de BEN-ISRAEL (1966) é possível encontrar o método de Newton-Raphson para a solução de um sistema de equações.

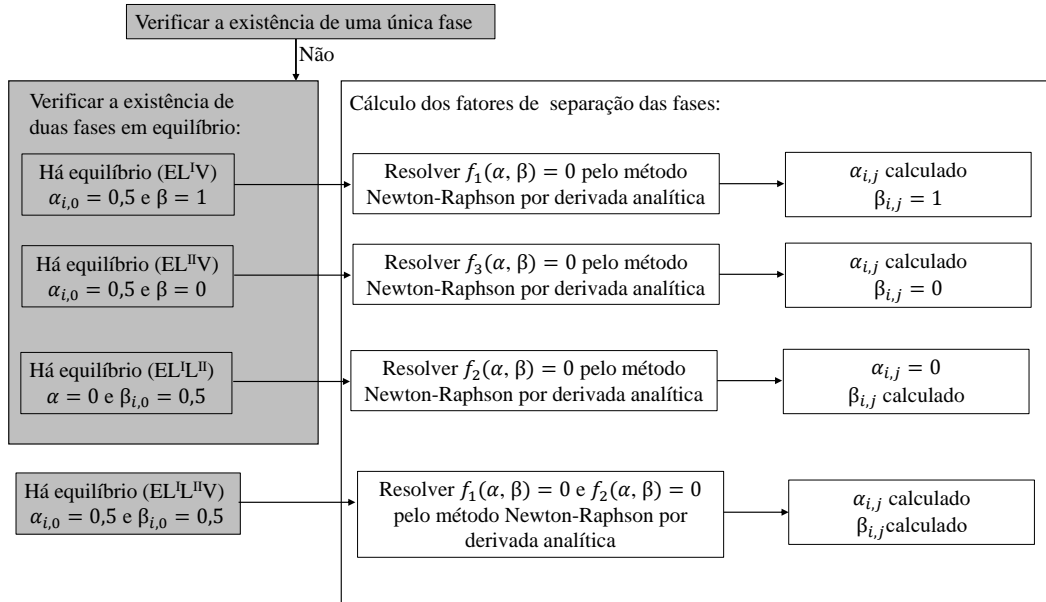


Figura B.8: Algoritmo para calcular os fatores de separação das fases.

$$f(\underline{x}) = \begin{pmatrix} f_1(\alpha, \beta) \\ f_2(\alpha, \beta) \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{B.182})$$

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (\text{B.183})$$

$$\underline{x}_{j+1} = \underline{x}_j - J^{-1}(\underline{x}_j)f(\underline{x}_j) \quad (\text{B.184})$$

$$J(\underline{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \alpha} & \frac{\partial f_1}{\partial \beta} \\ \frac{\partial f_2}{\partial \alpha} & \frac{\partial f_2}{\partial \beta} \end{pmatrix} \quad (\text{B.185})$$

Seja o equilíbrio bifásico ou trifásico, para o método de Newton-Raphson o número máximo de iterações é definido como $j = 500$ e a convergência é obtida para um erro absoluto inferior a $\epsilon = 1 \times 10^{-6}$ (*c.f.* Eq. (B.90) e Figura B.2).

B.11 Solubilidade de Compostos Gasosos na Água

A solubilidade de compostos gasosos (hidrocarbonetos ou não) na água apresenta pouca influência sobre as propriedades da água, exceto em condições de elevada temperatura (WHITSON e BRULE, 2000). A determinação da solubilidade dos gases na água pode ser feita em função da temperatura e da pressão, sendo possível calcular a fração molar de gás dissolvido na água. Isso pode ser feito a partir da definição da lei de Henry, cuja constante é calculada para uma espécie i que se aproxima de seu limite de diluição infinita, ou seja, para um valor no qual sua fração molar se aproxima de zero ($x_i \rightarrow 0$). Considerando um sistema binário composto por um composto gasoso (componente i) e a água como solvente (componente W), a constante de Henry do gás no solvente é definida a partir da Eq. (B.186), em que \hat{f}_i^{LW} é a fugacidade do componente i na fase líquida aquosa LW e x_i é a fração molar de i em LW (VIDAL, 2003).

$$\mathcal{H}_{i/W} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i^{LW}}{x_i} \right) \quad (\text{B.186})$$

Para pressões moderadas, a solubilidade do gás na fase líquida é baixa e a Eq. (B.186) pode ser simplificada para a Eq. (B.187). Considerando, ainda, pressões baixas o suficiente para que a fase vapor seja considerada um gás ideal, a partir da Eq. (B.56), a fugacidade do componente i na fase vapor é dada pela Eq. (B.188). No equilíbrio, as fugacidades dos componentes devem ser iguais em todas as fases, $\hat{f}_i^{LW} = \hat{f}_i^V$ e, portanto, a fração molar do componente i na fase aquosa pode ser calculada a partir da fração molar do componente i na fase vapor, conforme a Eq.

(B.189). Portanto, a lei de Henry afirma que a solubilidade de um componente gasoso em um solvente líquido é proporcional à sua pressão parcial (VIDAL, 2003).

$$\hat{f}_i^{LW} = \mathcal{H}_{i/W} x_i \quad (\text{B.187})$$

$$\hat{f}_i^V = P y_i \quad (\text{B.188})$$

$$x_i = \frac{P y_i}{\mathcal{H}_{i/W}} \quad (\text{B.189})$$

Caso o sistema seja constituído por mais de um composto gasoso, considera-se que as interações entre esses componentes sejam desprezíveis e a Eq. (B.189) continua sendo aplicável a cada componente. Já para o caso de o solvente ser formado por uma mistura de n_c compostos, as constantes de Henry calculadas para cada componente gasoso dependem da composição do solvente (VIDAL, 2003). Neste caso, o valor da constante de Henry para o componente i no solvente s é dado pela Eq. (B.190), oem que x_l é a fração molar do composto l no solvente (MUNCK *et al.*, 1988).

$$\mathcal{H}_{i,s} = \sum_{l=1}^{n_c} x_l \mathcal{H}_{i/l} \quad (\text{B.190})$$

Para obter as constantes de Henry a partir de dados de solubilidade em elevadas pressões, o método de Krichevsky geralmente é usado. A equação de KRICHEVSKY e KASARNOVSKY (1935) (CARROLL e MATHER, 1992) é representada pela Eq. (B.191), em que \bar{V}_i^∞ é o volume de i a diluição infinita. A equação de KRICHEVSKY e KASARNOVSKY (1935) é definida a partir das Eqs. (B.80) e (B.76), admitindo que a concentração do componente i é suficientemente pequena para que o coeficiente de atividade seja igual a um (CARROLL e MATHER, 1992).

$$\mathcal{H}_{i/W} = \frac{\hat{f}_i^V}{x_i \exp\left(\frac{\bar{V}_i^\infty (P - P_i^{sat})}{RT}\right)} \quad (\text{B.191})$$

B.12 Origem da Equação de Clapeyron

Considerando um sistema bifásico (fases α e β) de uma substância pura, quando em equilíbrio, as duas fases coexistem para uma determinada pressão $P_{eq,1}$ e temperatura $T_{eq,1}$. Quando ocorre uma variação de pressão no sistema para $P_{eq,2}$, o equilíbrio é perturbado e pode ser restaurado variando a temperatura para $T_{eq,2}$. Portanto, pode-se dizer que existe uma relação entre dP e dT que garanta que o sistema permaneça em equilíbrio quando ocorre uma variação na temperatura ou na pressão. Em um

diagrama PT , as curvas representam fronteiras entre as fases, podendo então ser determinadas pela inclinação dP/dT (ATKINS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

A partir do conceito de equilíbrio (Eq. (B.62)), é possível definir uma relação para calcular dP/dT . Considerando que ocorra uma variação infinitesimal de pressão e temperatura da condição de equilíbrio $(P_{eq,1}, T_{eq,1})$ para a condição $(P_{eq,2}, T_{eq,2})$ e, sabendo que os potenciais químicos das duas fases têm que ser iguais em cada condição de equilíbrio, suas variações também devem ser iguais e, portanto, $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$. Como, para substâncias puras, $\mu = G$, a partir da Eq. (B.8) é possível obter a relação dada na Eq. (B.192). Rearranjando a Eq. (B.192), é obtida a Eq. (B.193), na qual as variações de volume e entropia molar são dadas por $\Delta_{trs}V = V^\beta - V^\alpha$ e $\Delta_{trs}S = S^\beta - S^\alpha$, respectivamente. Estas variações ocorrem quando uma quantidade unitária de uma espécie química pura é transferida da fase α para a fase β no equilíbrio (ATKINS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

$$V^\alpha dP - S^\alpha dT = V^\beta dP - S^\beta dT \quad (\text{B.192})$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V} \quad (\text{B.193})$$

Integrando a Eq. (B.5) para essa mudança de fase (*i.e.*, transição entre α e β a T e P constantes), é obtida a relação dada pela Eq. (B.194), a qual fornece o calor latente de transição de fase. A equação de Clapeyron se aplica a qualquer equilíbrio de fases de uma substância pura. Substituindo a Eq. (B.194) na Eq. (B.193), é obtida a Eq. (B.195), a qual é conhecida como equação de Clapeyron, podendo ser aplicada para o equilíbrio de fases de qualquer substância pura (ATKINS, 2010; SMITH *et al.*, 2005).

$$\Delta_{trs}H = T\Delta_{trs}S \quad (\text{B.194})$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V} \quad (\text{B.195})$$

Apêndice C

Equações de Balanço para Cálculos de *Flash*

Balanço Material Global:

$$L^I + L^{II} + V = F \quad (\text{C.1})$$

Balanço Material por Componente:

$$x_i^I L^I + x_i^{II} L^{II} + y_i V = z_i F \quad (\text{C.2})$$

Fatores de Separação:

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad (\text{C.3})$$

$$\beta = \frac{L^I}{L^I + L^{II}} \quad (\text{C.4})$$

Constantes de ELLV:

$$K_i^I = \frac{y_i}{x_i^I} \quad (\text{C.5})$$

$$K_i^{II} = \frac{y_i}{x_i^{II}} \quad (\text{C.6})$$

Da Eq. (C.4):

$$L^I = \beta(L^I + L^{II}) \quad (\text{C.7})$$

$$L^{II} = (1 - \beta)(L^I + L^{II}) \quad (\text{C.8})$$

Da Eq. (C.1):

$$L^I + L^{II} = F - V \quad (\text{C.9})$$

$\div F$

$$\frac{L^I + L^{II}}{F} = 1 - \alpha \quad (\text{C.10a})$$

$$L^I + L^{II} = F(1 - \alpha) \quad (\text{C.10b})$$

Substituindo as Eqs. (C.7), (C.8) e (C.10b) na Eq. (C.2):

$$z_i F = x_i^I [\beta(L^I + L^{II})] + x_i^{II} [(1 - \beta)(L^I + L^{II})] + y_i V \quad (\text{C.11a})$$

$$z_i F = x_i^I \beta [F(1 - \alpha)] + x_i^{II} (1 - \beta) [F(1 - \alpha)] + y_i V \quad (\text{C.11b})$$

$\div F$

$$z_i = x_i^I \beta (1 - \alpha) + x_i^{II} (1 - \beta) (1 - \alpha) + y_i \alpha \quad (\text{C.12})$$

Expressando a Eq. (C.12) em termos de x_i^I , K_i^I e K_i^{II} :

$$z_i = x_i^I \beta (1 - \alpha) + \frac{y_i}{K_i^{II}} (1 - \beta) (1 - \alpha) + y_i \alpha \quad (\text{C.13a})$$

$$z_i = x_i^I \beta (1 - \alpha) + x_i^I \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta) (1 - \alpha) + x_i^I K_i^I \alpha \quad (\text{C.13b})$$

$$z_i = x_i^I \left[\beta (1 - \alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta) (1 - \alpha) + K_i^I \alpha \right] \quad (\text{C.13c})$$

$$x_i^I = \frac{z_i}{\beta (1 - \alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta) (1 - \alpha) + K_i^I \alpha} \quad (\text{C.13d})$$

Expressando a Eq. (C.12) em termos de x_i^{II} , K_i^I e K_i^{II} :

$$z_i = \frac{y_i}{K_i^I} \beta (1 - \alpha) + x_i^{II} (1 - \beta) (1 - \alpha) + y_i \alpha \quad (\text{C.14a})$$

$$z_i = x_i^{II} \frac{K_i^{II}}{K_i^I} \beta (1 - \alpha) + x_i^{II} (1 - \beta) (1 - \alpha) + x_i^{II} K_i^{II} \alpha \quad (\text{C.14b})$$

$$z_i = x_i^{II} \left[\frac{K_i^{II}}{K_i^I} \beta (1 - \alpha) + (1 - \beta) (1 - \alpha) + K_i^{II} \alpha \right] \quad (\text{C.14c})$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{\frac{K_i^{II}}{K_i^I} \beta (1 - \alpha) + (1 - \beta) (1 - \alpha) + K_i^{II} \alpha} \quad (\text{C.14d})$$

Expressando a Eq. (C.12) em termos de y_i , K_i^I e K_i^{II} :

$$z_i = \frac{y_i}{K_i^I} \beta(1 - \alpha) + \frac{y_i}{K_i^{II}} (1 - \beta)(1 - \alpha) + y_i \alpha \quad (\text{C.15a})$$

$$z_i = y_i \left[\frac{\beta(1 - \alpha)}{K_i^I} + \frac{(1 - \beta)(1 - \alpha)}{K_i^{II}} + \alpha \right] \quad (\text{C.15b})$$

$$y_i = \frac{z_i}{\frac{\beta(1 - \alpha)}{K_i^I} + \frac{(1 - \beta)(1 - \alpha)}{K_i^{II}} + \alpha} \quad (\text{C.15c})$$

No equilibrio:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I = \sum_{i=1}^n x_i^{II} = \sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (\text{C.16})$$

Portanto:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad (\text{C.17})$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n y_i &= \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta)(1 - \alpha) + K_i^I \alpha} - \\ &\sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\frac{\beta(1 - \alpha)}{K_i^I} + \frac{(1 - \beta)(1 - \alpha)}{K_i^{II}} + \alpha} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

Multiplicando e dividindo o segundo termo por K_i^I :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n y_i &= \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\beta(1 - \alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta)(1 - \alpha) + K_i^I \alpha} - \\ &\sum_{i=1}^n \frac{z_i K_i^I}{\beta(1 - \alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta)(1 - \alpha) + K_i^I \alpha} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.19a})$$

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(1 - K_i^I)}{\beta(1 - \alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}} (1 - \beta)(1 - \alpha) + K_i^I \alpha} = 0 \quad (\text{C.19b})$$

Analogamente:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n x_i^{II} = 0 \quad (\text{C.20})$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n x_i^{II} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I \alpha} - \frac{z_i}{\frac{K_i^{II}}{K_i^I} \beta(1-\alpha) + (1-\beta)(1-\alpha) + K_i^{II} \alpha} = 0 \quad (\text{C.21})$$

Multiplicando e dividindo o segundo termo por K_i^I/K_i^{II} :

$$\sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n x_i^{II} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I \alpha} - \sum_{i=1}^n \frac{z_i \frac{K_i^I}{K_i^{II}}}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I \alpha} = 0 \quad (\text{C.22a})$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n x_i^{II} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \left(1 - \frac{K_i^I}{K_i^{II}}\right)}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I \alpha} = 0 \quad (\text{C.22b})$$

Para o ELV considerando a fase líquida II , basta subtrair a Eq. (C.22b) da Eq. (C.19b) para obter a relação a seguir:

$$f_3(\alpha, \beta) = f_1(\alpha, \beta) - f_2(\alpha, \beta) = \left(\sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n y_i \right) - \left(\sum_{i=1}^n x_i^I - \sum_{i=1}^n x_i^{II} \right) = \sum_{i=1}^n x_i^{II} - \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n \frac{z_i \left(\frac{K_i^I}{K_i^{II}} - K_i^I \right)}{\beta(1-\alpha) + \frac{K_i^I}{K_i^{II}}(1-\beta)(1-\alpha) + K_i^I \alpha} = 0 \quad (\text{C.23})$$

Apêndice D

Parâmetros das Equações de Estado Cúbicas

D.1 Constantes das Eqs. (B.25), (B.29) e (B.30) Usadas nas EdEs Cúbicas Obtidas em BRILL e MUKHERJEE (1999)

Tabela D.1: Parâmetros das Eqs. (B.25), (B.29) e (B.30).

EdE	u	w	$b_{i,F}$	$a_{i,F}$
van der Waals	0	0	$\frac{RT_{ci}}{8P_{ci}}$	$\frac{27}{64} \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0,08664RT_{ci}}{P_{ci}}$	$\frac{0,42748R^2 T_{ci}^{2,5}}{P_{ci} \sqrt{T}}$
Soave	1	0	$\frac{0,8664RT_{ci}}{P_{ci}}$	$\frac{0,42748R^2 T_{ci}^{2,5}}{P_{ci}} \alpha_i$ $\alpha_i = [1 + f_{\omega i}(1 - \sqrt{T_{ri}})]^2$ $f_{\omega i} = 0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0,07780RT_{ci}}{P_{ci}}$	$\frac{0,42748R^2 T_{ci}^{2,5}}{P_{ci}} \alpha_i$ $\alpha_i = [1 + f_{\omega i}(1 - \sqrt{T_{ri}})]^2$ $f_{\omega i} = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2$

D.2 Parâmetros de Interação Binária Obtidos em WHITSON e BRULE (2000)

Tabela D.2: Parâmetros de interação binária.

Componente	EdE PR			EdE SRK		
	N ₂	CO ₂	H ₂ S	N ₂	CO ₂	H ₂ S
N ₂	-*	-*	-*	-*	-*	-*
CO ₂	0	-*	-*	0	-*	-*
H ₂ S	0,130	0,135	-*	0,120	0,120	-*
CH ₄	0,025	0,105	0,070	0,020	0,120	0,080
C ₂ H ₆	0,010	0,130	0,085	0,060	0,150	0,070
C ₃ H ₈	0,090	0,125	0,080	0,080	0,150	0,070
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,095	0,120	0,075	0,080	0,150	0,060
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,095	0,115	0,075	0,080	0,150	0,060
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,100	0,115	0,070	0,080	0,150	0,060
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,110	0,115	0,070	0,080	0,150	0,060
C ₆ H ₁₄	0,110	0,115	0,055	0,080	0,150	0,050
C ₇₊	0,110	0,115	0,050	0,080	0,150	0,030

* não disponibilizado pelos autores

D.3 Parâmetros de Interação Binária Retirados da Base de Dados do *software* ASPEN HYSYS por FERREIRA (2016)-EoS SRK

Tabela D.3: Parâmetros de interação binária apresentados por FERREIRA (2016) ($10^3 \times k_{ij}$).

Componente	N ₂	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	H ₂ O
N ₂	0	-17,10	158,800	31,199	31,899	88,600	131,500	59,700	93,000	93,598	165,000	-490,70
CO ₂	-17,10	0	115,00	95,600	140,10	136,80	136,80	141,20	129,70	134,70	142,0	39,20
H ₂ S	158,800	115,00	0	88,798	86,199	92,500	56,000	62,600	64,998	70,900	57,000	83,00
CH ₄	31,199	95,600	88,798	0	2,241	6,829	13,113	12,305	17,628	17,925	23,474	500,00
C ₂ H ₆	31,899	140,10	86,199	2,241	0	1,258	4,573	4,096	7,413	7,609	11,414	500,00
C ₃ H ₈	88,600	136,80	92,500	6,829	1,258	0	1,041	0,819	2,583	2,701	5,142	481,90
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	131,500	136,80	56,000	13,113	4,573	1,041	0	0,013	0,346	0,390	1,565	518,00
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	59,700	141,20	62,600	12,305	4,096	0,819	0,013	0	0,495	0,547	1,866	518,00
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	93,000	129,70	64,998	17,628	7,413	2,583	0,346	0,495	0	0,001	0,440	500,00
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	93,598	134,70	70,900	17,925	7,609	2,701	0,390	0,547	0,001	0	0,393	500,00
C ₆ H ₁₄	165,000	142,00	57,000	23,474	11,414	5,142	1,565	1,866	0,440	0,393	0	510,90
H ₂ O	-490,70	39,20	83,00	500,00	500,00	481,90	518,00	518,00	500,00	500,00	510,90	0

D.4 Relações Recomendadas para o Cálculo dos Parâmetros de Interação Binária na Fase Aquosa Apresentadas em WHITSON e BRULE (2000) - EdE PR

Tabela D.4: Cálculo dos parâmetros de interação binária em uma fase aquosa.

i	j=H ₂ O
Hidrocarboneto	$k_{ij,W} = (1 + a_0 c_{SW}^\dagger)A_0 + (1 + a_1 c_{SW})A_1 T_{ri} + (1 + a_2 c_{SW})A_2 T_{ri}^2$ $a_0 = 0,017407, a_1 = 0,033516, a_2 = 0,011478$ $A_0 = 1,112 - 1,7369\omega_i^{-0,1}, A_1 = 1,1001 + 0,83\omega_i$ $A_2 = -0,15742 - 1,0988\omega_i$
N₂	$k_{ij,W} = -1,70235(1 + 0,025587c_{SW}^{0,75} + 0,44338(1 + 0,08126c_{SW}^{0,75})T_{ri}$
CO₂	$k_{ij,W} = -0,31092(1 + 0,15587c_{SW}^{0,75} + 0,2358(1 + 0,17837c_{SW}^{0,98})T_{ri} -$ $21,2566 \exp(-6,7222T_{ri} - c_{SW})$
H₂S	$k_{ij,W} = -0,20441 + 0,23426T_{ri}$

[†] c_{SW} é a molalidade referente à quantidade de sal na água. Caso a salinidade não esteja sendo considerada, fazer $c_{SW} = 0$.

Tabela D.5: Parâmetros de interação binária em uma fase não aquosa.

i	$k_{ij,HC}$, em que j=H ₂ O
CH₄	0,4850
C₂H₆	0,4920
C₃H₈	0,5525
n-C₄H₁₀	0,5091
C₅₊	0,5000
N₂	0,4778
CO₂	0,1896
H₂S	$0,19031 - 0,05965T_{ri}$

Apêndice E

Propriedades dos Componentes
Obtidas no *software* Multiflash[®]
(INFOCHEM/KBC, 2017)

E.1 Propriedades dos Componentes Puros

Tabela E.1: Propriedades dos componentes puros obtidas no *software* Multiflash®

Componente	M [g/mol]	T _c [K]	P _c [Pa]	ω	V _c [m ³ /mol]	Parachor [(dyne/cm) ^{1/4} cm ³ /mol]
N ₂	28,0135	126,192	3395800	0,0372	8,94E-05	60,1
CO ₂	44,0098	304,128	7377300	0,223	9,41E-05	72,2
CH ₄	16,0428	190,564	4599200	0,0104	9,86E-05	72,6
C ₂ H ₆	30,07	305,33	4871800	0,0991	0,00014556	110
C ₃ H ₈	44,0956	369,85	4247660	0,152	0,0002	150,8
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	58,1222	407,85	3640000	0,1844	0,000259067	191,7
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58,1222	425,16	3796000	0,1985	0,000255102	190,3
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	72,1488	460,45	3377000	0,227	0,000306	229,4
C ₆ H ₁₄	86,1754	507,82	3018100	0,2979	0,000369566	271
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	72,1488	469,7	3366500	0,2513	0,000310986	231
C ₇₊	228	732,0743005	1668194	0,673981	0,00090724	575,984
H ₂ O	18,0152	647,3	22120000	0,344	0,0000559478	52,7

E.2 Parâmetros de Interação Binária

Tabela E.2: Parâmetros de interação binária obtidos no *software* Multiflash[®] para EdE de PENG e ROBINSON (1976a)

	CO₂	N₂	CH₄	C₂H₆	C₃H₈	<i>i</i>-C₄H₁₀	<i>n</i>-C₄H₁₀	<i>i</i>-C₅H₁₂	<i>n</i>-C₅H₁₂	C₆H₁₄	C₇₊	H₂O
CO₂	0	-0,017	0,092	0,11337	0,11203	0,11056	0,11075	0,1095	0,10955	0,107948	0,094778	0,13874
N₂	-0,017	0	0,031	0,0578	0,07248	0,0885824	0,0864354	0,10012	0,0995857	0,117182	0,19	0
CH₄	0,092	0,031	0	0,015451	0,020384	0,0247469	0,0247469	0,0286086	0,0286086	0,03203	0,051282	0,5
C₂H₆	0,11337	0,0578	0,0154511	0	0	0,024297	0,024297	0,0281586	0,0281586	0,0315799	0,050832	0,5119
C₃H₈	0,11203	0,07248	0,0203843	0	0	0	0	0,0271865	0,0271865	0,0306075	0,049859	0,51403
<i>i</i>-C₄H₁₀	0,11056	0,088582	0,0247469	0,024297	0	0	0	0	0	0,0278318	0,047084	0,51486
<i>n</i>-C₄H₁₀	0,11075	0,086435	0,0247469	0,024297	0	0	0	0	0	0,0278318	0,047084	0,51515
<i>i</i>-C₅H₁₂	0,1095	0,10012	0,0286086	0,028159	0,027187	0	0	0	0	0	0,03209	0,51565
<i>n</i>-C₅H₁₂	0,10955	0,099586	0,0286086	0,028159	0,027187	0	0	0	0	0	0,03209	0,516
C₆H₁₄	0,107948	0,117182	0,03203	0,03158	0,030608	0,0278318	0,0278318	0	0	0	0	0,516541
C₇₊	0,094778	0,19	0,0512819	0,050832	0,049859	0,0470837	0,0470837	0,0320895	0,0320895	0	0	0,51834
H₂O	0,13874	0	0,5	0,5119	0,51403	0,51486	0,51515	0,51565	0,516	0,516541	0,51834	0

Apêndice F

Parâmetros Usados no Cálculo da Constante de Equilíbrio Vapor/Sólido

202

F.1 Eq. (3.21) de SLOAN e KOH (2008)

Tabela F.1: Parâmetros da Eq. (3.21).

Componente	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
CH ₄	1,63636	0	0	31,6621	-49,3534	$-5,31 \times 10^{-6}$	0	0	0,128525	
C ₂ H ₆	6,41934	0	0	-290,283	2629,10	0	0	$-9,0 \times 10^{-8}$	0,129759	
C ₃ H ₈	-7,8499	0	0	47,056	0	$-1,17 \times 10^{-6}$	$7,145 \times 10^{-4}$	0	0	
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-2,17137	0	0	0	0	0	$1,251 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-8}$	0,166097	
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-37,211	0,86564	0	732,2	0	0	0	$9,37 \times 10^{-6}$	-1,07657	
N ₂	1,78857	0	-0,001356	-6,187	0	0	0	$2,5 \times 10^{-7}$	0	
CO ₂	9,0242	0	0	-207,033	0	$4,66 \times 10^{-5}$	$-6,992 \times 10^{-3}$	$-2,89 \times 10^{-6}$	$-6,223 \times 10^{-3}$	
H ₂ S	-4,7071	0,06192	0	82,627	0	$-7,39 \times 10^{-6}$	0	0	0,240869	
	J	K	L	M	N	O	Q	R	S	Coef. de Correlação
CH ₄	-0,78338	0	0	0	-5,3569	0	$-2,3 \times 10^{-7}$	$-2,0 \times 10^{-8}$	0	0,999
C ₂ H ₆	-1,19703	$-8,46 \times 10^4$	-71,0352	0,596404	-4,7437	$7,82 \times 10^4$	0	0	0	0,998
C ₃ H ₈	$1,669 \times 10^4$	0	0,23319	0	$-4,48 \times 10^4$	$5,5 \times 10^{-6}$	0	0	0	0,998
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-2,75945	0	0	0	0	$-8,84 \times 10^2$	0	$-5,4 \times 10^{-7}$	$-1,0 \times 10^{-8}$	0,999
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0	0	-66,221	0	0	$9,17 \times 10^5$	0	$4,98 \times 10^{-6}$	$-1,26 \times 10^{-6}$	0,996
N ₂	0	0	0	0	0	$5,87 \times 10^5$	0	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	0,999
CO ₂	0	0	0	0,27098	0	0	$8,82 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^{-6}$	0	0,996
H ₂ S	-0,64405	0	0	0	-12,704	0	$-1,3 \times 10^{-6}$	0	0	0,999

Apêndice G

Parâmetros Usados no Cálculo da Constante de Langmuir

G.1 Parâmetros de Kihara da Eq. (3.36) Obtidos por PARRISH e PRAUSNITZ (1972)

Tabela G.1: Parâmetros da Eq. (3.36).

Componente	$2a$ [Å]	σ [Å]	ϵ/k [K]
CH ₄	0,600	3,2398	153,17
C ₂ H ₆	0,800	3,3180	174,97
C ₃ H ₈	1,360	3,3030	200,94
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1,600	3,1244	220,52
N ₂	0,700	3,6142	127,95
CO ₂	0,720	2,9681	169,09
H ₂ S	0,720	3,1558	205,85

G.2 Parâmetros de Kihara da Eq. (3.36) Obtidos por DAUBERT e DANNER (1997)

Tabela G.2: Parâmetros da Eq. (3.36).

Componente	$2a$ [Å]	σ [Å]	ϵ/k [°R]
CH ₄	0,7668	3,1710	278,17
C ₂ H ₆	1,1302	3,2541	318,44
C ₃ H ₈	1,3004	3,3074	376,13
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1,600	3,1244	396,94
N ₂	0,7052	2,8950	244,82
CO ₂	1,3610	2,9718	302,89
H ₂ S	0,720	3,1989	365,40

G.3 Parâmetros de Kihara da Eq. (3.36) Obtidos por NG e ROBINSON (1977)

Tabela G.3: Parâmetros da Eq. (3.36).

Componente	$2a$ [Å]	σ [Å]	ϵ/k [K]
CH ₄	0,600	3,2536	152,68
C ₂ H ₆	0,780	3,3920	174,04
C ₃ H ₈	1,340	3,2296	213,58
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1,580	2,9878	252,54
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,500	3,4862	169,41
N ₂	0,700	3,2067	128,51
CO ₂	1,440	2,9558	169,52
H ₂ S	0,720	3,1666	204,74

G.4 Parâmetros A_{Ki} e B_{Ki} da Eq. (3.41) Obtidos por PARRISH e PRAUSNITZ (1972)

Tabela G.4: Parâmetros da Eq. (3.41).

Componente	Estrutura I				Estrutura II			
	Cavidades Pequenas		Cavidades Grandes		Cavidades Pequenas		Cavidades Grandes	
	$A_{Ki} \times 10^3$ [K]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]	$A_{Ki} \times 10^2$ [K]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]	$A_{Ki} \times 10^3$ [K]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]	$A_{Ki} \times 10^2$ [K]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]
CH₄	3,7237	2,7088	1,8372	2,7379	2,9560	2,6951	7,6068	2,2027
C₂H₆	0	0	0,6906	3,6316	0	0	4,0818	3,0384
C₃H₈	0	0	0	0	0	0	1,2353	4,4061
<i>i</i>-C₄H₁₀	0	0	0	0	0	0	1,5730	4,4530
N₂	3,8087	2,2055	1,8420	2,3013	3,0284	2,1750	7,5149	1,8606
CO₂	1,1978	2,8605	0,8507	3,2779	0,9091	2,6954	4,8262	2,5718
H₂S	3,0343	3,7360	1,6740	3,6109	2,3758	3,7506	7,3631	2,8541

G.5 Parâmetros A_{Ki} e B_{Ki} da Eq. (3.41) Obtidos por MUNCK *et al.* (1988)

Tabela G.5: Parâmetros da Eq. (3.41).

Componente	Estrutura I				Estrutura II			
	Cavidades Pequenas		Cavidades Grandes		Cavidades Pequenas		Cavidades Grandes	
	$A_{Ki} \times 10^3$ [K/atm]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]	$A_{Ki} \times 10^3$ [K/atm]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]	$A_{Ki} \times 10^3$ [K/atm]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]	$A_{Ki} \times 10^3$ [K/atm]	$B_{Ki} \times 10^{-3}$ [K]
CH₄	0,7228	3,187	23,35	2,653	0,2207	3,453	100	1,916
C₂H₆	0	0	3,039	3,861	0	0	240,0	2,967
C₃H₈	0	0	0	0	0	0	5,455	4,638
<i>i</i>-C₄H₁₀	0	0	0	0	0	0	189,3	3,800
<i>n</i>-C₄H₁₀	0	0	0	0	0	0	30,51	3,699
N₂	1,617	2,905	6,078	2,431	0,1742	3,082	18,00	1,728
CO₂	0,2474	3,410	42,46	2,813	0,0845	3,615	851,0	2,025
H₂S	0,0250	4,568	16,34	3,737	0,0298	4,878	87,2	2,633

Apêndice H

Valores de Referência Utilizados nos Cálculos de $\Delta\mu_W$

H.1 Constantes Físicas das Eqs. (3.49) e (3.50) Usadas por MUNCK *et al.* (1988)

Tabela H.1: Parâmetros da Eq. (3.49).

Propriedade	Unidade	Estrutura I	Estrutura II
$\Delta\mu_W^{pL,0}$	J/mol	1.264	883
$\Delta H_W^{pL,0}$	J/mol	-4.858	-5.201
$\Delta H_W^{\alpha,0}$	J/mol	1.151	808
$\Delta V_W^{pL,0}$	cm^3/mol	4,6	5,0
$\Delta V_W^{\alpha,0}$	cm^3/mol	3,0	3,4
ΔC_{pW}^{pL}	$J/mol/K$	-39,16	-39,16

Apêndice I

Equações de MANN (1988) para o Cálculo das Constantes de Equilíbrio Líquido/Vapor Referentes a Estruturas de Hidrato do Tipo II

I.1 Equações e Parâmetros da Abordagem Desenvolvida por MANN (1988), para Estrutura II de Hidratos

Sistemas sem H₂S para Hidratos do tipo II (T < 273,15K):

$$\ln(K_{vs}) = A + \frac{B}{T} + CP + Dd_v^{FH} + ET + \frac{F}{d_v^{FH}} \quad (\text{I.1})$$

em que d_v^{FH} é a densidade da mistura referente apenas aos componentes formadores de hidrato.

Sistemas sem H₂S para Hidratos do tipo II (T > 273,15K) excluindo CO₂:

$$\begin{aligned} \ln(K_{vs}) = & A + Bd_v^{FH} + CT + \frac{D}{P} + \frac{E}{P^2} + F \left(\frac{P}{1.000} \right)^2 + \\ & \frac{G}{d_v^{FH}} + H \left(\frac{P}{1.000} \right)^3 + Id_v^{FH}P + J \ln(P) + \\ & LP + \frac{M}{T} \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

Sistemas sem H_2S para Hidratos do tipo II ($T > 273,15K$) incluindo CO_2 :

$$\ln(K_{vs}) = A + \frac{B}{T} + CP + \frac{D}{P} + \frac{E}{P^2} + F \left(\frac{P}{1.000} \right)^2 + GT + H \ln(P) + I \left(\frac{P}{1.000} \right)^3 \quad (I.3)$$

Sistemas com H_2S para Hidratos do tipo II ($T < 273,15K$):

$$\ln(K_{vs}) = A + \frac{B}{T} + CP + Dd_v^{FH} + ET + Fy_{H_2S}^2 + Gy_{H_2S}^3 + \frac{H}{y_{H_2S}} + \frac{I}{y_{H_2S}^2} + Jy_{H_2S}\gamma_G^{FH} + Ly_{H_2S}P + My_{H_2S} \quad (I.4)$$

em que y_{H_2S} é a fração molar de H_2S na fase vapor.

Sistemas com H_2S para Hidratos do tipo II ($T > 273,15K$):

$$\ln(K_{vs}) = A + \frac{B}{T} + Cy_{H_2S} + Dd_v^{FH} + E \ln(P) + \frac{F}{P} + \frac{G}{P^2} + HT + I \left(\frac{P}{1.000} \right)^2 + J \left(\frac{P}{1.000} \right)^3 + Ly_{H_2S}^2 + My_{H_2S}^3 + \frac{N}{y_{H_2S}} + \frac{O}{y_{H_2S}^2} + Qy_{H_2S}P + Ry_{H_2S}d_v^{FH} + Sy_{H_2S}P \quad (I.5)$$

Tabela I.1: Parâmetros da Eq. (I.1).

Componente	A	B	C	D	E	F
CH₄	3.300,3	$-2,22 \times 10^{-3}$	-2,6677	0,02057	-0,3154	-14,011
C₂H₆	-28.667	$-1,36 \times 10^{-2}$	1,1543	-0,09011	-0,4052	104,745
C₃H₈	-30.588	$-1,32 \times 10^{-2}$	1,1961	-0,09052	-0,4109	105,7
<i>i</i>-C₄H₁₀	-32.895	$-1,29 \times 10^{-2}$	1,4016	-0,09955	-0,3956	113,76
<i>n</i>-C₄H₁₀	-31.089	$-1,28 \times 10^{-2}$	1,2741	-0,099	-0,4578	112,801
N₂	6.684,3	$-1,91 \times 10^{-3}$	-2,7436	0,02973	-0,2943	-24,033
CO₂	-7472	$-4,25 \times 10^{-3}$	-2,2995	-0,02308	-0,5126	30,294

Tabela I.2: Parâmetros da Eq. (I.2).

Componente	A	B	C	D	E	F
CH ₄	-3,8862	-2,6891	0,016296	1,098	555,2	-0,01637
C ₂ H ₆	-48,4314	0,4489	0,116384	155,330	-9851,5	0,18459
C ₃ H ₈	-46,0752	0,4199	0,120725	-135,638	0	-0,30192
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-54,626	0,1238	0,115242	338,110	-18643	0,24466
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-48,23	0,0354	0,107702	351,280	-19.245	0,25439
N ₂	9,5205	-2,2112	0	-11,860	1.765,3	-0,02781
	G	H	I	J	L	M
CH ₄	$-2,60 \times 10^{-1}$	0,00089	$1,3690 \times 10^{-4}$	-0,337306	0	0
C ₂ H ₆	-1,32568	-0,03029	$-2,6146 \times 10^{-4}$	-1,48522	0	0
C ₃ H ₈	-1,4989	0,01152	$3,7850 \times 10^{-5}$	-2,70863	0,0020863	0
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-1,889	-0,05132	$2,2811 \times 10^{-4}$	-0,87306	0	0
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-1,9692	-0,05415	$3,1053 \times 10^{-4}$	-0,82554	0	0
N ₂	0,08466	0,00759	$-2,4974 \times 10^{-4}$	-0,29777	0	-2.494,9

Tabela I.3: Parâmetros da Eq. (I.3).

Variável	γ_G^{FH}		
	0,6	0,7	0,8
A	21,3883	9,9559	-9,361
B	$-1,08 \times 10^4$	0	0
C	$-1,35 \times 10^{-4}$	0	0
D	$4,44 \times 10^2$	81,805	$1,40 \times 10^2$
E	$-3,36 \times 10^4$	$-3,47 \times 10^3$	$-5,83 \times 10^3$
F	0,013	0,058514	0,05434
G	0	0,0232328	0,019155
H	0	-0,20857	-0,00345
I	0	-0,0110174	-0,011667

Tabela I.4: Parâmetros da Eq. (I.4).

Componente	A	B	C	D	E	F
CH ₄	7,996	-2005	0,0021282	-0.4281	-0.004387	101,5
C ₂ H ₆	20,62	-10098	-0,0152816	1,8777	0,00132	-1131,7
C ₃ H ₈	21,29	-11957	-0,0149128	1,9322	0,0012	-1106
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	39,89	-16542	-0,0142668	1,7369	-0,01792	1268,3
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	42,94	-15920	-0,0146068	1,9584	-0,02265	-1487,1
CO ₂	69,723	-17706	-0,0048472	1,3265	-0,06597	-1100,6
N ₂	3,507	233,3	-0,0016459	-1,15442	-0,001998	850,2
H ₂ S	9,425	-3806,2	-0,0009575	-1,41287	-0,007137	302,41
	G	H	I	J	L	M
CH ₄	-4177	$-7,51 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-6}$	29,383	-0,01413	0
C ₂ H ₆	17110	$3,83 \times 10^{-3}$	$-8,07 \times 10^{-6}$	-5,26	0,05057	0
C ₃ H ₈	16705	$3,80 \times 10^{-3}$	$-8,04 \times 10^{-6}$	-5,39	0,04594	0
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-15394	0	0	0	0	-58,996
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	23843	$3,58 \times 10^{-3}$	$7,14 \times 10^{-6}$	0	0,0713	0
CO ₂	30161	$-2,78 \times 10^{-3}$	$4,80 \times 10^{-6}$	0	-0,0484	0
N ₂	-14145	$-1,66 \times 10^{-2}$	$2,89 \times 10^{-6}$	0	-0,00818	0
H ₂ S	-6280	$-1,45 \times 10^{-3}$	$2,81 \times 10^{-6}$	19,911	-0,01303	0

Tabela I.5: Parâmetros da Eq. (I.5).

Componente	A	B	C	D	E	F
CH ₄	22,211	-7.356,5	10,2471	-0,97847	-0,21826	45,301
C ₂ H ₆	-59,155	1307	-21.646	2,30741	-1,67484	173,97
C ₃ H ₈	-78,909	4.727	-19,501	2,72931	-1,42448	252,43
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-127,67	16.795	0	3,9417	-1,13015	352,97
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-140,05	21.513	-9,433	4,043	-1,0488	348,91
CO ₂	-3,978	-2571	9,322	-0,9707	-0,64167	40,464
N ₂	45,129	-11.654	15,211	-1,4313	-0,19267	7,99
H ₂ S	34,346	-11010,1	14,6441	-0,78291	-0,01803	64,734
	G	H	I	J	L	M
CH ₄	-1255,9	-0,01066	0,031552	-0,0001318	-59,589	130,86
C ₂ H ₆	-8.926,5	0,12746	0,158916	-0,035831	130,248	-285,65
C ₃ H ₈	-12.792,4	0,14336	0,20902	-0,050435	125,49	-276,61
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-16.456	0,18546	0,25326	-0,061515	93,8	91,8
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-17.587	0,19615	0,2749	-0,065701	242,7	-743,2
CO ₂	-1.861,8	0,02775	0,029384	-0,0078205	-156,77	739,4
N ₂	919,7	-0,03632	0,003146	0,009555	-112,1	375,8
H ₂ S	-2.478,2	-0,02981	0,097502	-0,0173543	-76,232	168,1

Apêndice J

Parâmetros da Lei de Henry

J.1 Parâmetros da Eq. (3.66) para Cálculo da Constante de Henry Obtidos em KLAUDA e SANDLER (2000)

Tabela J.1: Coeficientes usados no cálculo da constante de Henry para os componentes na água na Eq. (3.65) ($\mathcal{H}_{K,W}$ em Pa e T em K)

Componente	A	B	C	D
CH₄	-183,7860	9.112,582	25,0405	$-1,15 \times 10^{-4}$
C₂H₆	-268,4410	-13.369,400	37,5561	-0,00230
C₃H₈	-316,4900	15.922,700	44,3285	0
<i>i</i>-C₄H₁₀	96,1158	-2.472,570	-17,3680	0
N₂	-164,9970	8.433,619	21,5601	0,00844
CO₂	-159,8680	8.742,426	21,6712	-0,0010
H₂S	-149,5510	8.227,328	20,2327	0,00129

Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems”, *AIChE Journal*, v. 21, pp. 116–128.
- AHMED, T., 2001, *Reservoir Engineering Handbook*. Gulf Professional Publishing.
- AJA, O. C., RAMASAMY, M., 2016, “Thermal Management of Flow Assurance Challenges in Offshore Fields-A Review”, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 11, pp. 6415–6422.
- ANDERSON, F. E., PRAUSNITZ, J. M., 1986, *AIChE Journal*, v. 32, pp. 1321–1333.
- ANDRADE, M. H. C., 1991, *Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor de Misturas Ternárias: Algoritmo de Cálculo e Aspectos Termodinâmicos*. Tese de Doutorado, UNICAMP.
- ANSARI, A., ANS C. SARICA, N. S., SHOHAM, O., et al., 1994, “A Comprehensive Mechanistic Model for Upward Two-Phase Flow in Wellbores”, *SPE Production & Facilities*, v. 9, pp. 143–151.
- ANTUNES, C. M. M. O., KAKITANI, C., NETO, M. A. M., et al., 2018, “An Examination of the Prediction of Hydrate Formation Conditions in the Presence of Thermodynamic Inhibitors”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 35.
- ATKINS, P., 2010, *The Laws of Thermodynamics*. Oxford University Press.
- BAI, Y., BAI, Q., 2005, *Subsea Pipelines and Risers*. Elsevier.
- BAKKER, J. R., 1998, “Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change”. v. 137, cap. Improvements in Clathrate Modelling II: the H₂O-CO₂-CH₄-N₂-C₂H₆ Fluid System, pp. 75–105, London, Geological Society Special Publications.

- BEGGS, H. D., BRILL, J. P., 1973, “A Study of Two Phase Flow in Inclined Pipes”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 255, pp. 607–617.
- BEN-ISRAEL, A., 1966, “A Newton-Raphson Method for the Solution of Systems of Equations”, *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, v. 154.
- BENDIKSEN, K. H., MALNES, D., MOE, R., et al., 1991, “The Dynamic Two-Fluid Model OLGA: Theory and Application”, *SPE Production Engineering*, v. 6, pp. 171–180.
- BHAGWAT, S. M., GHAJAR, A. J., 2014, “A flow pattern independent drift flux model based void fraction correlation for a wide range of gas-liquid two phase flow.” *International Journal of Multiphase Flow*, (Fev), pp. p.186–205.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., 2002, *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, Inc.
- BISHNOI, P., DHOLABHAI, P. D., 1999, “Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 158, pp. 821–827.
- BOXALL, J., DAVIES, S., KOH, C., et al., 2009, “Predicting When and Where Hydrate Plugs Form in Oil-Dominated Flowlines”. In: *Offshore Technology Conference*, Texas, USA, maio.
- BRILL, J. P., MUKHERJEE, H., 1999, *Multiphase Flow in Wells*, v. 1. Richardson, Texas, SPE Inc.
- BROWN, K. E., 1984, *The Technology of Artificial Lift Methods.*, v. v. 4. PennWell Publishing Co.
- CALSEP, 2017. “PVTsim Technical Overview”. Disponível em: <http://www.calsep.com/uploads/Modules/Footerbrochure/pvtsim_technical_overview_2017-web.pdf>.
- CAMARGO, R., PALERMO, T., 2002, “Rheological Properties of Hydrate Suspensions in an Asphaltenic Crude Oil”. In: *Proceedings of the 4th International Conference of Gas Hydrates*, pp. 880–885, Yokohama, Japan.
- CANDIA, O. C., CENTENO, O. C. B., PAREDES, G. E., 2011, “Two-fluid model for transient analysis of slug flow in oil wells”, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 32.

- CARROLL, J., 2009, *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. Gulf Professional Publishing - Elsevier.
- CARROLL, J. J., MATHER, A. E., 1992, "The System Carbon Dioxide Water and The Krichevsky-Kasarnovsky Equation", *Journal of Solution Chemistry*, v. 21, pp. 607–621.
- CARSON, D. B., KATZ, D. L., 1942, "Natural Gas Hydrates", *Trans. A.I.M.E.*, v. 146, pp. 150–158.
- CHAXTON, K. T., COLLIER, J. G., WARD, J. A., 1972, *H.T.F.S. correlations for two-phase pressure drop and void fraction in tubes*. Atomic Energy Research Establishment Report AERE-R1972.
- CHEN, G. J., GUO, T. M., 1996, "Thermodynamic Modeling of Hydrate Formation Based on New Concepts", *Fluid Phase Equilibria*, v. 122, pp. 43–65.
- CHEN, G. J., GUO, T. M., 1998, "A New Approach to Gas Hydrate Modelling", *Chemical Engineering Journal*, v. 71, pp. 145–151.
- CHEN, J., SUN, C., LIU, B., et al., 2012, "Metastable Boundary Conditions of Water-in-Oil Emulsions in the Hydrate Formation Region", *Aiche Journal*, v. 58, n. 7, pp. 2216–2225.
- CHEN, N. H., 1979, "An Explicit Equation for Friction Factor in Pipe." *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. v.18 (fev), pp. p.296–297.
- CLAUSSEN, W. F., 1951a, "Suggested Structures of Water in Inert Gas Hydrates", *Journal of Chemical Physics*, v. 19, pp. 259–260.
- CLAUSSEN, W. F., 1951b, "A Second Water Structure for Inert Gas Hydrates", *Journal of Chemical Physics*, v. 19, pp. 1425–1426.
- COATS, K. H., THOMAS, L. K., PIERSON, R. G., 1998, "Compositional and Black Oil Reservoir Simulation", *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 1.
- DALMAZZONE, D., KHARRAT, M., LACHET, V., et al., 2002, "DSC and PVT Measurements: Methane and Trichlorofluoromethane Hydrate Dissociation Equilibria", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 70, pp. 493–505.
- DAUBERT, T. E., DANNER, R. P., 1997, *API Technical Data Book - Petroleum Refining*. American Petroleum Institute.

- DEATON, W., FROST, E., 1946, *Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural Gas Pipe Lines*. Relatório técnico, United States Department of the Interior Bureau of Mines Monograph 8.
- DELHAYE, J. M., 1974, “Jump Conditions and Entropy Sources in Two-Phase Systemas. Local Instant Formulation”, *Ind. J. Multiphase Flow*, v. 1, pp. 395–409.
- DER WAALS, J. H. V., PLATTEEUW, J. C., 1959, “Clathrate Solutions”, *Adv. Chem. Phys.*, v. 2, pp. 1–57.
- DREW, D. A., PASSMAN, S. L., 1999, *Theory of Multicomponent Fluids*. Springer.
- DUNS, H., ROS, N., 1963, “Vertical Flow of Gas and Liquid Mixtures in Wells”. pp. 451–465. World Petroleum Congress.
- DUUS, A. C., 2013, *Simple Well-Model Based on Basic Principles*. Tese de Mestrado, NTNU.
- ELGIBALY, A. A., ELKAMEL, A. M., 1998, “A New Correlation for Predicting Hydrate Formation Conditions for Various Gas Mixtures and Inhibitors”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 152 (maio), pp. 23–42.
- ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D., et al., 1987a, “Kinetics of Gas Hydrate Formation from Mixtures of Methane and Ethane”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 11, pp. 2659–2666.
- ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D., et al., 1987b, “Kinetics of Formation of Methane and Ethane Gas Hydrates”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 11 (mar.), pp. 2647–2658.
- ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., BISHNOI, P. R., 1990, “Formation and Decomposition of Gas Hydrates of Natural Gas Components”, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, v. 8 (jun.), pp. 89–101.
- ERICKSON, D. D., 1983, *Development of a Natural Gas Hydrate Prediction Computer Program*. Tese de Mestrado, Colorado School Of Mines.
- ESLAMIMANESH, A., MOHAMMADIA, A. H., RICHON, D., 2011, “An improved Clapeyron model for predicting liquid water hydrate liquid hydrate former phase equilibria”, *Chemical Engineering Science*, v. 66, pp. 1759–1764.

- ESSS, 2019, “ALFA SIM: Artificial Lift and Flow Assurance Simulator”. In: *ESSS*, Florianopolis, Santa Catarina.
- FAGHRI, A., ZHANG, Y., 2006, *Transport Phenomena in Multiphase Flow Systems*. Elsevier.
- FERREIRA, P. C. N., 2016, *Avaliação de Desempenho de Modelos Termodinâmicos Para Sistemas a Altas Pressões Contendo CO₂*. Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ.
- FOX, R. W., MCDONALD’S, A. T., PRITCHARD, P. J., 2011, *Introduction to Fluid Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc.
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures”, *AIChE Journal*, v. 21, pp. 1086–1099.
- GAJDA, M., 2014, *Comparison of Black Oil Tables and EOS Fluid Characterization in Reservoir Simulation*. Tese de Mestrado, University of Miskolc.
- GILAT, A., SUBRAMANIAM, V., 2014, *Numerical Methods for Engineers and Scientists*. 3 ed. Hoboken, John Wiley & Sons.
- GÓES, M. R. R. T., GUEDES, T. A. L., TEIXEIRA, R. G. D., et al., 2023, “Multiphase flow simulation on offshore pipelines: An accurate and fast algorithm applied to real-field data.” *Chemical Engineering Science*, (mar).
- GRANADOS, A., 1995, “Reynolds Transport Theorems and Conservation Principles as a Special Application of Leibniz Rule”. In: *The Third Caribbean Congress on Fluid Dynamics*, Venezuela.
- GUEDES, T. A. L., SECCHI, A. R., MELO, P. A., et al., 2020, “Pipeline design with flow assurance constraints in offshore production lines.” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, (July), pp. p.555–568.
- GUO, B., SONG, S., GHALAMBOR, A., et al., 2014, *Offshore Pipelines: Design, Installation and Maintenance*. Gulf Professional Publishing - Elsevier.
- GUO, Y., SUN, B., ZHAO, K., et al., 2016, “A Prediction Method of Natural Gas Hydrate Formation in Deepwater Gas Well and Its Application”, *Petroleum*, v. 2, pp. 296–300.

- GUPTA, A. K., BISHNOI, P. R., KALOGERAKIS, N., 1991, “A Method for Simultaneous Phase Equilibria and Stability Calculations for Multiphase Reacting and Non-Reacting Systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 63, pp. 65–89.
- HAGEDORN, A. R., BROWN, K., 1965, “Experimental Study of Pressure Gradients Occurring During Continuous Two-Phase Flow in Small-Diameter Vertical Conduits”, *Journal of Petroleum Technology*, (April), pp. p.475–484.
- HAMMERSCHMIDT, E. G., 1934, “Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 26, pp. 851–855.
- HASAN, A. R., KABIR, C. S., 1988a, “A Study of Multiphase Flow Behavior in Vertical Wells”, *SPE Production Engineering*, v. 3, pp. 263–272.
- HASAN, A. R., KABIR, C. S., 1988b, “Predicting Multiphase Flow Behavior in a Deviated Well”, *SPE Production Engineering*, v. 3, pp. 474–482.
- HASAN, A. R., KABIR, C. S., 1990, “Performance of a Two-Phase Gas/Liquid Flow Model in Vertical Wells”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 4, pp. 273–289.
- HAUKE, G., 2008, *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena*. Springer.
- HOLDER, G. D., CORBIN, G., PAPADOPOULOS, K. D., 1980, “Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon and Krypton”, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, v. 19, pp. 282–286.
- INFOCHEM/KBC, 2017, *Multiflash User Guide for Models and Physical Properties*. Infochem/KBC Advanced Technologies ltd.
- IRGENS, F., 2008, *Continuum Mechanics*. Springer.
- ISHII, M., HIBIKI, T., 2011, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. 2 ed. New York, Springer.
- ISL, 2001, *RELAP5/MOD3.3 Code Manual. Volume I: Code Structure, System Models, and Solution Methods*. Information Systems Laboratories, Inc.
- JAHANSHAHI, E., 2013, *Control Solutions for Multiphase Flow: Linear and nonlinear approaches to anti-slug control*. Tese de Doutorado, NTNU.

- JEFFREY, G. A., 1984, "Hydrate Inclusion Compounds". In: Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. (Eds.), *Inclusion Compounds*, v. 1, Academic Press, cap. 5, pp. 135–190, London.
- JHAVERI, J., ROBINSON, D., 1965, "Hydrates in the methane-nitrogen system", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 43, pp. 75–78.
- KATZ, D. L., 1945, "Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases", *Trans. A.I.M.E.*, v. 160, pp. 140–149.
- KINNARI, K., HUNDSEID, J., LI, X., et al., 2015, "Hydrate Management in Practice", *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 60, pp. 437–446.
- KLAUDA, J. B., SANDLER, S. I., 2000, "A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, pp. 3377–3386.
- KLAUDA, J. B., SANDLER, S. I., 2003, "Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates", *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 27–41.
- KLEINSTREUER, C., 2003, *Two-Phase Flow: Theory and Applications*. Taylor & Francis.
- KONTOGEORGIS, G. M., FOLAS, G. K., 2010, *Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixture Rules to Association Theories*, v. 1. John Wiley & Sons Ltd.
- KONTOGEORGIS, G. M., VOUSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V., et al., 1996, "An Equation of State for Associating Fluids", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35.
- KONTOGEORGIS, G. M., YAKOUMIS, I. V., MEIJER, H., et al., 1999, "Multicomponent Phase Equilibrium Calculations for Water-Methanol-Alkanes Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 158–160.
- KRICHEVSKY, I. R., KASARNOVSKY, J. S., 1935, "Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures", *Journal of The American Chemical Society*, v. 57, pp. 2168–2171.
- LAHEY, R. T., 1978, "A Mechanistic Subcooled Boiling Model". In: *Proceedings of the 6th International Heat Transfer Conference*, pp. 293–297, Toronto, Canada, aug.

- LASATER, J. A., 1958, “Bubble Point Pressure Correlation”, *Trans. A.I.M.E.*, v. 213.
- LENNARD-JONES, J. E., 1931, “Cohesion”, *Proceedings of the Physical Society*, v. 43, pp. 461–482.
- LENNARD-JONES, J. E., DEVONSHIRE, A. F., 1937, “Critical Phenomena in Gases I”, *Proceedings of The Royal Society of London*, v. 163, pp. 53–70.
- LENNARD-JONES, J. E., DEVONSHIRE, A. F., 1938, “Critical Phenomena in Gases II: Vapour pressures and boiling points”, *Proceedings of The Royal Society of London*, v. 165, pp. 1–11.
- LINDELOFF, N., MICHELSEN, M., 2003, “Phase Envelope Calculations for Hydrocarbon-Water Mixtures”, *SPE Journal*, v. 8, pp. 298–303.
- LOCKHART, R. W., MARTINELLI, R. C., 1949, “Proposed Correlation of Data for Isothermal Two-Phase, Two-Component Flow in Pipes.” *Chemical Engineering Progress*, v. v.45, pp. p.39–48.
- MAKOGON, Y. F., 1997, *Hydrates of Hydrocarbon*. PennWell Publishing Company.
- MANN, S. L., 1988, *Vapor-Solid Equilibrium Ratios for Structure II Natural Gas Hydrates*. Tese de Mestrado, Colorado School Of Mines.
- MANNING, F. S., THOMPSON, R. E., 1991, *Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas*, v. 1. PennWell Books.
- MATHIAS, P. M., 2016, “The Gibbs Helmholtz Equation in Chemical Process Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 55 (jan.), pp. 1076–1087.
- MATTHEWS, P. N., NOTZ, P. K., WIDENER, M. W., et al., 2000, “Flow Loop Experiments Determine Hydrate Plugging Tendencies in the Field”, *Annals of The New York Academy of Sciences*, v. 912, pp. 1061–1072.
- MCKOY, V., SINANOGLU, O., 1963, “Theory of dissociation pressure of some gas hydrates”, *J. Chem. Phys.*, v. 38, pp. 2946–2956.
- MELCHUNA, A., CAMEIRÃO, A., OUABBAS, Y., et al., 2014, “Transport of hydrate slurry at high water cut”. In: *The 8th International Conference on Gas Hydrates*, China.
- MEREY, S., SINAYUC, C., 2016, “New Software the Predicts Hydrate Properties and Its Use in Gas Hydrate Studies”, *Journal of Chemical and Engineering data*, v. 61, pp. 1930–1951.

- MESBAH, M., JAMIALAHMADI, M., HELALIZADEH, A., 2012, “Black Oil and Compositional Reservoir Simulation for Increasing the Recovery Performance of an Iranian Fractured Carbonate Reservoir”, *Journal of Petroleum Science and Technology*, v. 30.
- MULLIN, J. M., 1993, *Cristallization*. Butterworth-Heinmann.
- MUNCK, J., SKJOLD-JORGENSEN, S., RASMUSSEN, P., 1988, “Computations of the Formation of Gas Hydrates”, *Chem. Eng. Sci.*, v. 43, pp. 2661–2672.
- MUSSUMECI, A., 1990, “Computational in Gas Hydrate Formation”. In: *SPE Latin American Petroleum Engineering Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, out.
- NEELY, A. B., 1967, *Use of IPR Curves*. Shell Oilsto Co.
- NELSON, P. A., 1987, “Rapid Phase Determination in Multiple-Phase Flash Calculations”, *Computational Chemical Engineering*, v. 11.
- NEMOTO, R. H., BALINO, J. L., 2010, “A Case Study in Flow Assurance of a Pipeline-Riser System Using OLGA”. In: *Proceedings of ENCIT: 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, Minas Gerais, Brazil, dez.
- NETO, S. J. A., 2013, “Fundamentos de Engenharia de Elevação de Petróleo.” VIII Semana de Petróleo e Gás - SPE/UFRJ.
- NG, H., ROBINSON, D., 1976, “The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water Systems”, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 15, pp. 293–298.
- NG, H., ROBINSON, D., 1977, “The Prediction of Hydrate Formation in Condensed Systems”, *AIChE Journal*, v. 23, n. 4, pp. 477–482.
- NOAKER, L. J., KATZ, D. L., 1954, “Gas hydrates of hydrogen sulfide-methane mixtures”, *Trans. A.I.M.E.*, v. 201, pp. 237–239.
- PALERMO, T., MUSSUMECI, A., LEPORCHER, E., 2004, “Could Hydrate Plugging Be Avoided Because of Surfactant Properties of the Crude and Appropriate Flow Conditions?” In: *Offshore Technology Conference*, Houson, Texas, USA, maio.
- PARRISH, W. R., PRAUSNITZ, J. M., 1972, “Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, v. 11, pp. 26–35.

- PEDERSEN, K., FREDENSLUND, A., THOMASSEN, P., 1989, *Properties of Oils and Natural Gases*. Gulf Publishing Company.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976a, “A New Two-Constant Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 15, pp. 59–64.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1976b, “Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Systems Containing Water”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 54, pp. 595–599.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., 1980, “Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications”. v. 133, cap. Two and Three Phase Equilibrium Calculations for Coal Gasification and Related Processes, pp. 393–414, Washington, DC, ACS Symposium Series.
- POETTMAN, F. H., 1984, “Here’s butane hydrate equilibria”, *Hydrocarbon Process*, v. 63, n. 6, pp. 111.
- RACHFORD, H. H., RICE, J. D., 1952, “Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 4.
- REDLICH, O., KWONG, J., 1949, “On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions”, *Chemical Reviews*, v. 44, pp. 233–244.
- RENON, H., PRAUSNITZ, J. M., 1968, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures”, *AIChE Journal*, v. 14, pp. 135–144.
- RIAZI, M. R., 2005, *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM.
- RIPMEESTER, J. A., TSE, J. S., RATCLIFFE, C. I., et al., 1987, “A New Clathrate Hydrate Structure”, *Nature*, v. 325, pp. 135–136.
- ROSSI, L. F. S., 1990, *Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- SANDLER, B., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P., 1986, “Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, pp. 1171–1183.
- SANDLER, S. I., 2017, *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, In.

- SCHIETZ, M., 2009, *Optimization of Well Start-Up*. Tese de Mestrado, University of Leoben, Dept. of Petroleum Production and Processing.
- SCHLUMBERGER, 2017a. “OLGA Dynamic Multiphase Flow Simulator”. a. Disponível em: <<https://www.software.slb.com/products/olga>>.
- SCHLUMBERGER, 2017b, *OLGA User Manual*. Schlumberger, b.
- SCHRAMM, L. L., 2005, *Emulsions, Suspensions and Foams: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH.
- SECCHI, A. R., 2012. “Differential-Algebraic System Solver in C”. Disponível em: <<http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/>>.
- SECCHI, A. R., 2019. “Métodos Numéricos em Engenharia Química: Soluções de Equações de uma Variável”. <http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/EQE358/>.
- SEGTOVICH, I. S. V., 2014, *Cálculo de Flash Multifásico com Análise de Estabilidade Simultânea Incluindo Hidratos*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SEGTOVICH, I. S. V., BARRETO, A. G., TAVARES, F. W., 2016, “Simultaneous multiphase flash and stability analysis calculations including hydrates”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 413, pp. 196–208.
- SHI, H., HOLMES, J. A., DURLOFSKY, L. J., et al., 2003, “Drift-Flux Modeling of Multiphase Flow in Wellbores”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Denver, Colorado, out.
- SLOAN, D., KOH, C., SUM, A. K., 2011, *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier.
- SLOAN, E. D., 1990, *Clathrate Hydrates of Natural Gas*. Marcel Dekker Incorporated.
- SLOAN, E. D., 1998, “Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change”, *Geological Society, London, Special Publications*, v. 137, pp. 31–50.
- SLOAN, E. D., KOH, C. A., 2008, *Clathrate Hydrates of Natural Gas*. Taylor and Francis Group.
- SMITH, J., NESS, H. C. V., ABBOT, M., 2005, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill Book Co. In.

- SOAVE, G., 1972, “Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1197–1203.
- STACKELBERG, M. V., 1949, “Feste Gashydrate”, *Naturwiss*, v. 36, pp. 327–333.
- STACKELBERG, M. V., MULLER, H. R., 1951, “On The Structures of Gas Hydrates”, *Journal of Chemical Physics*, v. 19, pp. 1319–1320.
- STANDING, M., 1981, *Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems*. SPE.
- STRYJEK, R., VERA, J. H., 1986, “PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixture”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 64.
- SUM, A. K., 2013, “Prevention, Management, and Remediation Approaches for Gas Hydrates in the Flow Assurance of Oil/Gas Flowlines”. In: *Offshore Technology Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, out.
- SUM, A. K., KOH, C. A., SLOAN, E. D., 2009, “Clathrate Hydrates: From Laboratory Science To Engineering Practice”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 7457–7465.
- SUN, C. Y., CHEN, G. J., 2005, “Modelling The Hydrate Formation Condition for Sour Gas and Mixtures”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 4879–4885.
- TEIXEIRA, R. G. D., SECCHI, A. R., BISCAIA., E. C., 2015, “Differential-Algebraic Approach to Solve Steady-State Two-Phase Flow Drift-Flux Model with Phase Change.” In: *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, p. 6, Copenhagen, Denmark, maio.
- TEIXEIRA, R. G. D., SECCHI, A. R., BISCAIA., E. C., 2017, “Differential-Algebraic numerical approach to the one-dimensional Drift-Flux Model applied to a multicomponent hydrocarbon two-phase flow.” *Computers and Chemical Engineering*, v. v.101 (fev), pp. p.125–137.
- TSE, J. S., DAVIDSON, D. W., 1982, “Intermolecular Potentials in Gas Hydrates”. In: *Proceedings of the 4th Canadian Permafrost Conference*, pp. 329–334, Calgary, Canada.
- TURNER, D., BOXALL, J., YANG, S., et al., 2005, “Development of a Hydrate Kinetic Model and Its Incorporation into the OLGA2000 Transient

- Multiphase Flow Simulator”. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, jun.
- UNRUH, C. H., KATZ, D. L., “Here’s butane hydrate equilibria”, *Trans. A.I.M.E.*, volume = 186, pages = 83-86, year = 1949,.
- VAN DER WAALS, J. D., 1873, *On The Continuity of Liquid and Gaseous State*. Tese de Doutorado, Universiteit Leiden.
- VIDAL, J., 2003, *Thermodynamics: Applications in Chemical Engineering and The Petroleum Industry*, v. 1. Paris, France, Editions Technip.
- VOGEL, J. C., 1968, “Inflow Performance Relationships for Solution-Gas Drive Wells.” *Journal of Petroleum Technology*, (Janeiro), pp. p.83–92.
- VYSNIAUSKAS, A., BISHNOI, P. R., 1983, “A Kinetic Study of Methane Hydrate Formation”, *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 7, pp. 1061–1072.
- WANG, X., QU, Q., JAVORA, P. H., et al., 2009, “New Trend in Oilfield Flow-Assurance Management: A Review of Thermal Insulating Fluids”, *SPE Production & Operations*, v. 24, pp. 35–42.
- WHITSON, C. H., BRULE, M. R., 2000, *Phase Behavior.*, v. 20. Society of Petroleum Engineers Inc.
- WILCOX, W. I., CARSON, D. B., KATZ, D. L., 1941, “Natural Gas Hydrates”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 33, n. 5, pp. 662–665.
- WILSON, G., 1968, “A modified Redlich-Kwong Equation of State, Aplicaton to General Physical Data Calculations”. In: *Annual AIChE National Meeting*, p. 15C, Cleveland, Ohio, may.
- WILSON, G. M., 1964, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”, *Journal of American Chemical Society*, v. 86, pp. 127–130.
- WONG, D. S. H., SANDLER, S. I., 1992, “A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State”, *AIChE Journal*, v. 38.
- WU, B. J., ROBINSON, D. B., NG, H. J., 1976, “Three- and four-phase hydrate forming conditions in methane + isobutane + water”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 8, n. 5, pp. 461–469.
- YOON, J., YAMAMOTO, Y., KOMAI, T., et al., 1991, “PSRK method for gas hydrate equilibria: I. Simple and mixed hydrates”, *Society of Petroleum Engineers*, v. 6, pp. 171–180.

- ZAGHLOUL, J., ADEWUMI, M., ITYOKUMBUL, M. T., 2008, “Hydrodynamic Modeling of Three-Phase Flow in Production and Gathering Pipelines”, *Journal of Energy Resources Technology*, v. 130.
- ZERPA, L. E., SLOAN, E. D., SUM, A. K., et al., 2012, “Overview of CSMHyK: A Transient Hydrate Formation Model”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pp. 122–129.