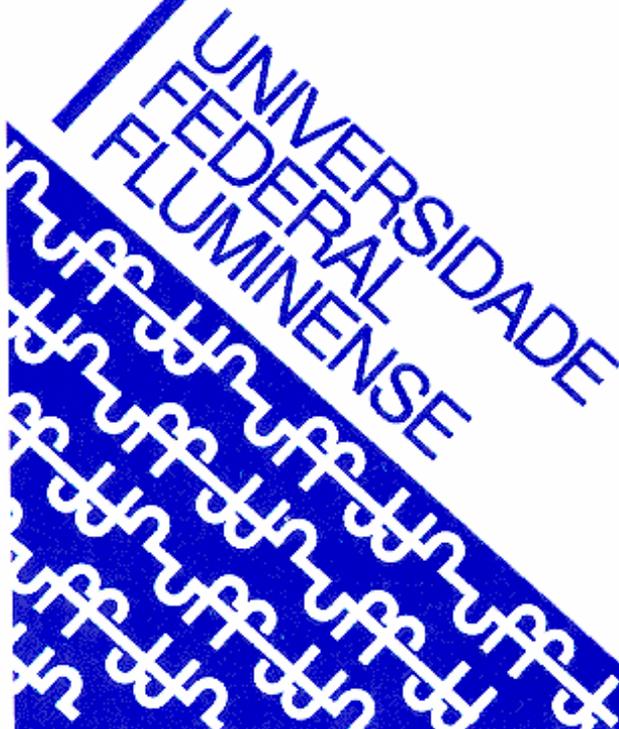




UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

“ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS”



ALUNA: Mabelle Biancardi Oliveira de
Medeiros
ORIENTADOR: José Adilson de Castro

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros

“ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS”.

Proposta de tese apresentada ao curso de Doutorado em Metalurgia da Universidade Federal Fluminense, como requisito complementar para obtenção do título de doutor em Engenharia Metalúrgica.

Orientador:

Prof. – Ph.D. José Adilson de Castro - UFF

Volta Redonda

2009

Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros

“ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS”.

Aprovada em de novembro de 2009

Banca Examinadora:

Prof. Ph.D. José Adilson de Castro - UFF
EEIMVR- UFF- Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. - Ing. Alexandre José da Silva
EEIMVR-UFF - Universidade Federal Fluminense

Prof. D. Sc. Ivaldo Leão Ferreira
EEIMVR-UFF - Universidade Federal Fluminense

Prof. Ph.D. Renato Machado Cotta
COPPE-UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. D. Sc. Carlos Roberto Xavier
Petrobrás/UniFOA

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 3 |
| 2.1 OBJETIVOS GERAIS | 3 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 3 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 HIDRATOS | 4 |
| 3.2 ESTUDOS EXPERIMENTAIS E MODELOS CINÉTICOS DE PREVISÃO DE CRESCIMENTO DOS HIDRATOS | 6 |
| 3.3 TERMODINÂMICA DOS HIDRATOS | 13 |
| 3.4 ESCOAMENTOS EM SISTEMAS MULTIFÁSICOS | 16 |
| 4 METODOLOGIA | 22 |
| 4.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 22 |
| 4.1.1 Preparação de soluções para uso em reator de alta pressão | 22 |
| 4.1.2 Preparação de emulsões | 24 |
| 4.2 MÉTODO NÚMÉRICO | 26 |
| 4.2.1 Método termodinâmico | 26 |
| 4.2.2 Modelo do campo de fase | 35 |
| 4.2.2.1 Campo de fase 2D | 37 |
| 4.2.2.2 Campo de fase 3D | 43 |
| 4.2.2.3 escoamento | 44 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 47 |
| 5.1.1 Formação de hidrato em reator de alta pressão | 47 |
| 5.1.2 Características reológicas das suspensões de hidrato | 53 |
| 5.2 MODELO TERMODINÂMICO | 58 |
| 5.3 MODELO DO CAMPO DE FASE | 63 |
| 5.3.1 Estudo da sensibilidade do modelo | 69 |
| 5.3.1.1 Influência da tensão superficial | 69 |
| 5.3.1.2 Influência do super-resfriamento no crescimento do hidrato | 72 |
| 5.3.1.3 Influência da nucleação no processo de formação dos hidratos | 76 |
| 5.4 CAMPO DE FASE 3D E ESCOAMENTO | 79 |

| | |
|---|-----------|
| 6 CONCLUSÕES | 85 |
| 6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS | 85 |
| 6.1.1 Formação de hidrato em reator de alta pressão | 85 |
| 6.1.2 Características reológicas das suspensões de hidrato | 85 |
| 6.2 MODELO TERMODINÂMICO | 86 |
| 6.3 MODELO DO CAMPO DE FASE | 87 |
| 6.3.1 Campo de fase 2D | 87 |
| 6.3.2 Campo de fase 3D e escoamento | 89 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 90 |
| 8 REFERÊNCIAS | 91 |
| 9. ANEXOS | 98 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | Hidratos de Estruturas I (a) e II (b) | 5 |
| Figura 2 | Cristais de Hidrato de gás recuperado no Mar da Costa Rica | 6 |
| Figura 3 | Regimes de escoamento para sistemas óleo – água | 18 |
| Figura 4 | Principais transições do escoamento horizontal | 19 |
| Figura 5 | Reator de alta pressão: (a) Célula aberta, onde pode ser visto o agitador, que vai ao centro; (b) Célula fechada, pronta para se iniciar o experimento | 23 |
| Figura 6 | Titulador utilizado para medir o teor de água em amostras | 24 |
| Figura 7 | Função $g(\phi)$ versus a variável de fase | 38 |
| Figura 8 | Função suavizante na transição líquido para sólido na região da interface | 38 |
| Figura 9 | Molécula computacional e volume de controle finito para integração das equações de transporte | 46 |
| Figura 10 | Formação de hidrato de gás em reator de alta pressão da autoclave | 48 |
| Figura 11 | Hidrato formado após 1100 minutos no reator de alta pressão | 49 |
| Figura 12 | Água livre que restou no reator e dissociada | 50 |
| Figura 13 | Formação de hidrato de gás em reator de alta pressão da Heriot Wat | 51 |
| Figura 14 | Hidrato formado após 200 minutos no reator de alta pressão | 51 |
| Figura 15 | Volume de gás metano consumido na formação de hidrato | 52 |
| Figura 16 | Propriedade Reológica para a emulsão de 10 % do óleo 1 (119-98 bar) | 54 |
| Figura 17 | Propriedade Reológica para a emulsão de 10 % do óleo 1 (112-94 bar) | 55 |
| Figura 18 | Propriedade Reológica para a emulsão de 30 % do óleo 1 (120-98 bar) | 56 |
| Figura 19 | Comparação entre as propriedades reológicas das emulsões 10 % e 30 % em água | 58 |
| Figura 20 | Formação do hidrato de metano puro utilizando duas relações PVT | 59 |
| Figura 21 | Formação do hidrato de etano puro utilizando duas relações PVT | 59 |
| Figura 22 | Formação do hidrato de propano puro utilizando duas relações PVT | 60 |
| Figura 23 | Influência da adição de metanol como inibidor da formação de hidrato de metano | 61 |
| Figura 24 | Formação de hidrato de etano puro com a adição de metanol como | 62 |

| | | |
|-----------|---|----|
| | inibidor | |
| Figura 25 | Formação de hidrato de metano puro com a adição de metanol e etanodiol | 63 |
| Figura 26 | Comparação de resultados obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo do Campo de Fases para a cinética e morfologia de hidratos de gás | 66 |
| Figura 27 | Comparação da cinética calculada pelo campo de fase com resultados medidos experimentalmente | 67 |
| Figura 28 | Fração de hidrato formado pelo método do campo de fase | 68 |
| Figura 29 | Simulação do crescimento do hidrato com diversas tensões superficiais | 70 |
| Figura 30 | Influência da tensão superficial no volume de hidratos formado ao longo do tempo | 72 |
| Figura 31 | Evolução do hidrato após 2,5 segundos para cada super-resfriamento | 73 |
| Figura 32 | Gráfico da velocidade de formação do hidrato versus o super-resfriamento | 74 |
| Figura 33 | Gráfico da velocidade de formação do hidrato versus o super-resfriamento em varias pressões | 75 |
| Figura 34 | Núcleos aleatórios de hidrato: (a) 7,5 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação | 76 |
| Figura 35 | Campo de Temperatura para os núcleos aleatórios: (a) 7,5 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação | 77 |
| Figura 36 | Núcleos ordenados de hidrato: (a) 15 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação | 78 |
| Figura 37 | Núcleos na parede: (a) 15 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação | 79 |
| Figura 38 | Perfil de temperatura para simulação de escoamento acoplado ao campo de fase | 81 |
| Figura 39 | Perfil de crescimento de hidrato | 83 |
| Figura 40 | Fração de hidrato formado versus tempo | 84 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 1 | Constante física usada na equação 4.5 | 28 |
| Tabela 2 | Parâmetros A e B para o cálculo da constante de Langmuir | 32 |
| Tabela 3 | Parâmetros do modelo semi-empírico | 53 |
| Tabela 4 | Parâmetros computacionais no método do Campo de Fase para o hidrato | 64 |
| Tabela 5 | Propriedades Físicas do hidrato | 64 |

| | | |
|----------|---|----|
| Tabela 6 | Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação do hidrato, k e n são constantes da equação do modelo JMAK e R^2 é o coeficiente de correlação | 68 |
| Tabela 7 | Valores da constante n variando de acordo com a dimensão do sistema e com o tipo de nucleação | 69 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|---------------|--|
| μ | Potencial químico (J); |
| v_i | Número de cavidades por molécula (-); |
| R | Constante Universal dos Gases (J/mol K); |
| T | Temperatura (K) |
| θ_{ki} | Fração de ocupação de uma cavidade i por uma molécula k (-); |
| f | Fugacidade (Pa); |
| ΔH | Calor latente (J/m ³); |
| C_p | Capacidade Calorífica à pressão constante (J/mol K) |
| M | Mobilidade da equação de fase (m ³ /sJ); |
| D | Difusividade térmica (m ² /s); |
| t | Tempo (s) |
| ϕ | Parâmetro de fase |
| ε | Fração volumétrica |
| ρ | Densidade |

Sobrescritos

| | |
|-----|-------------------------------|
| H | Fase hidrato (-) |
| L | Fase aquosa líquida (-) |
| R | Hidrato de referência (-) |
| A | Fase aquosa sólida (gelo) (-) |
| B | Fase hidrato vazio (-) |

Subscritos

| | |
|--------|--|
| 0 | Propriedade no ponto de congelamento da água (-) |
| J, I | Componente da fase gasosa (-) |
| M | Tipo de cavidade ($m=1$, pequena; $m=2$, grande) (-) |
| K | Tipo de estrutura ($k=1$, Estr. I; $k=2$, Estr. II) (-) |
| W | Água (-) |

RESUMO

Os estudos sobre os hidratos tornaram-se aplicáveis a problemas industriais a partir de 1934 quando Hammerschimidit publicou um artigo mostrando que os entupimentos das tubulações eram devido à formação de hidratos e não de gelo como se pensava na época. Os hidratos são compostos cristalinos com a aparência do gelo e que causam a obstrução das tubulações, principalmente na indústria petrolífera. Na literatura reportam-se diversos trabalhos sobre a formação e dissociação dos hidratos, cinética de formação, métodos termodinâmicos para determinação de condições favoráveis à formação com e sem inibidores e alguns poucos trabalhos sobre escoamento multifásico acoplados à cinética de formação dos mesmos. Neste trabalho, o estudo do processo de formação do hidrato englobando os principais fenômenos será a principal contribuição deste trabalho, sendo possível determinar o mecanismo e a cinética formação. Para isso será desenvolvido um algoritmo para o escoamento multifásico multicomponente, acoplado ao programa termodinâmico e ao campo de fase. A partir destes modelos, será possível prever de forma mais realística quando o hidrato está se formando, sua cinética e possibilidades de minimizar sua formação em condições de extração e transporte de petróleo e gás.

1 INTRODUÇÃO

O estudo sobre a formação dos hidratos de gás tem atraído um grande interesse científico, principalmente por parte da indústria petrolífera, que é a mais afetada. A extração de petróleo é um processo industrial extremamente complexo. Normalmente nas tubulações de petróleo encontram-se uma fase gasosa (gás natural), uma ou duas fases líquidas de hidrocarbonetos (óleo) e uma fase sólida que ocasionalmente causa obstruções. Esta fase sólida pode ser composta por sólidos puros (como gelo, dióxido de carbono sólido etc...), hidratos, parafinas, compostos asfálticos e ceras (misturas de sais cristalinos inorgânicos)¹. A tubulação é caracterizada como sendo de óleo ou gás de acordo com a predominância de uma destas fases.

O objeto de estudo do presente trabalho são os hidratos, que são compostos cristalinos com a aparência do gelo, onde dois ou mais componentes são associados sem ligação química. Essa associação ocorre por um encapsulamento de uma molécula por uma outra molécula². Os hidratos podem sofrer aderência na tubulação, provocando o seu entupimento ou é lançado como projeteis que podem ocasionar vazamentos, causando acidentes operacionais.

Com os avanços dos estudos, descobriram-se várias possibilidades de uso, como fonte de energia, dessalinização da água do mar, armazenamento de gás natural, aumento de pressão sem o uso de compressores e enriquecimento das frações leves do gás natural. Por enquanto, estas utilizações não são economicamente viáveis, sendo algumas realizadas em pequena escala³.

Dentro deste contexto, neste trabalho será realizada a simulação computacional baseada no método dos volumes finitos para a formação dos hidratos de gás, levando-se em conta à cinética e a termodinâmica do hidrato, caracterizando

assim um aspecto inédito desta tese de doutorado, uma vez que a formação do hidrato é de grande interesse tecnológico e cujo fenômeno ainda não foi sistematicamente estudado baseando-se em todas as considerações de sua formação. Para atender a estes objetivos os modelos numéricos de escoamento, campo de fase e termodinâmico serão adequados para o fenômeno e análises de caráter transiente serão apresentadas. Desta forma, pretende-se obter como resultados a formação do hidrato de maneira mais real, avaliando e quantificando a o hidrato formado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

Estudar experimentalmente a formação dos hidratos de gás e analisar o seu comportamento reológico nas emulsões.

Simular o processo de formação dos hidratos por modelos bidimensionais e tridimensionais baseados no método dos volumes finitos acoplado ao campo de fases.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Realizar experimentos para estudar a formação de hidratos de gás em célula de alta pressão;
- Avaliar as propriedades reológicas dos hidratos formados;
- Estudar o comportamento termodinâmico dos hidratos;
- Avaliar termodinamicamente a influência da injeção de inibidores;
- Investigar os principais parâmetros que determinam a cinética de formação;
- Analisar os escoamentos com a formação de hidratos de gás.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HIDRATOS

O primeiro estudo sobre hidratos publicado data de 1811, quando o químico inglês H. Davy observou a formação de um precipitado amarelo ao passar cloro gasoso através da água sob pressão atmosférica em temperaturas próximas de 0°C. Ele identificou essa substância como hidrato de cloro, mas não conseguiu determinar suas propriedades devido a sua instabilidade. As primeiras análises das propriedades dessas substâncias só foram realizadas 12 anos mais tarde, por Faraday⁴. Durante quase 60 anos praticamente nada de novo foi obtido nessa área. Porém, nos 50 anos seguintes novos estudos foram realizados, sendo obtidos hidratos de vários gases diferentes e estudadas as temperaturas e pressões de formação dessas substâncias.

Até 1930, todo estudo realizado nesta área tinha natureza puramente acadêmica, já que os hidratos não tinham aplicação, nem pareciam interferir nos processos industriais. No entanto, em 1934, Hammerschmidt publicou um artigo mostrando que os entupimentos das tubulações de gás ocorrido no inverno eram devidos à formação de hidratos e não à formação de gelo, como se pensava na época. A partir de então os estudos foram intensificados⁴.

O mecanismo responsável pela formação dos hidratos de gás tornou-se claro quando von Stackelberg e seus colaboradores determinaram a estrutura de alguns hidratos por difractometria de raios-x. De acordo com esses pesquisadores, todos os hidratos cristalizam em uma das duas estruturas, estruturas I e II que estão apresentadas na figura 1, onde a molécula hidratada está dentro das cavidades

formadas pelas pontes de hidrogênio da água. Os números e tamanhos das cavidades são diferentes para as duas estruturas, mas em ambas as moléculas de água estão coordenadas tetraedricamente como no gelo, apud freitas³.

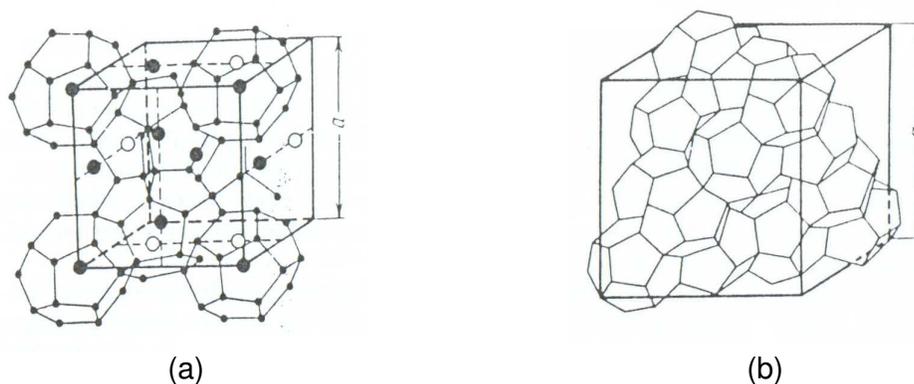


Figura 1 Hidratos de Estruturas I (a) e II (b)

Nos hidratos há a existência de um “*lattice*” hospedeiro (rede cristalina), termodinamicamente instável quando isolado, sendo estabilizado pela inclusão de um segundo composto.

Embora seja difícil prever qual substância formará hidrato com uma determinada molécula hospedeira, o princípio geral é claro. Todas as moléculas que tenham tamanho adequado para caber nas cavidades do *lattice* podem estabilizá-lo, a menos que exista uma interação química específica entre as moléculas³.

Atualmente, há várias linhas de pesquisa associadas aos hidratos, como estudos sobre a formação natural⁵, estrutura molecular⁶, propriedades físicas e químicas¹, aditivos que impeçam a sua formação⁷, nucleação e crescimento⁸ e cinética de dissolução⁹. Na Figura 2 ilustram-se os hidratos, objeto de estudo do presente trabalho, que foram recuperados a 300 m de profundidade em ambiente marinho a partir de finos da margem ativa da Costa Rica. As observações diretas dos hidratos são raras, pois o estado sólido é instável nas condições que prevalecem na superfície⁶.



Figura 2 Cristais de Hidrato de gás recuperado no Mar da Costa Rica⁶

3.2 ESTUDOS EXPERIMENTAIS E MODELOS CINÉTICOS DE PREVISÃO DE CRESCIMENTO DOS HIDRATOS

Vysniauskas e Bishnoi^{10,11} investigaram a cinética de formação do hidrato de metano e etano respectivamente usando um reator de alta pressão, que era mantido em um banho, para que a temperatura de operação se mantivesse constante. A temperatura estudada variou de 274 a 284 K em uma faixa de pressão de 3 a 10 MPa, os resultados experimentais revelaram que a cinética de formação dos hidratos dependem da área interfacial, temperatura, pressão e grau de super-resfriamento. Um modelo semi-empírico baseado no método de Peng-Robinson foi formulado para relacionar os dados cinéticos experimentais. Os resultados da cinética de formação dos hidratos mostram que a taxa de consumo do gás aumenta com a taxa de agitação do reator, que é atribuída ao fato da área de superfície em contato entre a água e o gás aumentar com a taxa de agitação. A energia envolvida na formação dos hidratos é basicamente a energia de reorganização das moléculas

de água no *lattice* dos hidratos e a energia de interação entre o gás e essas moléculas de água.

Englezos et al¹² utilizaram o mesmo equipamento que Vysniauskas e Bishnoi, com pequenas modificações, para propor a cinética de formação dos hidratos de metano e etano, a partir de uma taxa constante para o crescimento das partículas dos hidratos. A formação do hidrato de gás consiste em uma transformação de fase, que requer um ambiente supersaturado do gás de formação. Seus estudos indicaram que a formação dos hidratos consiste no crescimento do núcleo, sendo este fenômeno dependente da área interfacial, pressão, temperatura e grau de super-resfriamento. A teoria de cristalização foi acoplada ao fenômeno de transferência de massa na interface gás-líquido e desta forma obteve-se uma boa descrição da cinética de formação dos hidratos. Estes estudos revelaram que a taxa de formação dos hidratos é proporcional à diferença entre as fugacidades do gás dissolvido e das três fases em equilíbrio, na temperatura experimental, sendo o modelo proposto uma ferramenta que descreveu bem os resultados experimentais, podendo ser utilizado para prever a cinética de formação dos hidratos.

Lederhos et al¹³ testou a ação de inibidores cinéticos em uma mistura gasosa típica do Golfo do México. Os inibidores cinéticos constituem-se numa alternativa para a prevenção contra obstruções das tubulações de petróleo, atuando de forma a manter os hidratos como pequenos cristais estáveis, evitando que a formação de aglomerados maiores cause a obstrução dos dutos. O potencial dos inibidores cinéticos foi avaliado fazendo-se experimentos em um reator de alta pressão, que possuía um banho para que a temperatura do reator fosse constante. Para se avaliar o consumo de gás, que permitiu saber se houve a formação do hidrato, a pressão do reator também foi mantida constante. Os autores concluíram que os inibidores cinéticos são limitados por alta pressão, baixa temperatura, baixa salinidade e baixa concentração do inibidor.

Lekvam e Ruoff¹⁴ estudaram a formação e decomposição do hidrato de metano em função da temperatura. Para os experimentos foi utilizado um reator, que continha água e metano com uma taxa de agitação de 980 rpm (rotações por minuto), sendo imerso em um banho de água. Foi escolhida uma taxa de resfriamento de 3 K/h, pois para taxas maiores havia distorção na curva de formação/decomposição de hidrato de metano. As curvas experimentais foram comparadas com um modelo proposto pelos pesquisadores, que está baseado em

uma reação proposta previamente para a formação do hidrato na água. A simulação concorda quantitativamente com os resultados experimentais. Concluindo que há forte influência da nucleação da bolha no transporte de gás para a solução durante a dissociação de hidrato.

Gumerov e Chahine¹⁵ analisaram as condições de formação de bolhas de metano em uma célula de alta pressão com uma parede de vidro grosso, para que pudesse visualizar a formação das bolhas, a célula foi submersa em uma mistura de água e gelo, para conseguir manter a temperatura do reator baixa. Os resultados experimentais foram comparados com um modelo teórico, que leva em conta a transferência de calor e massa. Concluindo que para vários regimes de bolhas, as condições de formação de hidrato depende do caminho bolha, da hidrodinâmica e da transferência de calor e massa.

Clarke e Bishnoi¹⁶ realizaram experimentos e modelaram a cinética de decomposição ocasionada pelas misturas dos gases de metano e etano. Os experimentos foram realizados em um reator de alta pressão, onde se observava a dissolução do gás e o crescimento das partículas de hidrato e por final a decomposição dessas partículas. Considerou-se que a decomposição do hidrato se dá em duas etapas, a destruição do *lattice* e o processo de desorção do gás. Para modelar o processo, considerou-se que a taxa de decomposição de um componente não afetasse no outro componente, por isso a taxa de decomposição global é igual à soma da taxa de decomposição das espécies individuais. Sabe-se que em misturas de metano e etano se tiverem composições de metano entre 71% e 99,3%, tem-se hidratos de estrutura I, porque se acredita que em pequenas quantidades de etano a estrutura I é mais estável. Para se conseguir descrever a cinética de decomposição das misturas de hidratos, foi preciso se conhecer a densidade e a massa molar dos hidratos, que depende da cavidade de cada espécie. A análise da fase gasosa revelou que a composição no reator permanece constante durante o processo da decomposição.

Clennell⁶, pesquisou a natureza, a ocorrência e a perspectiva para a exploração dos hidratos de gás natural no Brasil, pois a distribuição dos hidratos pode ser mapeada através de perfilagem sísmica, perfis de poços e amostragem geoquímica. Seu estudo revelou que há varias localidades na Costa Brasileira onde ocorre a presença de hidratos. Métodos modernos de aquisição e processamento de dados sísmicos como inversão completa da onda, análise de

velocidade da alta resolução, tomografia em tempo de trânsito e análise de AVO, permitem a detecção confiável e quantificação parcial das acumulações de hidratos. Programas de pesquisa de hidratos de outros países querem identificar e quantificar as zonas que possuem hidratos que pudessem vir a serem explorados, e utilizados como fonte de energia. Segundo este autor, o principal fator que controla a estabilidade termodinâmica e a variação espacial dos hidratos de gás é a variação da solubilidade do metano no interior dos poros de água, sendo baixa a solubilidade do metano em água, pois esta varia com a temperatura e com a pressão hidrostática.

Smith *et al*¹⁷ obtiveram a pressão de equilíbrio para a dissociação do hidrato de metano confinado em sílica gel, medida em uma determinada faixa de temperatura. Foram realizados experimentos para se formar hidratos e medir a pressão e a temperatura de equilíbrio durante a dissociação do hidrato. Os autores fizeram algumas modificações no modelo termodinâmico padrão e usaram a equação para determinar o tamanho dos poros. O modelo é representado por um conjunto de sílicas gel com vários tamanhos de poro, específicas para cada equilíbrio. Os autores investigaram uma série de tamanhos de poros, possibilitando um maior entendimento sobre o efeito capilar, sendo utilizado um modelo matemático para esclarecer e interpretar os resultados experimentais. O modelo determina o raio dos poros envolvidos em cada equilíbrio, podendo se determinar com exatidão o modelo que reproduz a pressão de equilíbrio experimental. A distribuição do volume dos poros foi reconstruída usando um modelo baseado no método da adsorção/desorção do nitrogênio, validando o modelo e indicando que a média dos poros do hidrato formado tem um melhor efeito na pressão de equilíbrio dos hidratos.

Uchida *et al*¹⁸ analisaram o efeito da temperatura, da pressão e da adição de sal na taxa de formação do filme de hidrato de CO₂. Para tal estudo foi realizado um experimento onde o controle da temperatura foi feito por um resfriamento, a formação e o processo de crescimento do hidrato foi observado em microscópio óptico, podendo-se analisar a formação e a taxa de crescimento dos filmes de hidrato de CO₂. Assumiu-se que a taxa determinada no processo está relacionada principalmente com o transporte de calor para o crescimento da interface. Estes autores observaram que a taxa de crescimento dos hidratos ao longo da interface água-CO₂ é afetada pelo grau de super-resfriamento e que se pode estimar a

espessura do filme formado. Com relação a adição de sal na solução, houve uma redução do crescimento lateral do filme de hidrato.

Xie *et al*¹⁹ estudaram a morfologia dos hidratos por meio de experimentos destinados ao seu crescimento em duas situações distintas: com a adição de surfactante e sem a adição deste. Para realizar tais experimentos e adquirir dados, os pesquisadores dispunham de um reator composto com câmera para realização de fotos, onde puderam concluir que sem a adição de surfactantes o desenvolvimento do hidrato se dá na parede do reator, enquanto que a adição de surfactante promoveu o crescimento de hidratos na parede do tubo que faz o resfriamento do aparato experimental, localizado no centro do reator. Assim, o calor da formação do hidrato de gás pode ser absorvido mais rapidamente pelo tubo de transferência do calor num sistema com surfactante do que num sistema sem surfactante. Sendo assim, a taxa de crescimento do experimento com surfactante foi maior do que no caso onde não foi adicionada esta substância. Por outro lado, também foi possível observar que a velocidade de formação do hidrato no início do experimento foi maior para o procedimento realizado em ausência de surfactante, embora o processo desenvolvido com surfactante tenha apresentado uma maior taxa de crescimento de hidratos.

Gayet *et al*²⁰ determinaram experimentalmente a curva de dissociação do hidrato de metano, utilizando surfactante. O experimento foi realizado em um reator com condições isocóricas sem nenhuma agitação. Foi adicionada na água uma pequena quantidade de surfactante para promover a formação dos hidratos. Para entender e esclarecer a influência do surfactante na formação do hidrato foram feitas observações macroscópicas do crescimento do hidrato de gás em um reator com paredes transparentes. A presença de surfactante na solução fez com que o crescimento do hidrato acontecesse principalmente na parede do reator. Foi demonstrado que o surfactante não exerce influência sobre a fase de equilíbrio do hidrato, mas aumenta drasticamente tanto a sua taxa de formação quanto a taxa de dissociação, quando comparado ao experimento sem a adição de surfactante.

Sun e Chen²¹ obtiveram dados da cinética de dissociação do hidrato de metano em várias temperaturas e pressões, medidos em um aparato experimental que possui um cilindro transparente, equipado por um banho, para manter a temperatura constante. Os resultados experimentais mostraram que a taxa de dissociação dos hidratos foi controlada pela reação de dissociação e pela difusão do

gás. Quando a temperatura está acima de 0°C, a dissociação do hidrato de metano é governada pela reação intrínseca, podendo ser tratada como uma reação de primeira ordem. A pressão de equilíbrio entre as três fases foi calculada usando o modelo de Chen-Guo e o coeficiente de fugacidade foi calculado usando a equação de estado de Peng-Robinson. Porém quando a temperatura está abaixo de 0°C a dissociação do hidrato é controlada pela difusão do gás, sendo o processo tratado como uma condição de contorno. O modelo cinético para a dissociação dos hidratos considerou a transferência de massa tendo ótimos resultados quando comparados aos dados experimentais.

Hong *et al*²² realizaram novos experimentos para estimar a taxa de dissociação dos hidratos. Esses dados foram comparados a um modelo numérico em coordenadas cilíndricas (baseado em entalpias), o que possibilitou propor uma equação empírica aproximada. A aproximação foi feita considerando-se que o processo de dissociação ocorre em duas etapas: a primeira onde o hidrato se dissocia rapidamente durante a despressurização, considerando um balanço simples de energia (processo adiabático), permitindo estimar o volume de hidrato fundido durante o passo. Já na segunda etapa a dissociação é limitada por um fluxo de calor na vizinhança. Com isso estimou-se a quantidade de hidrato fundido durante o processo de despressurização e estimou-se o tempo de dissociação. O modelo foi baseado na transferência do calor liberado na dissociação do hidrato e na pressão homogênea deste. O modelo foi comparado aos resultados experimentais obtendo uma boa concordância.

Takeya *et al*²³ relataram as propriedades estruturais dos cristais de hidrato e suas propriedades térmicas. Com a utilização de um difratômetro de raio-x (PXRD) foi possível localizar quatro tipos de hidratos de estrutura I, contendo de 96% a 98% de metano e uma pequena quantidade de CO₂. O tamanho do lattice das misturas de hidratos foi aproximadamente igual aos hidratos de metano puro. Foi feita a expansão térmica do hidrato de gás natural e os resultados obtidos foram utilizados para estimar a densidade do mesmo. O lattice dos hidratos não expande e não contrai significativamente com a variação da quantidade de CO₂ e com impurezas. Seus resultados serviram para mostrar que mesmo com pouca amostra foi possível determinar as propriedades físicas dos cristais de hidrato.

Mochizuki *et al*²⁴ estudaram o crescimento do filme de hidrato, descrito por dois (2) modelos analíticos para o crescimento lateral (controlado pela transferência

de calor do filme de hidrato ao longo da interface planar entre a água e a molécula “hospedeira”, que pode ser o dióxido de carbono ou o metano). Estes dois modelos diferem-se no que diz respeito à suposição da geometria do filme. O modelo assume que o filme é uniforme e a espessura é constante, ignorando possíveis variações. Outra suposição feita é que à frente de formação do hidrato é mantida na temperatura de equilíbrio das três fases, desse modo a distribuição da temperatura é bidimensional. Com base nestas suposições a transferência de calor por condução foi formulada e resolvida numericamente, fornecendo a taxa de crescimento lateral do filme de hidrato, possuindo uma tendência ao ajuste fino com o aumento do super-resfriamento. Os resultados simulados foram comparados com os dados experimentais obtidos para os hidratos de metano e do dióxido de carbono, podendo ser estimado a espessura do filme de hidrato.

Segundo Svandal *et al*²⁵, o modelo do Campo de Fase pode ser aplicado para o crescimento dos hidratos de gás natural. Seus estudos se concentraram no desenvolvimento dos hidratos de metano e de dióxido de carbono. A solidificação dos hidratos é descrita pelo parâmetro de fase ϕ e pela concentração local do soluto. O parâmetro ϕ vale zero para a região do sólido e 1 para a região do líquido e assume valores intermediários na região da interface. As bases deste estudo consistem na criação de condições ótimas de temperatura, pressão e moléculas “hospedeiras”, nas quais os hidratos podem se formar e crescer numa solução aquosa saturada desses gases. As taxas de crescimento do hidrato de dióxido de carbono são maiores do que as do hidrato de metano. A cinética é controlada pelo transporte de massa do soluto, conduzindo ao avanço da interface. Um outro trabalho de referido autor²⁶ fez uso de modelos termodinâmicos para calcular as propriedades de equilíbrio e alguns parâmetros necessários para a simulação da cinética, servindo como dados de entrada para o método do Campo de Fase. As simulações indicaram que o processo de crescimento dos hidratos em solução aquosa é limitado pelo transporte de massa.

Buanes *et al.*²⁷ realizaram simulações do crescimento do hidrato utilizando um modelo híbrido entre os métodos de Monte Carlo e do Autômato Celular. A cinética de formação dos hidratos depende do transporte de massa, transporte de calor e da variação de energia livre presente na transformação de fase. A variação de energia livre na transformação de fase é um fator dominante no desenvolvimento da estrutura dos cristais em crescimento. O modelo foi baseado na utilização da

densidade de energia livre $f(\phi, x_{CO_2}, T)$. No presente caso, ϕ pode assumir dois valores: zero (0) para a fase líquida e um (1) para a fase sólida. A densidade de energia livre do líquido foi obtida pela contribuição da água e do CO₂ puro em uma diluição infinita e adicionou-se uma contribuição para a mistura. A termodinâmica dos hidratos foi baseada no modelo de Kvamme-Tanaka e van der Waals-Platteeuw. Este modelo desenvolvido possibilitou um acompanhamento de forma qualitativa do crescimento do hidrato de CO₂.

3.3 TERMODINÂMICA DOS HIDRATOS

Os modelos termodinâmicos são utilizados de forma a prever a existência ou não de hidratos num determinado domínio, com base no equilíbrio entre as fases. A utilização desses modelos torna possível prever o local de formação dos hidratos quando o sistema se encontra em equilíbrio.

Importantes trabalhos teóricos tendo como base a termodinâmica estatística foram publicados sobre os hidratos. Van der Waals e Platteeuw²⁸, em 1959, desenvolveram um modelo relativamente simples baseado no modelo de adsorção gasosa de Langmuir para representar as propriedades termodinâmicas dos compostos de inclusão. Com base nas hipóteses sobre as relações de forças intermoleculares possíveis de serem formadas pelos hidratos, van der Waals e Platteeuw²⁸ obtiveram o potencial químico da água na fase hidrato, segundo a equação:

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_m v_{mk} \ln \left(1 - \sum_l \theta_{mkl} \right) \quad (1)$$

onde $\Delta\mu_w^H$ é o potencial químico da água na fase hidrato, μ_w^β o potencial químico da água em uma fase metaestável β , considerada hipotética, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e v_{mk} é o número de cavidades, sendo “ m ” o tamanho da cavidade e “ k ” o tipo de estrutura.

O método de van der Waals e Platteeuw não se mostrou adequado quando aplicado a moléculas não esféricas. Na tentativa de corrigir o modelo anterior, McKoy e Sinanoglu^{3,29} investigaram possíveis razões que explicassem suas

limitações mostrando que o potencial de Kihara apresentava melhores resultados de pressão de dissociação para moléculas aproximadamente esféricas.

Em 1972, Parrish e Prausnitz³⁰ desenvolveram um algoritmo computacional baseando-se na teoria de van der Waals e Platteeuw e na função de Kihara para núcleos esféricos. Foram realizados vários estudos para gases formadores de hidrato e determinaram novos valores para as propriedades termodinâmicas com as cavidades vazias, o estudo foi estendido para misturas de gases e os resultados foram bem satisfatórios. Mais tarde, Peng-Robinson³¹ introduziram um parâmetro de ajuste no método de Parrish e Prausnitz, otimizando os resultados obtidos para misturas de gases formadores de hidratos.

John e colaboradores^{3, 29}, em 1985, introduziram correções ao modelo de van der Waals e Platteeuw²⁸, considerando as interações das moléculas enclausuradas e os efeitos de suas não esfericidades, o que permitiu a obtenção de novos valores das propriedades físicas dos hidratos hipotéticos e novos valores para o parâmetro de Kihara, tornando o modelo mais realístico.

Sun *et al*³² estudaram a termodinâmica dos hidratos de metano e CO₂, melhorando o modelo de Van der Waals-Platteeuw. O modelo melhorado pode prever exatamente a pressão de equilíbrio do hidrato de metano e de CO₂ em sistemas binários em uma faixa ampla de temperatura e pressão.

Sugahara *et al*³³ analisaram a isoterma de equilíbrio para um sistema ternário composto de H₂, CO₂ e H₂O em presença de hidrato de gás, concluindo que a pressão de equilíbrio entre as três fases aumenta com a concentração de H₂. Análises feitas com espectroscópio revelaram que o H₂ não sofre enclausuramento nos “buracos” dos hidratos, se comportando como um diluente para a formação do hidrato de CO₂, sendo possível estimar o equilíbrio das três fases do hidrato quando esta for preparada com misturas de H₂.

Kharrat *et al*³⁴ utilizaram um calorímetro como um método alternativo para a determinação das condições termodinâmicas dos hidratos em meio aquoso. Ótimos resultados foram obtidos quando comparados com os dados da literatura, abrangendo uma ampla escala de concentração de sal, concluindo que esta técnica pode ser usada para a obtenção dos dados termodinâmicos dos hidratos.

Kobayashi *et al*³⁵ estudaram o filme de hidrato formado entre a interface água/hidrato. Para tal estudo os autores dispunham de um aparato experimental que permitiu observações por microscópio.

Sun *et al*⁶⁶ estudaram as composições verdadeiras e aparentes em uma solução aquosa, a fim de melhorar a predição da condição de formação dos hidratos. Este estudo permitiu o cálculo da fugacidade da fase aquosa por um método modificado de Debye-Huckel, introduzindo um termo eletrostático. Esse novo método foi acoplado ao modelo de Chen-Guo, sendo utilizado com sucesso na predição das propriedades termodinâmicas dos hidratos.

Clarke *et al*⁶⁷ utilizaram dados experimentais da formação dos hidratos puros e de misturas de hidratos em um esquema implícito, para encontrar os parâmetros do potencial de Kihara para os hidratos, sendo esses parâmetros ajustáveis. Os cálculos para a fase de equilíbrio usando os novos parâmetros do potencial de Kihara obtiveram uma boa concordância com os resultados experimentais.

Zhang *et al*⁶⁸ fizeram uma aproximação entre a teoria de van der Waals-Platteeuw e a equação de estado de Peng-Robinson, obtendo um modelo termodinâmico simples, com somente dois parâmetros ajustáveis. O modelo correlaciona o equilíbrio entre as fases do hidrato em temperaturas abaixo de 300K. Concluindo que a acurácia dos cálculos está relacionada com a solubilidade das moléculas hospedeiras.

Kiyono *et al*⁶⁹ propuseram um método para prever a condição de dissociação dos hidratos. O volume da fase vapor foi calculado por uma equação de estado, enquanto o volume molar para a fase hidrato foi obtido de uma equação simples, proveniente de uma derivação. Para validar o modelo os autores realizaram experimentos com o processo de dissociação dos hidratos, obtendo uma boa concordância.

Wilder *et al*⁴⁰ realizaram estudos da fugacidade de equilíbrio dos hidratos. Os autores concluíram que houve uma relação de dependência da fugacidade de equilíbrio, bem como para a entalpia de dissociação nos parâmetros clássicos da termodinâmica e também foi observado que relações da fugacidade e da entalpia representam um modelo empírico simples, podendo ser aplicado com agilidade e facilidade nos estudos termodinâmicos.

Ostergaard *et al*⁴¹ estudaram os inibidores termodinâmicos, que podem ser utilizados para evitar problemas na produção e no transporte do petróleo. Foi estudada uma correlação entre a concentração de inibidor, a pressão do sistema e a pressão de dissociação, sendo este modelo aplicável aos reservatórios de petróleo.

Como a correlação desenvolvida é genérica, pode ser facilmente estendida a outros inibidores.

Freitas³ realizou estudos da formação de hidratos de gás, introduzindo modificações no método de Parrish e Prausnitz, visando corrigir as pressões de dissociação de hidratos de misturas gasosas e adequar o método para utilização de inibidores. Os hidratos são descritos através de modelos termoestatístico de van der Waals e Platteeuw, a fase gasosa foi modelada pela equação de Peng-Robinson e a fase aquosa com inibidor foi modelada pela expressão de Margules, obtendo um método bastante satisfatório para a predição de formação de hidratos.

Rossi²⁹ estudou a formação dos hidratos utilizando o método de van der Waals e Platteeuw, onde ele propôs hipóteses sobre as relações de força intermoleculares dentro das possíveis cavidades formadoras de hidratos. Os seus resultados foram comparados com dados experimentais obtendo uma boa concordância entre os valores.

3.4 ESCOAMENTOS EM SISTEMAS MULTIFÁSICOS

Escoamentos multifásico são encontrados em diversas áreas tecnológicas. Entre outros exemplos podemos citar as indústrias químicas, alimentícia, sistemas de conversão de energia, comportamento de altos-fornos da indústria siderúrgica⁴², processamento de materiais e indústria do petróleo e gás, sendo esta última o foco principal deste trabalho.

Em sistemas de transporte de petróleo e gás podem ser encontrados escoamentos multifásico e multicomponentes em diferentes regimes dependendo dos parâmetros de escoamento.

Segundo Soo⁴³, um sistema multifásico consiste em uma fase fluida, ou meio fluido e uma fase particulada ou dispersa de qualquer número de componentes químicos. A fase continua pode tratar-se de um meio líquido ou gasoso e a fase dispersa pode estar constituída por partículas sólidas, bolhas de gás (exceto claro, no caso da fase continua ser gasosa) ou gotas de líquido. Obviamente, esta definição se refere os escoamentos em regime disperso, porém em escoamentos em dutos aparecem também outros regimes dependentes de variáveis como fração

volumétrica ou velocidade das diferentes fases. É necessário se conhecer as características dos escoamentos padrões, para que se possa ter noção da perda de carga, distribuição da fração volumétrica entre outros parâmetros. Os escoamentos líquido-gás em dutos são bastante conhecidos, mas pouco se sabe sobre os sistemas líquido-líquido. Isto porque em muitos casos os estudos fenomenológicos realizados em sistemas líquido-gás podem ser estendidos para escoamentos de líquidos imiscíveis, porém alguns cuidados devem ser tomados²⁸ proposta, a estrutura de escoamento de sistemas óleo-água em dutos é diferente de mistura de líquido-gás, principalmente devido a maior capacidade de transferência de quantidade de movimento interfacial e menores efeitos de empuxo gravitacional, dado pela diferença de densidade entre as fases, que é de menor ordem de grandeza nestes sistemas. Na literatura, os regimes destes sistemas são classificados em dois grandes grupos, dependendo de qual fluido constitui a fase contínua, aparecendo assim os regimes baseados em óleo (oil based) e o baseado em água (water based) onde a fase contínua são o óleo e a água, respectivamente. Alguns autores classificam os regimes segundo a fase contínua e a configuração estratificada ou dispersa do escoamento e outros autores baseiam-se nas configurações geométricas do escoamento⁴³, como pode ser visto na Fig. 3.

Nesta classificação, mostrada na Fig. 3, aparecem cinco padrões, o escoamento estratificado pode ter mistura na interface, colocando-se a fase menos densa na parte superior do duto. No regime misturado se tem uma dispersão (óleo em água ou água em óleo) na parte de cima ou embaixo do duto dependendo da densidade relativa da fase contínua e uma porção do duto onde se tem uma fase pura (fase livre). Tem-se o escoamento anular, o líquido escoando pelas paredes formando um anel fino e o gás pelo centro do duto, ambas as fases com escassa ou nenhuma presença de gotas ou bolhas dispersas, onde tanto no centro como no anel podem-se ter fases dispersas ou puras. No regime intermitente as fases ocupam o duto alternativamente podendo também ser puras ou dispersões. Finalmente, temos o escoamento totalmente disperso chamado também homogêneo, podendo ter dispersões de óleo em água ou água em óleo.



Figura 3 - Regimes de escoamento para sistemas óleo – água

Muitas vezes o escoamento nas tubulações não é caracterizado apenas por um arranjo de fase, sendo possível que o escoamento sofra transições entre os arranjos, devido a variações de velocidades superficial do líquido ou do gás, variações na inclinação das tubulações entre outras. Na fig. 4 podem-se observar as principais transições em escoamentos horizontais.

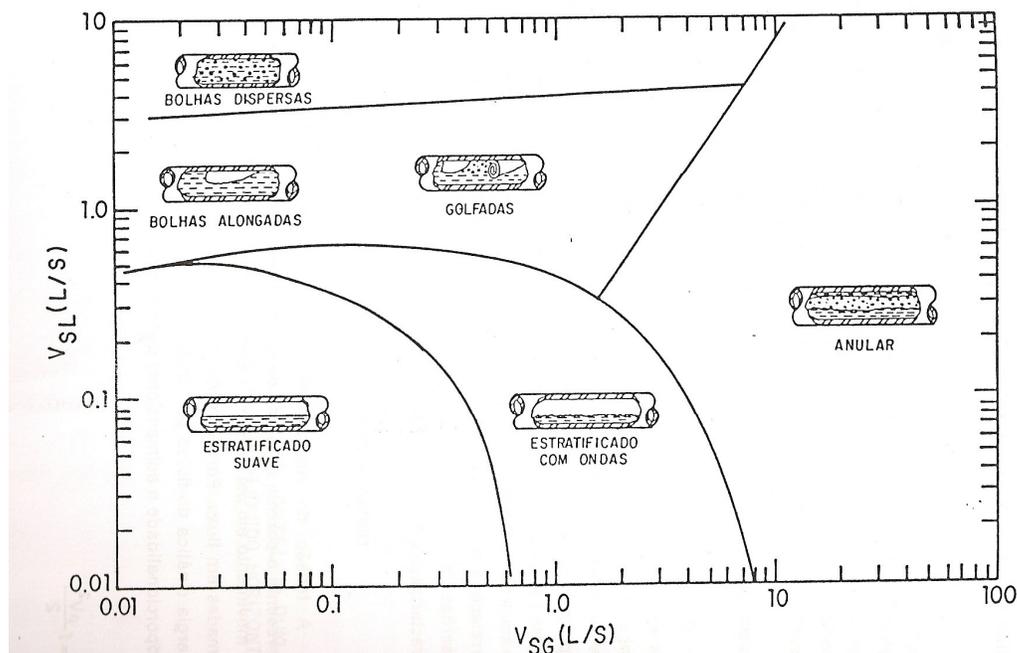


Figura 4 Principais transições do escoamento horizontal

Rodrigues et al⁴⁴ analisaram o escoamento horizontal bifásico líquido-gás em regime de golfadas, o regime caracteriza-se por uma sucessão de bolhas alongadas e pistões de líquidos ao longo do duto, formando sucessões desse acontecimento, que é chamada de célula unitária. Os autores observaram que os comprimentos de bolhas e pistão são semelhantes aos resultados experimentais, apresentando uma boa concordância.

Henau e Raithby⁴⁵ avaliaram por comparação com dados experimentais três casos de escoamento líquido-gás em um regime de golfadas. Primeiro simularam um escoamento ar-água em uma tubulação horizontal no estado estacionário e obtiveram bons resultados para os parâmetros analisados. Para o segundo caso, simularam um escoamento ar-óleo em tubulação horizontal e inclinada também no estado estacionário, observando uma enorme discrepância para a fração de líquido e para a pressão, tanto para a tubulação horizontal como para a inclinada. E por último, analisaram um escoamento horizontal no estado transiente de ar-água, observando bons resultados para fração de gás, pressão e taxa de escoamento mássico na saída da tubulação.

Marruaz *et al*⁴⁶ também realizaram estudos sobre escoamento em golfadas em tubulações horizontais, porém os pesquisadores realizaram experimentos ocorrendo em larga escala e fizeram comparações com alguns modelos existentes, a fim de avaliar a confiabilidade ao modelar as condições de um fluxo real. Os experimentos foram feitos com gás natural e óleo ou água para a fase líquida. Foi analisado a frequência, velocidade da unidade de célula, comprimento do pistão de líquido e o comprimento da bolha alongada, revelando que os dados simulados não são satisfatórios.

Al-Wahaibi e Angeli⁴⁷ estudaram a transição de um escoamento óleo e água entre o regime estratificado e o não estratificado em tubulações horizontais. O modelo foi baseado na instabilidade de Kelvin-Helmholtz. Os resultados revelaram que o comprimento de onda no início da instabilidade diminui com o aumento da razão das viscosidades.

Existem estudos ainda que simulam o escoamento de fluidos na tubulação sem levar em conta o arranjo de fase, segundo Seo *et al*⁴⁸ as fases do escoamento são tratadas como contínuas sendo a pressão comum para os fluidos e assume-se que a resistência de um fluido movendo-se no outro é proporcional a diferença das velocidades entre os mesmos. O algoritmo simula a sedimentação na tubulação, resolvendo a equação de Navier-Stokes para o escoamento, sendo possível determinar a velocidade e a pressão para as fases.

Ibraheem *et al*⁴⁹ modelaram um escoamento unidimensional e isotérmico para o transporte de hidratos em tubulações de gás natural, empregando para o problema as equações de conservação de massa e de momentum que foram descritas simultaneamente para o escoamento gasoso e das partículas sólidas. Os autores analisaram o efeito da concentração, taxa de escoamento do gás e orientação do duto, mostrando que o modelo apresentou uma boa eficácia quando comparado com outros modelos.

O modelo originalmente desenvolvido por Doron e Barnea para escoamento em tubulações horizontais foi modificado para tubulações com inclinações⁵⁰ empregado para misturas de sólido e líquido, sendo feito principalmente por inclusão de uma força gravitacional. O aparato experimental também foi modificado para obter resultados condizentes com o novo modelo, podendo assim ser validado. Os pesquisadores obtiveram bons resultados quando comparados os dados

experimentais e resultados do modelo. Entretanto o modelo proposto é limitado a ângulos pequenos.

Erian e Pease III⁵¹ desenvolveram uma aproximação para o transporte pneumático em um escoamento sólido-líquido-gasoso através de uma tubulação vertical. O trabalho integra dois sub-modelos, um para o escoamento vertical anular gás-líquido e um escoamento ascendente de gás-sólido, obtendo assim um escoamento sólido-líquido-gasoso. Os resultados foram comparados com dados experimentais, obtendo uma boa concordância.

Os testes e validação para o escoamento multifásico são feito com escoamento de loops. Os escoamentos são representados por inúmeras possibilidades, podendo se variar a pressão, temperatura, o tipo de fluido, o regime do escoamento, a geometria, o diâmetro e a inclinação da tubulação. Bello *et al*⁵² fizeram um revisão critica para o escoamento de loops existentes no mundo. Mostrando que a indústria petrolífera é a que mais faz pesquisa na área de escoamento multifásico e que todas as situações existentes não podem ser representadas de uma única vez, sendo os testes dedicados a sua facilidade.

4 METODOLOGIA

4.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Preparação de soluções para uso em reator de alta pressão

Para a preparação da solução utilizada nos reatores de alta pressão, é necessária uma solução salina, para representar o que acontece nos poços de perfuração, já que a água do mar que entra nas tubulações é salgada.

A solução é preparada em um balão volumétrico de 1 litro, onde se acrescenta 35 g de cloreto de sódio (NaCl) da Merck e água deionizada até completar 1 litro.

Depois da solução salina pronta, em um becher acrescentou-se surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) da Merck em 120 ml da água salina preparada anteriormente. Essa solução foi para um agitador magnético da marca nova ética por 6 horas, até que a solução estivesse homogênea, em alguns casos foi preciso um breve aquecimento para que o surfactante se dissolvesse na solução salina.

Os experimentos foram realizados em dois tipos de reatores de alta pressão, um da Autoclave Engineers e o outro da Heriot Wat. O reator é composto de um tubo cilíndrico de aço inoxidável, onde é colocada a solução, em volta do tubo o reator possui uma “camisa de resfriamento”, que permite que dentro da célula a temperatura permaneça constante, o aparato experimental pode ser visto na figura 5. Essa temperatura é mantida constante por um banho da Thermo Electron corporation modelo Haake C25 P, o banho é de etileno glicol, pois seu ponto de fusão é menor que o da água, possibilitando trabalhar com temperaturas baixas sem

o risco de congelamento. No interior do tubo cilíndrico há uma pá de agitação que faz com que a água permaneça em contato com o gás e um termopar, que faz a leitura da temperatura do interior do reator.

Depois que a solução é acrescentada ao reator, a célula é fechada, onde os parafusos são sempre apertados na diagonal, para que a célula não sofra deformações. Finalmente o reator é pressurizado com uma mistura de 0,499 % de nitrogênio, 0,410 % dióxido de carbono, 0,02 % de n-hexano, 10,03 % de etano, 2,002 % de propano, 0,04% de n-butano, 0,05 % de iso-butano e 86,95 % de metano, chamada de mistura padrão, que é abastecida por um vaso de alta pressão da autoclave engineers que está conectado ao reator. Acoplado ao reator, tem-se também uma torre de controle, da autoclave engineers, que permite controlar a temperatura, pressão e agitação no reator e no vaso de pressão. Há um software, junto ao reator, que acompanha a formação do hidrato, registrando todas estas variações ocorridas enquanto o experimento se encontra em andamento.

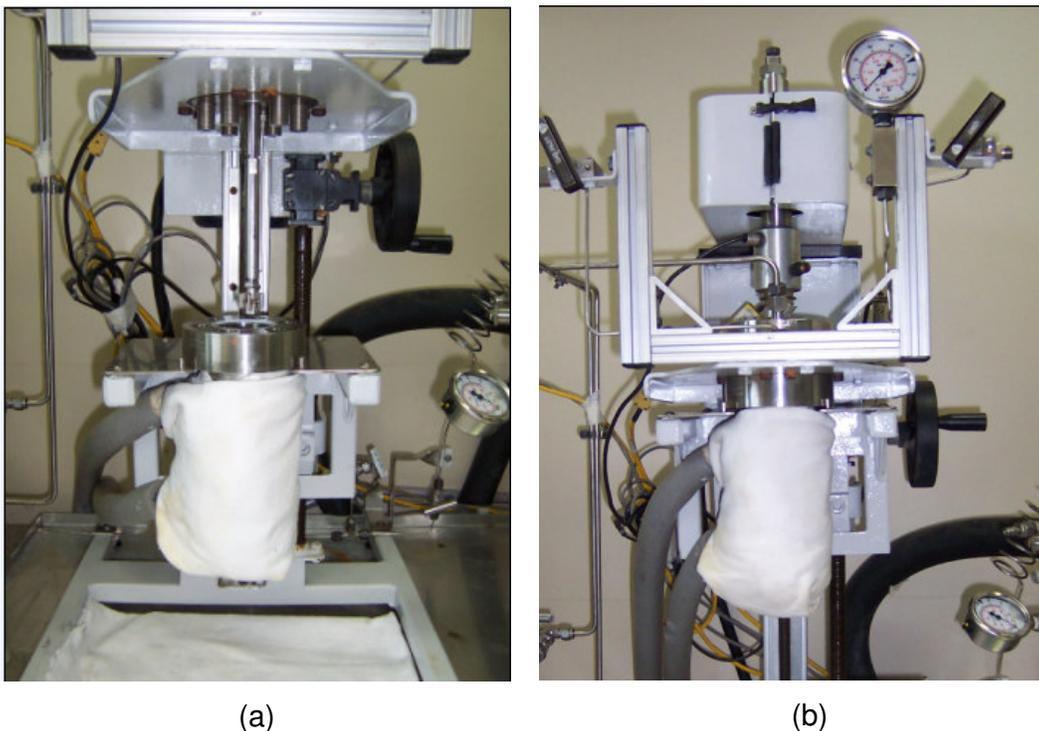


Figura 5 Reator de alta pressão: (a) Célula aberta, onde pode ser visto o agitador, que vai ao centro; (b) Célula fechada, pronta para se iniciar o experimento.

4.1.2 Preparação de emulsões

As amostras de óleo são previamente analisadas em um titulador Karl Fisher, para se determinar a quantidade de água presente na amostra. O método de Karl Fisher se baseia na oxidação do enxofre por iodo em presença de água. A água presente na amostra reage com o reagente, podendo-se determinar a quantidade de água (miligrama) que reagiu com um mililitro do reagente Karl Fisher. O titulador utilizado é da metrohm, modelo Titrando 836, mostrado na figura abaixo:



Figura 6 Titulador utilizado para medir o teor de água em amostras

O teor de água na amostra é calculado para se garantir que a quantidade de água presente na emulsão é real, pois se o teor de água da amostra for superior a 1 %, antes de se preparar a emulsão é descontado a quantidade de água já existente no óleo.

Descontada a quantidade de água presente na amostra, são preparadas 250 ml de emulsão com 10 % e 30 % de água para todo o óleo em estudo.

A emulsão é feita incorporando a água aos poucos no óleo, isso é feito em um frasco de plástico com tampa onde sofre uma pré-agitação (manualmente), para não ocorrer separação das fases depois da emulsão pronta. Em seguida a emulsão

vai para um agitador/homogeneizador da polytron modelo PT 3100 por 3 minutos com uma rotação de 8000 rpm , obtendo-se uma emulsão de boa qualidade.

A água utilizada para o preparo da emulsão também é uma água salina, para que represente bem as características de extração de petróleo em águas subterrâneas. A água salina é preparada em um balão volumétrico de 1 litro, onde foi utilizada 50 g de cloreto de sódio (NaCl) da Merck em água deionizada até se completar 1 litro e utilizada na emulsão.

Para se observar a formação de hidratos nas emulsões, foi preciso a incorporação de gases formadores de hidratos, pois somente em óleos (emulsões e nos oleodutos) não se forma hidratos pela falta de gases.

Coloca-se 60 ml da emulsão, na célula do reômetro, dentro dessa célula possui um sensor que registra a viscosidade da emulsão ao longo do experimento, podendo saber se o hidrato é formado.

Em seguida a célula é fechada e pressurizada com a mistura padrão, de composição citada no item 4.1.1. A célula é colocada em uma estufa com agitação, da marca nova ética, por 1 hora sem aquecimento, onde o gás é incorporado a emulsão, garantindo que o hidrato irá se formar. Somente quando a emulsão é muito viscosa aquecesse a emulsão até 50 °C. A pressão final da célula quando foi retirada da estufa é menor que a pressão que a célula foi pressurizada, mostrando que o gás se dissolveu na emulsão e se estabilizou.

Por fim a célula é colocada no reômetro rotacional por cerca de 1000 minutos, com uma taxa de cisalhamento de 50 rotações por segundo. Todas as variações no decorrer do experimento são registradas pelo software Rheowin que é uma ferramenta do reômetro onde são gerados os gráficos de viscosidade versus tempo.

4.2 MÉTODO NUMÉRICO

4.2.1 Método termodinâmico

A investigação das propriedades termodinâmicas dos hidratos de gás será realizada por um código computacional que se baseia nas equações de van der Waals e Platteeuw e nas equações de estado de Peng-Robinson ou de Soave Redlicg-Kwong (SRK). No equilíbrio, o potencial químico da água na fase líquida ou na fase sólida (α) deve ser igual ao potencial químico da água na fase hidrato (H), isto é:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (2)$$

O potencial químico da água na fase α (μ_w^α) é dado conforme a Equação (3) a seguir:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + RT \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) \quad (3)$$

E segundo van der Waals e Platteeuw, o potencial químico da água na fase hidrato (μ_w^H) é dado pela Equação (4).

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (4)$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura, ν_i é o número de cavidades do tipo i por molécula de água no retículo cristalino e θ_{ki} é a probabilidade de um elemento i vir a ser ocluído em uma cavidade do tipo k fornecido pela equação a seguir:

$$\theta_{ki} = \frac{C_{ki} f_{ki}}{\left(1 + \sum_j C_{ji} f_j\right)} \quad (5)$$

sendo C_{ki} a constante de adsorção de Langmuir e f_j é a fugacidade do componente na mistura gasosa. De posse das constantes de Langmuir e das fugacidades, pode-se obter o valor das probabilidades de oclusão dos compostos gasosos em qualquer temperatura e pressão.

Fazendo-se a igualdade dos potenciais químicos, rearranjando a equação tem-se:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_0}{RT} dP = \ln \left(\frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k \theta_{ki} \right) \quad (6)$$

onde $\Delta\mu_0, \Delta H_0, \Delta V_0$ são os valores das diferenças do potencial químico, entalpia molar e volume molar, respectivamente, entre a água no retículo cristalino “vazio” e um estado de agregação puro (líquido ou sólido) à temperatura de 273,15K. Tais valores podem ser encontrados na tabela 1. ΔC_p é a capacidade calorífica, f_w^α é a fugacidade da água na fase α , f_w^0 é a fugacidade da água em um estado de agregação puro, ν_i é o número de cavidades do tipo i por molécula de água no retículo cristalino, θ_{ki} é a probabilidade de um elemento i vir a ser ocluído em uma cavidade k , \bar{T} é a temperatura média entre a temperatura T e a temperatura de referência da água, T_0 , e R é a constante dos gases.

Tabela 1 Constante física usada na equação 6 (53)

| Propriedade | Unidades | Estrutura I | Estrutura II |
|---------------------|----------------------|-------------|--------------|
| $\Delta\mu_0 (liq)$ | J/mol | 1264 | 883 |
| $\Delta H_0 (liq)$ | J/mol | - 4858 | - 5201 |
| $\Delta H_0 (gelo)$ | J/mol | 1151 | 808 |
| $\Delta V_0 (liq)$ | cm ³ /mol | 4,6 | 5 |
| $\Delta V_0 (gelo)$ | cm ³ /mol | 3,0 | 3,4 |
| $\Delta C_p (liq)$ | J/mol K | 39,16 | 39,16 |

O problema do equilíbrio é resolvido quando a Equação (6) é satisfeita. Por tratar-se de uma equação implícita na pressão, usa-se um método iterativo para calcular a pressão de dissociação em equilíbrio com uma dada temperatura. O método numérico utilizado foi o da bissecção⁵⁴.

O cálculo da fugacidade do gás na mistura gasosa é feito pela equação a seguir:

$$F_i = y_i \phi_i P \quad (7)$$

onde y_i é a fração dos gases presentes na formação dos hidratos, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade e P a pressão de dissociação.

Para o cálculo do coeficiente de fugacidade utilizará a relação P-V-T de Peng-Robinson e/ou a relação P-V-T de Soave-Redlich-Kwong (SRK). A forma geral de uma relação P-V-T é:

$$P = P_R + P_A \quad (8)$$

sendo P_R a pressão de repulsão e P_A a pressão de atração, onde somente a pressão de atração difere para as duas equações. Nas equações abaixo estão a pressão de atração para a equação de Peng-Robinson e SRK respectivamente.

$$P_A = \frac{a(T)}{\underline{v}(\underline{v}+b)+b(\underline{v}-b)} \quad (9)$$

$$P_A = \frac{a(T)}{\underline{v}(\underline{v}+b)} \quad (10)$$

Para uma maior facilidade para implementação computacional a equação (9) e (10) é utilizada em sua forma cúbica, para as equações de Peng-Robinson e SRK respectivamente, sendo apresentada pelas equações a seguir:

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (11)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0 \quad (12)$$

onde, Z é o fator de compressibilidade e A e B são parâmetros que são calculados segundo as equações abaixo, sendo iguais para as duas equações:

$$A = \frac{aP}{RT^2} \quad (13)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (14)$$

onde, a é uma função da temperatura e do fator acêntrico da molécula, P a pressão de dissociação, R a constante dos gases, T a temperatura de operação e b um parâmetro de mistura. Os parâmetros a e b são calculados segundo a regra de mistura abaixo:

Peng-Robinson

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

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

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0,5}) \quad \alpha_i^{0,5} = 1 + (0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{0,5}) \quad (17)$$

$$a = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad a = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (18)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad b_i = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (19)$$

$$b = \sum_i^N y_i b_i \quad b = \sum_i^N y_i b_i \quad (20)$$

De posse de todos os dados é possível obter o coeficiente de fugacidade para cada componente existente na formação dos hidratos de gás para a equação de Peng-Robinson e SRK respectivamente, conforme as equações a seguir:

$$\phi_i = \exp \left(-\ln(Z - B) + (Z - 1)B'_i - \frac{A}{2^{1,5}B} (A'_i - B'_i) \ln \left(\frac{Z + (2^{0,5} + 1)B}{Z - (2^{0,5} - 1)B} \right) \right) \quad (21)$$

$$\phi_i = \exp \left(-\ln(Z - B) + (Z - 1)B'_i - \frac{A}{B} (A'_i - B'_i) \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \right) \quad (22)$$

Sendo A'_i e B'_i parâmetros definidos pelas equações a seguir para as duas relações:

$$A'_i = \frac{1}{a} \left[2a_i \sum_i^N y_i (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (23)$$

$$B'_i = \frac{b_i}{b} \quad (24)$$

Podendo assim calcular a fugacidade para cada componente da mistura gasosa utilizando-se a equação (25).

$$F_i = y_i P \exp \left(-\ln(Z-B) + (Z-1)B_i' - \frac{A}{2^{1.5}B} (A_i' - B_i') \ln \left(\frac{Z + (2^{0.5} + 1)B}{Z - (2^{0.5} - 1)B} \right) \right) \quad (25)$$

Para o cálculo do potencial químico da água na fase hidrato é necessário obter a constante de Langmuir do gás formador de hidrato, para isso utiliza-se a equação proposta por Munck⁵³ que utiliza os parâmetros A_{ki} e B_{ki} e temperatura, como mostra a Eq. (26):

$$C_{ki} = \left(\frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left(\frac{B_{ki}}{T} \right) \quad (26)$$

sendo C_{ki} a constante de adsorção de Langmuir e " A_{ki} e B_{ki} " são as constante ajustada empiricamente para cada componente gasoso, que são apresentadas na tabela 2. De posse das constantes de Langmuir e das fugacidades, pode-se obter o valor das probabilidades de oclusão dos compostos gasosos (θ_{ki}) em qualquer temperatura e pressão, calculada pela equação (5) citada anteriormente.

Tabela 2 Parâmetros A e B para o cálculo da constante de Langmuir⁵³

| Gás | Estrutura | Cavidade Pequena | | Cavidade Grande | |
|------------------|-----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| | | A x 10 ³ (K/atm) | B (K) | A x 10 ³ (K/atm) | B (K) |
| C1 | 1 | 0,7228 | 3187 | 23,35 | 2653 |
| | 2 | 0,2207 | 3453 | 100,0 | 1916 |
| C2 | 1 | 0,0 | 0,0 | 3,039 | 3861 |
| | 2 | 0,0 | 0,0 | 240,0 | 2967 |
| C3 | 2 | 0,0 | 0,0 | 5,455 | 4638 |
| iC4 | 2 | 0,0 | 0,0 | 189,3 | 3800 |
| C4 | 2 | 0,0 | 0,0 | 30,51 | 3699 |
| N ₂ | 1 | 1,617 | 2905 | 6,078 | 2431 |
| | 2 | 0,1742 | 3082 | 18,0 | 1728 |
| CO ₂ | 1 | 0,2474 | 3410 | 42,46 | 2813 |
| | 2 | 0,0845 | 3615 | 851,0 | 2025 |
| H ₂ S | 1 | 0,0250 | 4568 | 16,34 | 3737 |
| | 2 | 0,0298 | 4878 | 87,2 | 2633 |

Para o cálculo da fugacidade da água na fase α , consideram-se duas situações distintas: sem a adição de inibidores e com a adição de inibidores da formação de hidratos de gás.

Quando não existe a adição de inibidores, a fase α é rica em água pura, possibilitando a seguinte aproximação:

$$f_w^\alpha = f_w^\alpha(T, P, x_w = 1) = f_w^0(T, P) \quad (27)$$

onde f_w^0 é a fugacidade da água em um estado de referência.

Quando se adiciona inibidor, para que se retarde a formação do hidrato, a água forma uma mistura líquida com o inibidor, exigindo um novo equacionamento para o cálculo da fugacidade. A fugacidade de um elemento i em uma mistura líquida esta relacionada com a sua atividade (\hat{a}_i), conforme a Eq. (28):

$$\hat{f}_i = \hat{a}_i f_i^0 \quad (28)$$

A atividade é calculada segundo a Eq. (29):

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i \quad (29)$$

onde γ_i representa o coeficiente de atividade e x_i a fração molar da espécie i em solução.

Substituindo a Eq. (29) na Eq. (28) temos a fugacidade da água em uma solução com inibidor.

$$\hat{f}_w = x_w \gamma_w f_w^0 \quad (30)$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade (γ_i) foi utilizado o modelo UNIQUAC, originalmente desenvolvido por Abrams e Prausnitz⁵⁵. O modelo visa obter uma interpretação mais precisa para misturas líquidas contendo moléculas de diferentes formas e tamanhos.

Cada molécula na fase líquida é dividida em segmentos no qual cada um ocupe uma célula. Sendo assim, uma molécula de um componente i é dividida em vários segmentos, porém sua área de contato externa podem diferir entre si. O número de segmentos por molécula é denotado por r_i e o parâmetro representativo da área superficial externa da molécula é dado por q_i .

O cálculo do coeficiente de atividade é feito pela soma de duas parcelas. A parcela combinatorial, que considera a contribuição dos tamanhos moleculares e a parcela devido às interações energéticas entre as moléculas, como está apresentado na Eq. (31).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (31)$$

A parcela combinatorial é dada segundo a equação a seguir:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{1}{2} Z q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (32)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica, θ_i a fração de área e x_i a fração molar do componente i . As frações de área e de volume são calculadas conforme equações abaixo:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_i^n x_i q_i} \quad (33)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i^n x_i r_i} \quad (34)$$

A parcela devido às interações energéticas é calculada segunda a Eq. (35):

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{ki} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \psi_{il}}{\sum_k \theta_k \psi_{kl}} \right] \quad (35)$$

onde:

$$\psi_{ki} = \exp \left(- \frac{a_{ki}}{T} \right) \quad (36)$$

Os parâmetros de interação binária a_{ki} são retirados da literatura⁵³.

O programa termodinâmico mostrado acima fornece a temperatura e a pressão de equilíbrio para a formação dos hidratos de gás, que será usado como dados de entrada para o modelo do campo de fase.

4.2.2 Modelo do campo de fase

No modelo do Campo de Fases, o estado de todo o sistema (núcleo sólido, meio líquido e interface) é representado por um único parâmetro, conhecido como variável do campo de fase (ϕ). Para a região sólida (núcleo solidificado) $\phi = +1$, para a região líquida $\phi = 0$ e conseqüentemente a interface está entre 0 e +1. A faixa no qual ocorre a mudança da variável do Campo de Fase representa a espessura da interface.

A evolução com o tempo do núcleo formado é proporcional à variação de um funcional de energia livre com relação à variável ϕ , segundo Bhadeshia⁵⁶. Esta relação é mostrada a seguir de forma modificada para representar o transporte do sólido formado no interior da corrente fluida:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\bar{U}\phi) = -M \frac{\partial F}{\partial \phi} \quad (37)$$

Sendo M a mobilidade e F o termo que descreve como a energia livre varia em função de ϕ . O termo F descreve como a energia livre varia em função da variável ϕ , sendo representado pela equação 38.

$$F = \int_v \left[f_0 \{ \phi, T \} - \frac{\epsilon^2}{2} (\nabla \phi)^2 \right] dV \quad (38)$$

A equação acima foi obtida por Cahn, apud Bhadeshia⁵⁶, o referido autor assumiu que a densidade de energia livre pode ser resolvida por uma expansão de série de Taylor de multivariáveis, sendo V e T o volume e a temperatura respectivamente. O segundo termo da equação só depende do gradiente de ϕ , sendo diferente de zero na região da interface e o sinal negativo favorece a diminuição da energia livre do sistema devido a esse gradiente. O primeiro termo representa a soma das energias livres do núcleo formado e do meio líquido, contendo também uma variável que representa a energia livre de excesso devido à interface.

O modelo matemático para a formação dos hidratos consiste ainda na equação de transporte de energia, representada pela equação abaixo, sendo resolvida simultaneamente com a equação de fase

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{U}T) = D\nabla^2 T + \frac{\Delta H}{C_p} h'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (39)$$

O primeiro termo do lado esquerdo da igualdade representa o termo transiente. O primeiro termo do lado direito da igualdade é o termo difusivo, onde D é a difusividade térmica. O segundo e terceiro termo representa o termo fonte da equação de energia, sendo o ΔH o calor latente liberado para o meio no processo de formação dos hidratos, C_p é o calor específico e U o calor extraído do processo, permitindo que a temperatura do sistema permanecesse constante, fazendo com que esse avançasse para dentro da região líquida representando assim o experimento realizado por Gayet et al²⁰. A equação de energia (39) é acoplada a equação de fase (37) através do termo fonte.

As equações 37 e 39 foram discretizadas pelo método dos volumes finitos⁵⁷. A equação de energia (equação 39) foi resolvida em um esquema implícito, o que garante a convergência para qualquer passo no tempo, já para a equação de fase (37), foi utilizado um esquema explícito.

As propriedades locais como capacidade térmica, condutividade térmica e densidade foram consideradas individualmente e calculadas localmente para as fases gás, líquido e hidrato, aplicando-se o modelo de misturas.

4.2.2.1 Campo de fase 2D

Para o modelamento do campo de fase 2D a energia livre é representada pela equação 40.

$$f_0 = h(\phi) f^s + (1 - h(\phi)) f^l + Wg(\phi) \quad (40)$$

As variáveis f^s e f^l representam a densidade de energia livre das fases sólida e líquida respectivamente. W é o fator de energia livre de excesso, parâmetro este que será relacionado com outras propriedades do hidrato. $h(\phi)$ e $g(\phi)$ estão representadas abaixo pelas equações 41 e 42 respectivamente, segundo Wheeler⁵⁸.

$$h(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (41)$$

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2 \quad (42)$$

A função $g(\phi)$ é nula em $\phi = 0$ e $\phi = 1$, como mostra a figura 7. Garantindo que a densidade de energia terá valores diferentes de zero somente na região da interface.

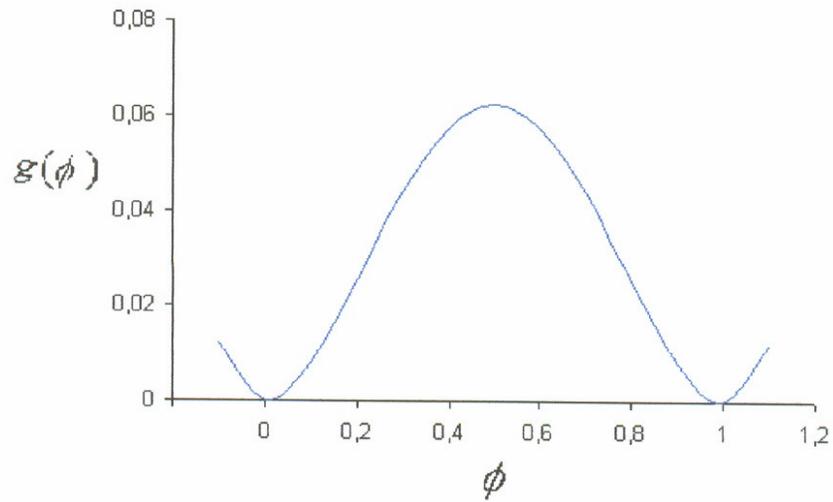


Figura 7 Função $g(\phi)$ versus a variável de fase

A função $h(\phi)$ é uma função suavizante na transição da fase líquida para a fase sólida na região da interface, ou seja, para que ϕ tenha um comportamento suave dentro dos valores limites (0 e 1), conforme a figura 8.

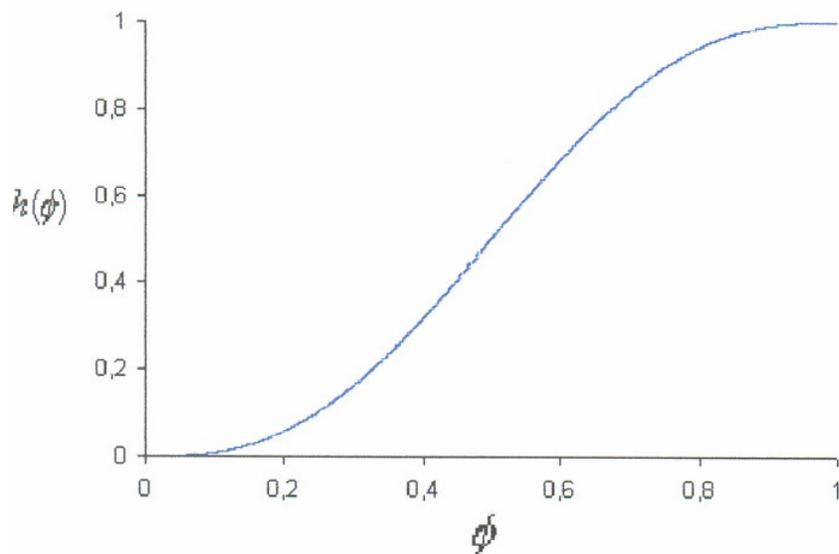


Figura 8 Função suavizante na transição líquido para sólido na região da interface.

Substituindo as equações 41 e 42 na equação 40 e, por conseguinte na equação do campo de fase, obteremos:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\bar{U}\phi) = M [\varepsilon^2 \nabla^2 \phi + h'(\phi) \{f^L - f^s\} - W g'(\phi)] \quad (43)$$

Para a formação de hidratos, a força motriz do processo pode ser representada pela equação a seguir:

| | |
|--|------|
| $f^L - f^s = -\frac{\Delta H}{T_f}(T - T_f)$ | (44) |
|--|------|

Substituindo a equação 44 na equação 43 teremos:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \text{div}(\bar{U}\phi) = M(\theta) \left[\varepsilon(\theta)^2 \nabla^2 \phi - h'(\phi) \frac{\Delta H}{T_f}(T - T_f) - W g'(\phi) \right] \quad (45)$$

Na equação 45 o termo do lado esquerdo da igualdade representa o termo transiente, o primeiro termo do lado direito representa o termo difusivo, o segundo a força motriz do processo e o último termo a energia livre de excesso devida à tensão superficial na região da interface. $h'(\phi)$ e $g'(\phi)$ são as derivadas das equações 41 e 42 respectivamente em relação à ϕ . E todo o termo entre colchetes da equação 45 representa a variação da energia livre.

A equação acima fornece a diferença entre as energias livre do líquido e do sólido no processo de formação dos hidratos e próximo a ele. ΔH é o calor latente liberado para o meio na transformação de fase no processo de formação dos hidratos, T_f é a temperatura de formação e T é a temperatura calculada pela equação da energia. M é o parâmetro que determina a mobilidade da equação de fase controlando o termo transiente.

Os parâmetros $M(\theta)$ e $\varepsilon(\theta)$ são determinados pela equação 46 e 47, respectivamente, de forma similar proposta por Wheeler⁵⁸.

$$M_{(\theta)} = M_0 (1 + \delta_m \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (46)$$

$$\varepsilon_{(\theta)} = \varepsilon_0 (1 + \delta_\varepsilon \cos j(\theta - \theta_0)) \quad (47)$$

onde δ_m e δ_ε são as constantes de anisotropia. O valor de j controla o número de pontas das dentritas, que para o caso dos hidratos, foram feitas simulações para que a morfologia do hidrato formado tivesse boa concordância com os resultados experimentais²⁰. A constante θ_0 é a orientação da interface com a máxima anisotropia, sendo o crescimento preferencial determinado previamente por θ_0 .

Para se determinar o parâmetro M , segundo Kim *et al*⁵⁹, algumas hipóteses simplificadoras são necessárias, admitindo-se para a equação de fase que uma interface plana unidimensional se move com velocidade constante. Sendo representada pela equação 48 essa relação:

$$M_0 = \frac{T_f \mu^k}{2,73 \Delta H \lambda} \quad (48)$$

Os parâmetros ε e W são relacionados com a espessura da interface (λ) e com a tensão superficial (σ). Estas relações foram obtidas de forma similar proposta por Wheeler *et al*⁵⁸ que admitiram que a condição de equilíbrio ($\partial\phi/\partial t = 0$) é obtida se ϕ é constante com valores iguais a 0 ou +1. Esta situação corresponde ao líquido ou ao sólido monofásico, respectivamente. Assim, se a temperatura $T = T_f$ para uma transição unidimensional de uma interface plana entre o líquido ($\phi = 0$) e o sólido ($\phi = +1$), onde ϕ varia na direção normal (direção x) à interface. O desenvolvimento mais detalhado pode ser visto na tese de doutorado de Furatdo⁶⁰, admitindo-se as considerações acima, chega-se nas seguintes equações:

$$\varepsilon = \sqrt{2,73 \lambda \sigma} \quad (49)$$

$$W = 6,6 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (50)$$

Onde μ^k é o coeficiente cinético interfacial, λ é a espessura da interface e σ é a tensão superficial.

A relação entre a espessura da interface (λ) e os parâmetros ε e W , utilizado no modelo, conforme Wheeler⁵⁸ é dada pela equação 51.

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2w}} \quad (51)$$

O valor da espessura da interface é uma relação de dois efeitos opostos. A interface tenderá a uma forma abrupta para minimizar o volume do material e também a difundir para reduzir a energia associada com o gradiente de ϕ . A espessura da interface é definida pela distância, através do qual ϕ varia de 0,1 a 0,9.

Para se obter a morfologia da interface similar as estruturas estudadas, é necessário a introdução da anisotropia e da instabilidade de frente de solidificação. Para a anisotropia assumi-se que ε depende de um ângulo e que este é a orientação do vetor normal à interface com relação ao eixo x. Entretanto, para essa mudança é necessário uma nova derivação da equação 38, resultando em uma equação de fase com termos de derivada cruzadas, apresentada pela equação 52.

$$\frac{1}{M(\theta)} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\nabla \cdot (\varepsilon(\theta)^2 \nabla \phi) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - w g'(\phi) - h'(\phi) \frac{\Delta H}{T_f} (T - T_f) \right) \quad (52)$$

A fonte de instabilidade foi implementada no modelo do Campo de Fase por uma fonte de ruídos incluída na equação de fase (equação 37). Os ruídos representam as perturbações que ocorrem na interface, como as vibrações no molde, presenças de elementos estranhos, etc. Foram gerados números aleatórios, segundo a equação que Warren et al.⁶¹ propuseram para gerar a instabilidade na interface. Sendo apresentado pela equação seguinte:

$$N = 16 a r \phi^2 (1 - \phi)^2 \quad (53)$$

Na equação 53 r é o número aleatório, que é gerado entre -1 e +1. O parâmetro “ a ” é o fator de amplitude do ruído, que pela equação, nota-se que o valor

máximo é 0,5, sendo nulo em $\phi = 0$ e $\phi = +1$, que representam a região líquida e sólida respectivamente, garantindo que os ruídos só serão gerados na região da interface.

Quanto às condições de contorno, é possível defini-las de forma mais apropriada e particular de acordo com o fenômeno físico envolvido em cada simulação, assim como a inclusão ou não de termos fonte no cálculo.

Como a formação de hidratos é um processo análogo à cristalização⁸, com nucleação e crescimento, calculou-se a fração de hidrato formado pelo método do campo de fase, fazendo-se uma comparação com a teoria clássica de Johnson-Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK)⁶²⁻⁶⁶.

Esta equação descreve corretamente o processo cinético ao assumir uma distribuição aleatória dos sítios de nucleação e a razão de crescimento linear do grão como constante até a ocorrência do *impingement*, ou seja, a equação de JMAK leva em consideração a distribuição aleatória dos núcleos, a taxa constante de crescimento e a saturação de sítios de nucleação, onde todos os grãos formam no início do processo. Essa equação foi desenvolvida entre os anos de 1937 a 1941. E apesar do tempo, esse modelo foi e ainda é, muito usado devido sua extrema simplicidade. De fato, a essência do modelo pode ser resumida com uma relação muito simples:

$$X_v = 1 - \exp \left(- (Kt^n) \right) \quad (54)$$

onde, t é o tempo efetivo, n é o expoente de Avrami e K é uma dependência da constante cinética. Essa constante cinética é uma dependência da constante de velocidade de Arrhenius com a temperatura, fornecida pela equação abaixo:

$$K = K_0 \exp \left(\frac{-E_c}{RT} \right) \quad (55)$$

onde, K_0 é o fator de frequência, E_c é a energia de ativação e T é a temperatura.

4.2.2.2 Campo de fase 3D

Semelhante ao modelo 2D, no modelo do campo de fase 3D na região sólida (núcleo solidificado) $\phi = +1$, para a região líquida $\phi = 0$ e conseqüentemente na região da interface, transição da região líquida para sólida ocorre suavemente, variando-se entre 0 e + 1.

Porém para a modelagem da equação do campo de fase em 3D a equação 52 foi estendida, acrescentando novos termos para as derivadas cruzadas. Então a nova equação do campo de fase tem a seguinte forma:

$$\frac{1}{M(\theta, \psi)} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \left(\begin{aligned} & \nabla \cdot (\varepsilon(\theta, \psi)^2 \nabla \phi) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta, \psi) \varepsilon'(\theta, \psi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(\theta, \psi) \varepsilon'(\theta, \psi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon(\theta, \psi) \varepsilon'(\theta, \psi) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta, \psi) \varepsilon'(\theta, \psi) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta, \psi) \varepsilon'(\theta, \psi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta, \psi) \varepsilon'(\theta, \psi) \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - \text{wg}'(\phi) - h'(\phi) \frac{\Delta H}{T_f} (T - T_f) \end{aligned} \right) \quad 56$$

A equação da energia utilizada para esta simulação é similar à utilizada na modelagem 2D, mostrada abaixo por comodidade:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \text{div}(\vec{U}T) = D \nabla^2 T + \frac{\Delta H}{C_p} h'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (57)$$

Considerando a parte anisotrópica do modelo, ε e M não depende somente de um ângulo e sim de dois e estes são as orientações do vetor normal à interface com relação aos eixos x e z, apresentada pela equações 58 e 59.

$$\varepsilon_{(\theta, \psi)} = \varepsilon_0 (1 + \delta_\varepsilon \cos j(\theta - \theta_0) + \delta_\psi \cos k(\psi - \psi_0)) \quad (58)$$

$$M_{(\theta, \psi)} = M_0 (1 + \delta_\varepsilon \cos j(\theta - \theta_0) + \delta_\psi \cos k(\psi - \psi_0)) \quad (59)$$

onde δ_ε e δ_ψ são as constantes de anisotropia. O valor de j e k controla o número de anisotropia, que para o caso dos hidratos, foram feitas simulações para que a morfologia do hidrato formado tivesse boa concordância com os resultados experimentais²⁰. As constantes θ_0 e ψ_0 são as orientações da interface com a

máxima anisotropia. O ângulo formado pelo plano perpendicular ao eixo x corresponde a θ , enquanto o ângulo formado com o eixo z é representado pelo ψ .

O fator de energia livre de excesso (W), $h'(\phi)$ e $g'(\phi)$ e os parâmetros como tensão superficial, a mobilidade da interface (M_0), a anisotropia (ε_0) e a espessura da interface foram calculados de forma análoga ao apresentados no item acima.

Em uma primeira abordagem da simulação a anisotropia da formação dos hidratos de gás não foi considerada. Esta aproximação foi assumida com base em observações de hidratos formados em escala laboratorial. Portanto, as equações 46 e 47 reduzem a:

$$M_{(\theta)} = M_0 \quad (60)$$

$$\varepsilon_{(\theta)} = \varepsilon_0 \quad (61)$$

4.2.2.3 Escoamento

O desenvolvimento do modelo matemático consiste em considerar a fluidodinâmica do processo de escoamento em tubulações. Em seguida faz necessário o acoplamento do modelo do campo de fase em 3D, podendo-se analisar como ocorre a aderência do hidrato e a seu crescimento.

As equações diferenciais parciais do modelo de escoamento são discretizadas para serem resolvidas por uma malha não ortogonal, tendo a necessidade da introdução de condições iniciais e de contorno. Essas equações são resolvidas em um complexo código computacional, utilizando-se o Fortran 90/95 como ferramenta de resolução. O modelamento segue os fundamentos utilizados por Castro⁶⁷, porém com modificações para o escoamento e a formação dos hidratos de gás (modelo do campo de fase). O procedimento de cálculo, entretanto, não sofrerá mudanças, somente a adaptação do modelo para o escoamento em questão e o acoplamento do campo de fase para o crescimento dos hidratos.

O modelamento de escoamentos analisando as transições de fase, bem como a formação de hidratos de gás utilizando o modelo do campo de fase, não são técnicas novas, pois vários pesquisadores fazem uso dessas formulações para

estudar seus comportamentos. Porém, seus estudos são feitos de forma separada, pois são fenômenos complexos de serem modelados e simulados. Por este motivo o modelo proposto pelo presente estudo visa o acoplamento dos fenômenos levando-se em conta à cinética e a termodinâmica do hidrato, caracterizando assim um aspecto inédito desta tese de doutorado, uma vez que a formação do hidrato é de grande interesse tecnológico e cujo fenômeno ainda não foi sistematicamente estudado.

A modelagem matemática para o escoamento pode ser formulada pelas equações de transporte de massa, momento e energia, no qual os fenômenos envolvidos no interior das tubulações podem ser representados pela equação geral do transporte representada a seguir:

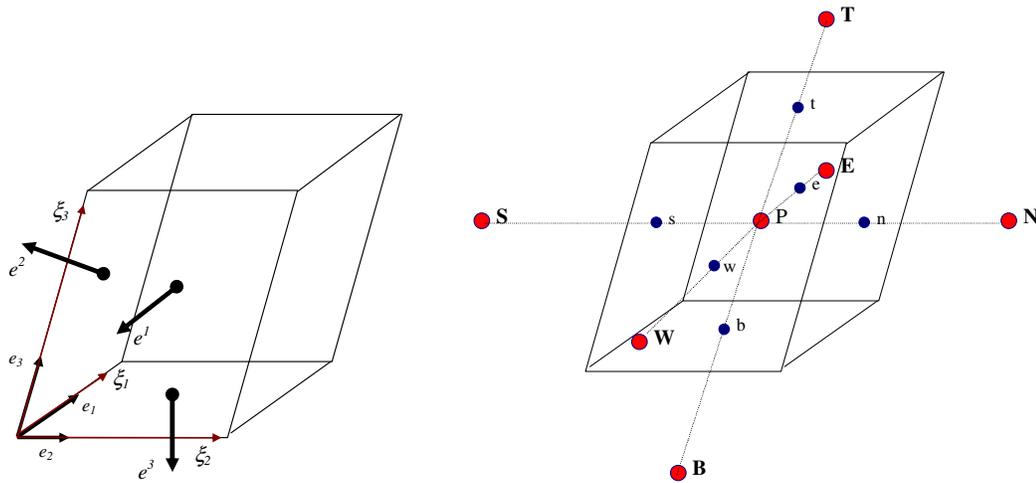
$$\frac{\partial(\varepsilon_i \rho_i \phi_{i,k})}{\partial t} + \text{div}(\varepsilon_i U_i \phi_{i,k}) = \text{div}(\varepsilon_i \Gamma_{\phi_i} \text{grad} \phi_i) + S_{\phi_i} \quad (62)$$

onde $\phi_{i,k}$ é a variável de interesse, ρ_i é a massa específica, ε_i é a porosidade, nos quais o índice i representa uma fase e k representa um componente ou espécie da variável considerada e Γ_{ϕ_i} o coeficiente efetivo de difusão, que depende da variável de estado a ser resolvida.

Logo, o coeficiente Γ_{ϕ_i} pode ser a viscosidade dinâmica se a equação geral de conservação for à equação de momento e condutividade térmica se a equação for de energia. A composição mássica de cada fase é calculada pela equação de conservação de massa com a fração de cada componente, selecionada como variável dependente. A fase considerada é líquida e sólida, onde serão analisados alguns componentes das respectivas fases para análise, principalmente a sólida, verificando seu comportamento durante o escoamento

O termo fonte, S_{ϕ_i} , representa a geração ou consumo de massa, momento ou energia na unidade de volume, aparecendo de várias formas nas equações de transporte. Uma das principais características do termo fonte são as considerações feitas em relação às interações entre as fases, que resultam no acoplamento das equações de conservação de massa, momento e energia. Fontes de energia podem surgir devido à transformação de fase que ocorre pelo encapsulamento das moléculas de gás pelas moléculas de água, passando de compostos metaestáveis para estáveis, originando então os hidratos.

Essas equações são resolvidas iterativamente pelo método dos volumes finitos, possibilitando uma aproximação para a resolução da equação 62, que consiste em coordenadas generalizadas⁶⁸, onde a mesma é integrada em um volume de controle arbitrário, conforme mostrado na Figura 9. Na discretização temporal utiliza-se um método implícito, enquanto na discretização espacial utiliza-se o esquema “power law”, conforme equações detalhadas no anexo desta tese.



(a) Sistema de coordenadas locais (b) Molécula computacional (6 vizinhos)

Figura 9 Molécula computacional e volume de controle finito para integração das equações de transporte

Foi assumida nas simulações que o campo de velocidades interage com a massa de hidrato formada experimentando uma resistência a passagem de fluxo proporcional a fração de hidrato formada, conforme eq. 63.

$$F = -K\phi(u_l - u_s) \quad (63)$$

onde k é a constante de permeabilidade, relacionada ao número de Reynolds local, ϕ é a variável do campo de fase e u_l e u_s são as velocidades da fase líquida e sólida respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1.1 Formação de hidrato em reator de alta pressão

A solução utilizada no reator de alta pressão foi preparada segundo o item 4.1. Os experimentos foram realizados no reator da autoclave e da Heriot Wat.

Na célula do reator autoclave foi colocado 120 ml de solução (água salina e 0,04 % de SDS), a uma temperatura de 2 °C, medida por termopar localizado no interior da célula, que foi fechada e em seguida o reator foi pressurizado com uma mistura padrão a 1740 psi (120 bar). O reator foi mantido sem agitação e sem acumulador. O acumulador é um vaso de pressão que abastece o reator continuamente com gás, fazendo com que a pressão dentro do reator não diminua.

A temperatura e a pressão do reator são registradas em um software comercial, onde pode-se acompanhar o desenvolvimento do experimento.

A formação do hidrato acontece à medida que a temperatura do reator aumenta representada pela curva rosa, como pode ser visto na figura 10.

A temperatura aumenta porque ocorre uma transformação de fase, onde há liberação de calor⁶⁹, o que pode ser notado por volta dos 100 minutos, onde a temperatura atingiu quase 11 °C. Depois do hidrato formado a temperatura volta a diminuir e novamente estabilizar a 2°C cessando a formação de hidrato.

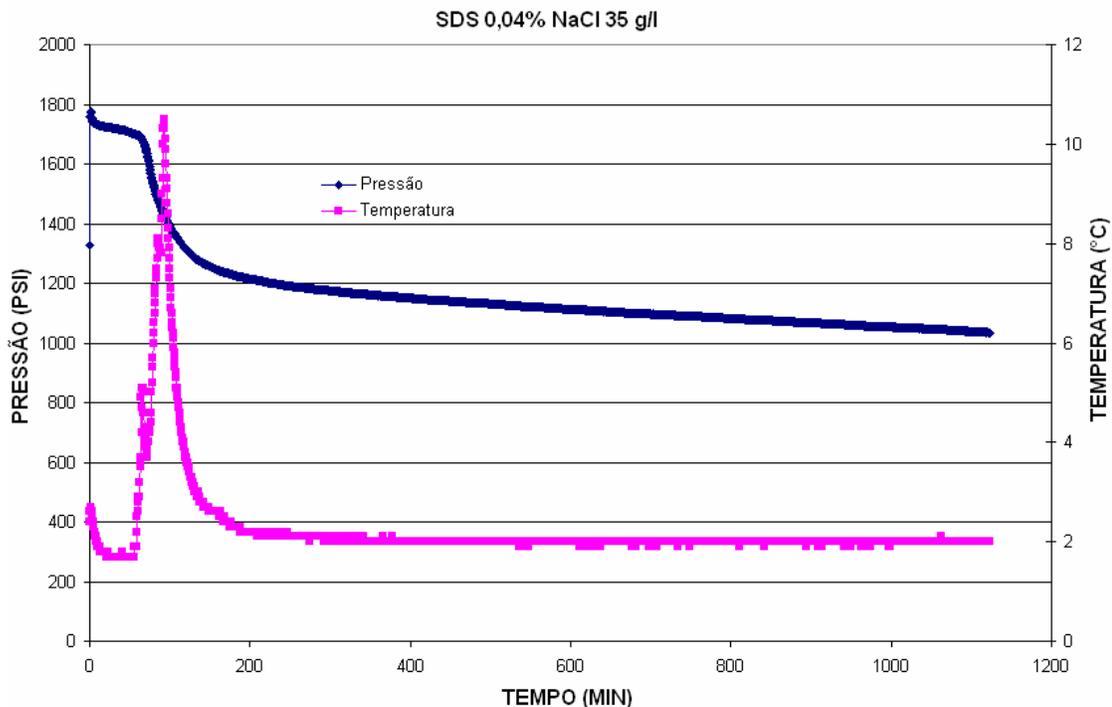


Figura 10 Formação de hidrato de gás em reator de alta pressão da autoclave

Conforme a temperatura do reator aumentava, a pressão passava a diminuir, como se pode observar pela curva em azul da figura 10, pois sem o acumulador acoplado ao reator, o gás está sendo consumido para formação do hidrato, diminuindo então a pressão. A pressão final do reator foi de aproximadamente de 1000 psi.

Na figura 11, observa-se o hidrato formado nesse experimento, onde a aparência do hidrato é semelhante ao gelo.

Logo que a célula foi aberta, fazendo-se a despressurização, o ambiente favorável de formação de hidrato, que é temperatura baixa e pressão elevada é desfeita, podendo-se notar que o hidrato foi se dissolvendo voltando a formar água líquida.

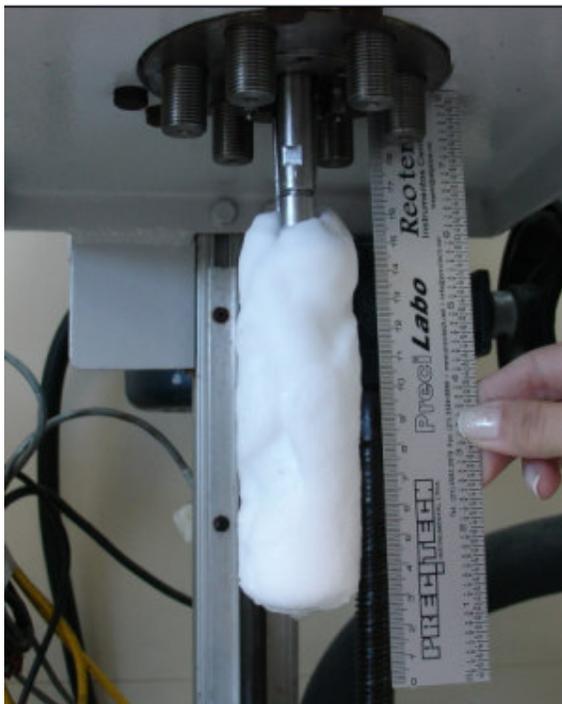


Figura 11 Hidrato formado após 1100 minutos no reator de alta pressão

Quando a célula foi aberta, ainda restavam 35 ml de água livre, que não formou hidrato, sendo o restante da água consumida para a formação de hidrato. Na figura 12 observa-se a quantidade de água livre e dissociada, água está que restou na célula do reator e a água que estava formando hidrato.

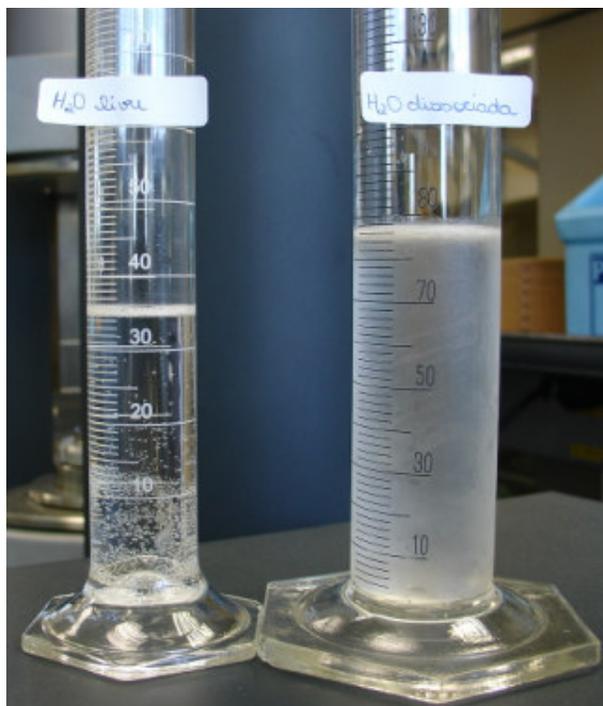


Figura 12 Água livre que restou no reator e dissociada

Na célula do reator Heriot Wat foi acrescentado 270 ml de água milli-Q, que é uma água ultrapura, a uma temperatura de 2 °C, controlado por um banho de etileno glicol, depois da célula fechada, o reator foi pressurizado com uma mistura padrão a 1740 psi (120 bar). O reator foi acoplado ao acumulador, onde a célula era constantemente abastecida com a mistura padrão, com isso a pressão no reator não variava. O experimento foi realizado com uma agitação de 500 rotações por minuto (rpm), sendo o torque no início do ensaio de 0,04 amperes.

A pressão e o torque eram monitorados por uma torre de controle e o consumo de gás e a temperatura eram registrados em um software comercial. Na figura 13, pode-se observar a formação de hidrato à medida que a temperatura do reator aumenta, representado pela curva rosa, já que ocorre transformação de fase, onde a temperatura chega a atingir 11 °C e conseqüentemente houve um aumento no consumo de gás para a formação de hidrato, observado na curva azul.

Já que o ensaio era realizado acoplado ao acumulador, onde o reator estava sendo abastecido constantemente de gás, a pressão final do experimento era igual a pressão inicial.

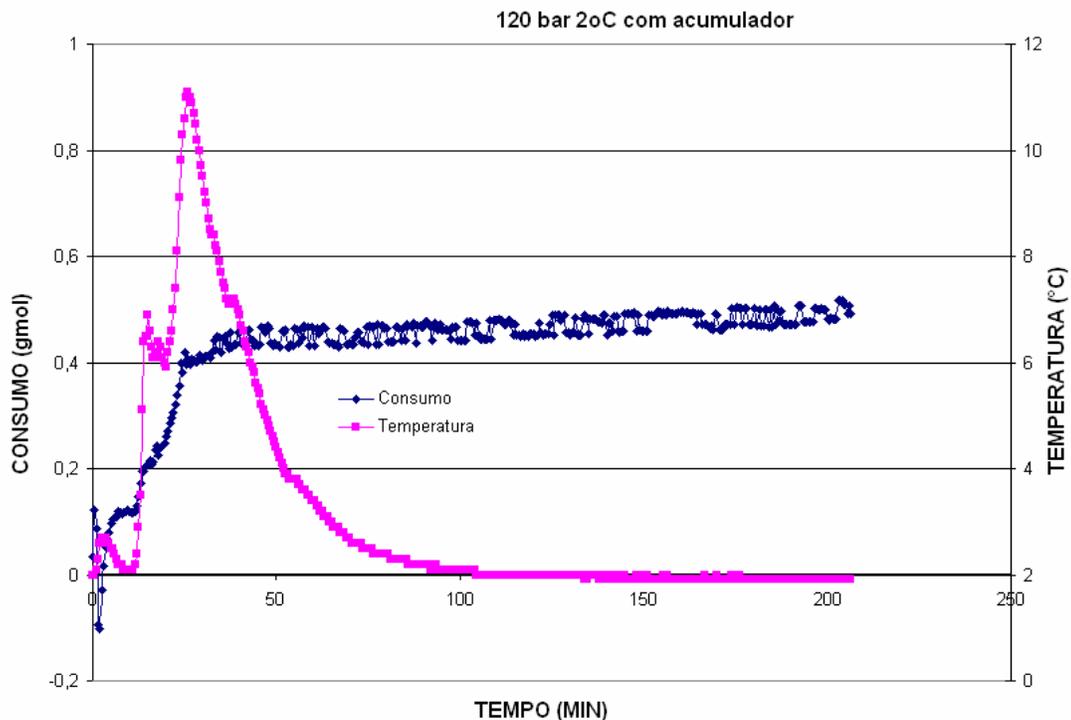


Figura 13 Formação de hidrato de gás em reator de alta pressão da Heriot Wat

Na figura 14 observa-se o hidrato de gás formado no reator de alta pressão da Heriot Wat. Como a pá de agitação desse reator é maior que do reator de alta pressão da autoclave, acreditasse que há uma formação de vórtice impedindo que o hidrato se forme ao longo da pá de agitação.



Figura 14 Hidrato formado após 200 minutos no reator de alta pressão

Dados cinéticos da formação de hidrato de gás foram obtidos depois da nucleação dos cristais de hidrato, representado pela faixa de 0,1 a 0,4 g/mol de gás consumido, onde há então o crescimento dos cristais. Estes dados cinéticos são obtidos quando há o contato do gás com a água dentro do reator de alta pressão, mantendo-se as condições de pressão, temperatura e taxa de agitação constante. Na figura 15 está representado o volume de gás metano consumido por tempo, logo a inclinação desta curva representa a taxa de consumo de gás metano que foi de 0,04 litros por minuto para a agitação de 500 rpm.

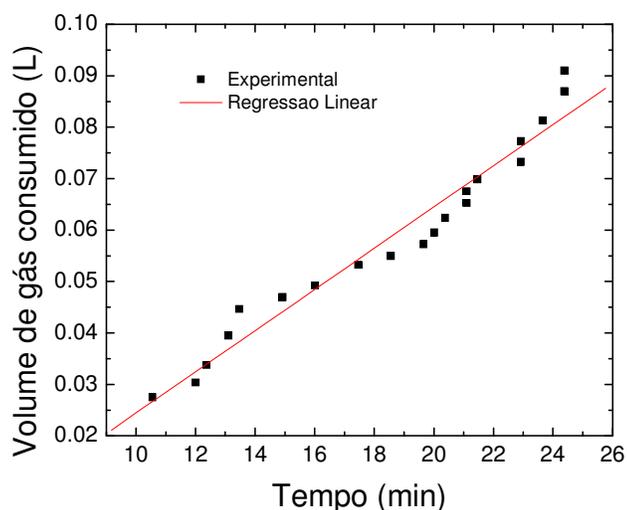


Figura 15 Volume de gás metano consumido na formação de hidrato

A literatura^{10,11} reporta que a taxa de consumo do gás aumenta com a taxa de agitação. Este fato está atribuído ao aumento da área da superfície de contato do gás com a água quando aumenta-se a taxa de agitação. Com os resultados experimentais de formação de hidrato em células de alta pressão é possível determinar modelos semi-empíricos^{10,11} que relacionam a taxa de consumo de gás com a cinética de formação dos hidratos. No presente trabalho o modelo cinético desenvolvido por Vysniauskas e Bishnoi^{10,11} para o cálculo da taxa de formação r , definido na equação 64.

$$r = A a_s \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a}{\Delta T^b}\right) P^\gamma \quad (64)$$

onde A é uma constante pré-exponencial, a_s a área interfacial efetiva entre a interface gás-água, ΔE_a a energia de ativação aparente, R constante universal dos gases, T temperatura, a e b são parâmetros empíricos do modelo, ΔT o super-resfriamento, P a pressão total do sistema e γ é a ordem da reação. Essas constantes são apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 3 Parâmetros do modelo semi-empírico

| Valores | A (cm ³ /cm ² min bar) | ΔE_a (KJ/gmol) | γ | a | b |
|---------|---|---------------------------|----------|--------|-------|
| | 4,554 10 ⁻²⁶ | -106,204 | 2,986 | 0,0778 | 2,411 |

Na realidade, em gasodutos/tubulações o hidrato forma-se preferencialmente na parede do duto (parte mais fria) e normalmente com forte adesão. No entanto, como a potência do agitador é alta, o hidrato gira junto com a haste e escorrega na parede do reator.

5.1.2 Características reológicas das suspensões de hidrato

O objetivo desse experimento foi analisar a formação de hidratos de gás em emulsões de óleo e água, podendo observar as características da emulsão no decorrer do experimento.

Foram preparadas 250 ml de uma emulsão 10 % em água e uma 30 %, para a realização do experimento. Como o índice de Karl Fisher do óleo é igual a 0,75 %, não precisou diminuir a quantidade de água existente no óleo. Tendo na emulsão de 10 %, 225 ml de óleo e 25 ml de água salina (50 g/L de NaCl) e na emulsão de 30 % 175 ml de óleo e 75 ml de água salina (50 g/L de NaCl).

A célula com a emulsão é colocada no reômetro por cerca de 1000 minutos, na figura 16 pode-se observar o gráfico de viscosidade e temperatura versus o tempo para a emulsão de 10 %. Essa emulsão foi pressurizada com uma mistura padrão até 119 bar, onde o gás se dissolveu se estabilizando em 98 bar.

Nota-se que no início do experimento a temperatura estava em torno de 25 °C (temperatura ambiente), representado pela curva em rosa, em seguida a célula foi resfriada para aproximadamente 4 °C e permaneceu nessa temperatura no decorrer do experimento, já que é uma temperatura favorável para a formação de hidrato de gás. Observando o gráfico de viscosidade, representado pela curva azul, entre 140 e 400 mPa.s tem-se o período chamado por tempo de indução, que é definido como o tempo entre o começo da rotação da célula e o aumento do consumo de gás para o início da formação dos hidratos. Em seguida, observa-se um pequeno patamar que está entre 80 e 170 minutos, que representa o processo de nucleação do hidrato, com um pequeno aumento do consumo de gás. Em torno de 400 até 1600 mPa.s ocorre o processo de crescimento do hidrato, com um alto consumo de gás e por fim, de 230 minutos em diante não há mais consumo de gás, cessando o crescimento do hidrato. Por volta de 1100 minutos houve uma parada na rotação, representado pela linha mais fina em azul e uma retomada em 1700 minutos^{8,16,22}.

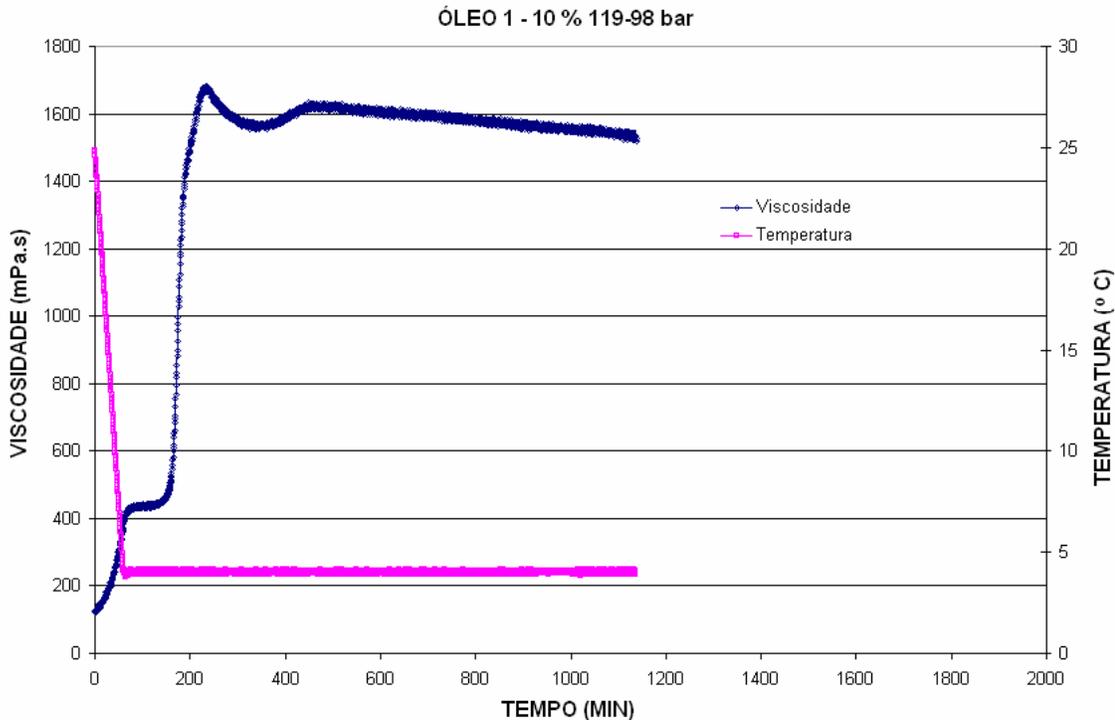


Figura 16 Propriedade Reológica para a emulsão de 10 % do óleo 1(119-98 bar)

Na figura 17 observa-se o gráfico de viscosidade e temperatura versus o tempo também para uma emulsão de 10 %, porém essa emulsão foi pressurizada com a mistura padrão até 112 bar, onde o gás se dissolveu se estabilizando em 94 bar. Observa-se que no início do experimento a temperatura registrada era de 25 °C, representado pela curva em rosa, em seguida a célula foi resfriada para aproximadamente 4 °C e permaneceu nessa temperatura, sendo uma temperatura favorável para a formação de hidrato de gás.

Para o gráfico de viscosidade, representado pela curva azul, entre 100 e 350 mPa.s tem-se o período chamado por tempo de indução, que é definido como o tempo entre o começo da rotação da célula e o aumento do consumo de gás. Em seguida, o patamar que está entre 75 e 250 minutos representa o processo de nucleação do hidrato, com um pequeno aumento do consumo de gás. Em torno de 400 até 1400 mPa.s ocorre o processo de crescimento do hidrato, com um alto consumo de gás e por fim, de 519 minutos em diante não há mais um consumo de gás, cessando o crescimento do hidrato^{8,16,22}.

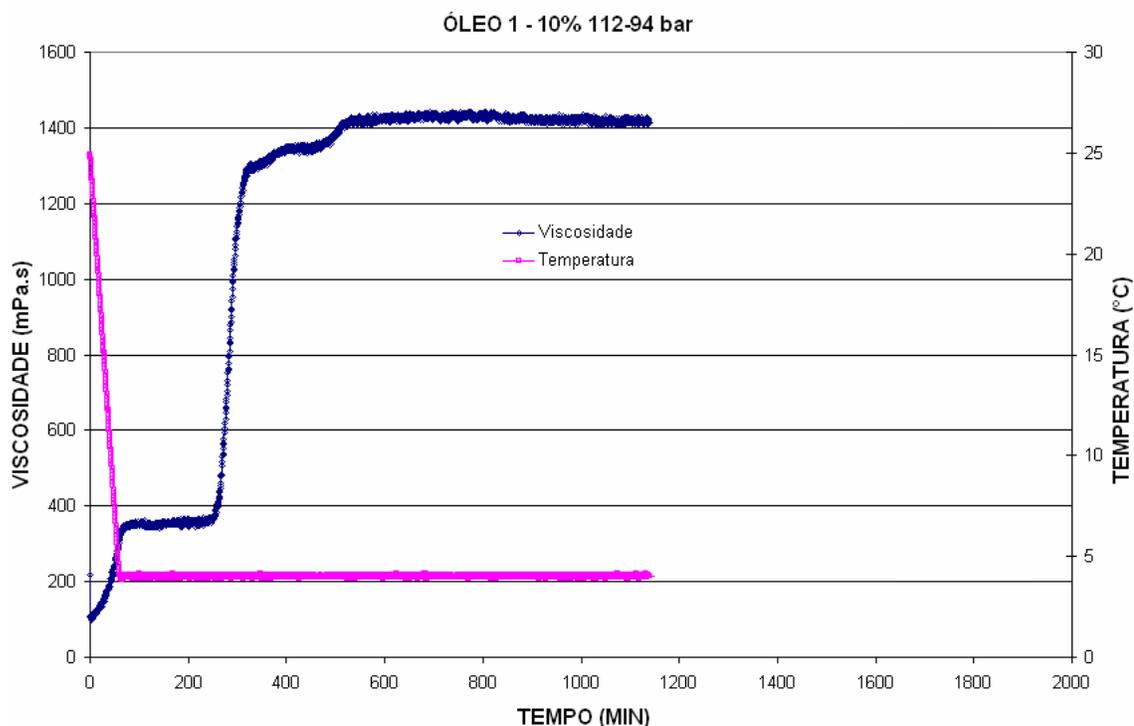


Figura 17 Propriedade Reológica para a emulsão de 10 % do óleo 1(112-94 bar)

A figura 18 representa o gráfico de viscosidade e temperatura versus o tempo para a emulsão de 30 %. Essa emulsão foi pressurizada com uma mistura padrão até 120 bar, onde o gás se dissolveu se estabilizando em 98 bar.

Também para essa emulsão a temperatura no início do experimento estava em torno de 25 °C, representado pela curva em rosa, sendo a célula resfriada para aproximadamente 4 °C e permanecendo nessa temperatura.

Para a viscosidade, representado pela curva azul, entre 200 e 1000 mPa.s tem-se o período chamado por tempo de indução, que é definido como o tempo entre o começo da rotação da célula e o aumento do consumo de gás, seguido de um patamar que está entre 60 e 230 minutos que representa o processo de nucleação do hidrato, com um pequeno aumento do consumo de gás. Em torno de 1000 até 7500 mPa.s ocorre o processo de crescimento do hidrato, com um alto consumo de gás^{8,16,22}.

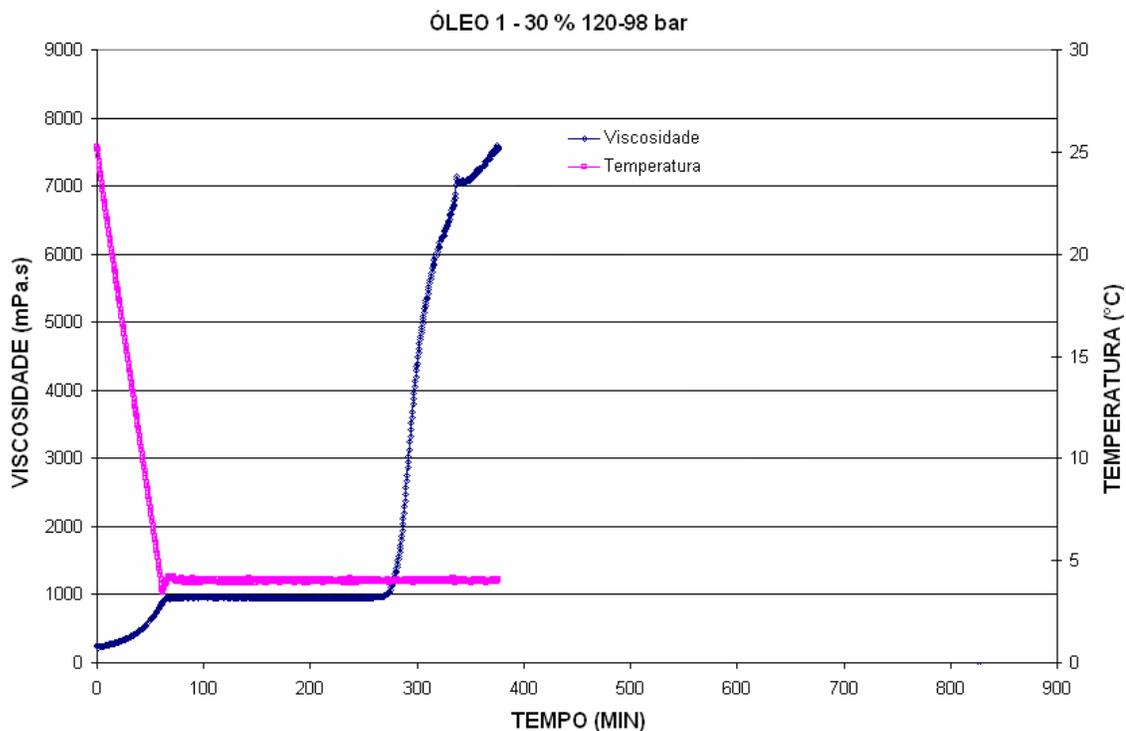


Figura 18 Propriedade reológica para a emulsão de 30 % do óleo 1(120-98 bar)

Na figura 19 a seguir foi feita uma comparação entre os gráficos das emulsões acima, onde se pode observar que a quantidade de água na emulsão

interfere na formação do hidrato, pois quanto maior a quantidade de água presente na emulsão maior a viscosidade e maior a quantidade de hidrato formado.

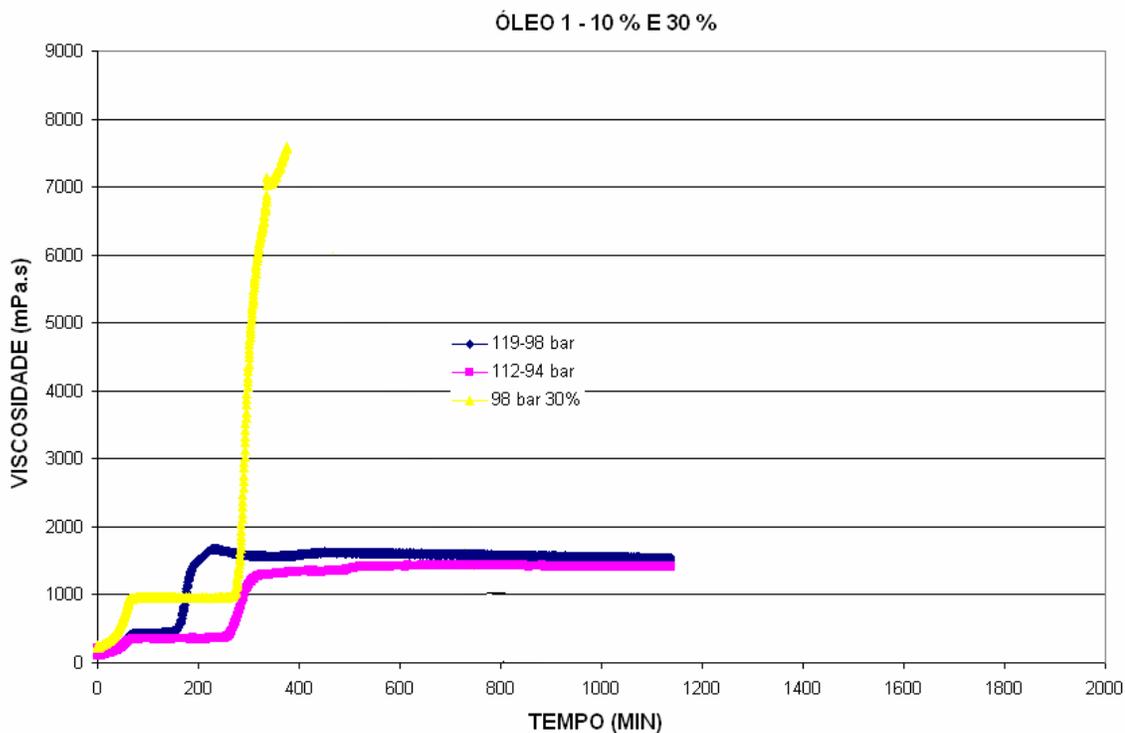


Figura 19 Comparação entre as propriedades reológicas das emulsões 10 % e 30 % em água

Nota-se que o período de indução é semelhante para as três curvas, representada de 0 a 100 minutos, mas o período de indução para a emulsão 30 % em água, representada pela curva em amarelo, é bem maior que nas emulsões 10 %, pois a formação de hidrato está ligada com a quantidade de água livre na emulsão, uma vez que a emulsão 30 % possui maior quantidade de água.

5.2 MODELO TERMODINÂMICO

Com o método termodinâmico é possível obter a pressão de dissociação que está em equilíbrio com uma dada temperatura e composição do gás formador de hidrato, indicando o tipo de estrutura formada e possibilitando a construção dos diagramas de fase.

O cálculo dos potenciais químicos foi realizado pelo método de van der Waals e Plateeuw, a constante de Langmuir foi calculada pela equação apresentada por Munck e finalmente, as fugacidades, quando não há inibidor na tubulação, foram calculadas pelo método de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Nas figuras 20 e 21 estão apresentados os diagramas de fase para o hidratos de metano e etano puros respectivamente, usando-se os dois métodos para o cálculo da fugacidade. A curva verde representa os resultados calculados pelo método de Peng-Robinson e a curva em vermelho o método de SRK e os pontos os dados experimentais. A estrutura formada pelos dois casos é a estrutura I, por se tratar de moléculas pequenas. Nota-se que a formação de hidrato inicia-se sobre a curva do diagrama, onde acima está na região de hidrato já formado e abaixo, a região onde o hidrato não se forma.

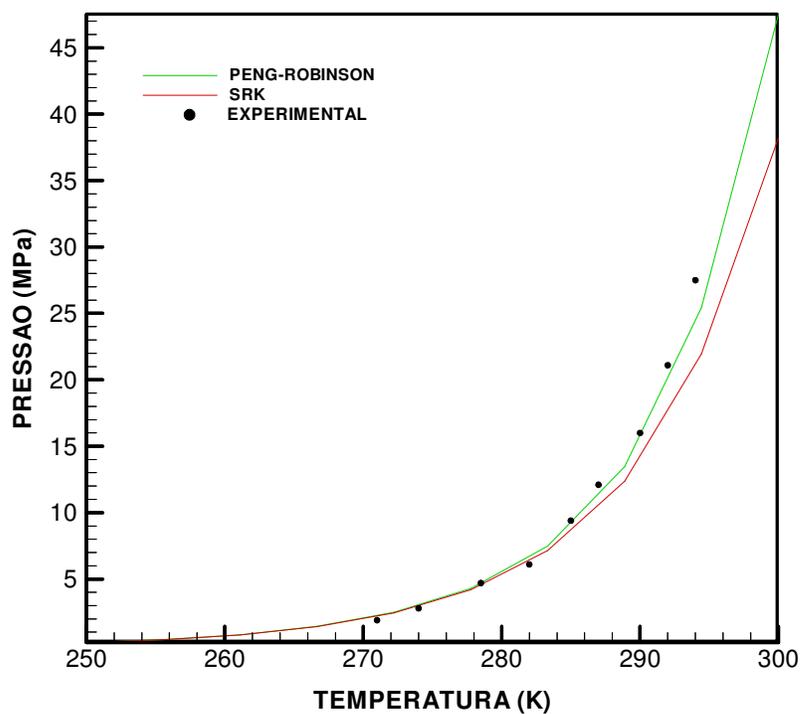


Figura 20 Formação do hidrato de metano puro utilizando duas relações de PVT

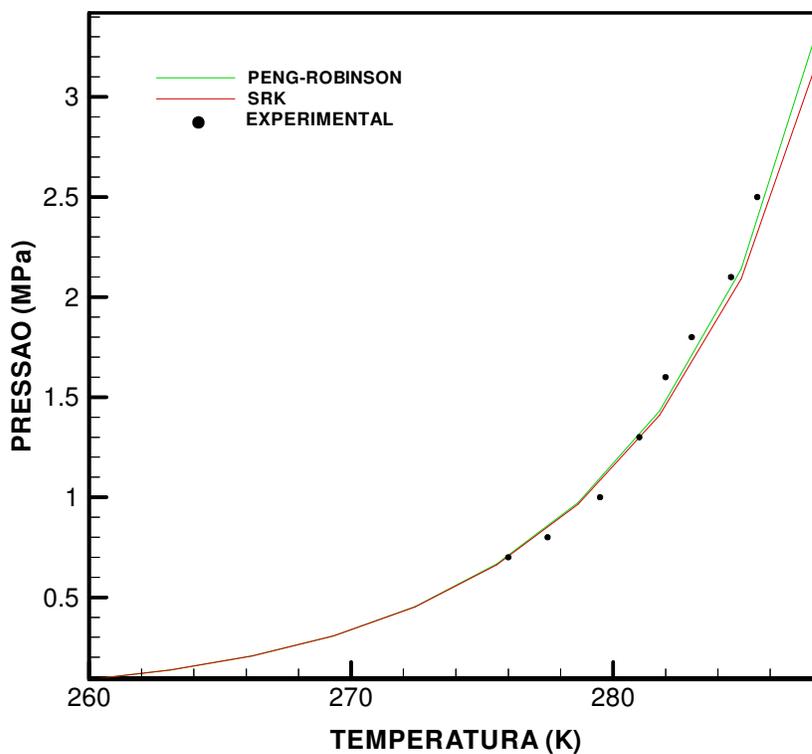


Figura 21 Formação do hidrato de etano puro utilizando duas relações de PVT

Na figura 22 observa-se a formação do hidrato de propano puro, também para os dois casos e os dados experimentais. A curva pontilhada representa o método de Peng-Robinson e a curva sólida o método de SRK e os pontos os dados experimentais. A estrutura formada para esse caso é a estrutura II, por se tratar de uma molécula maior que o metano e o etano.

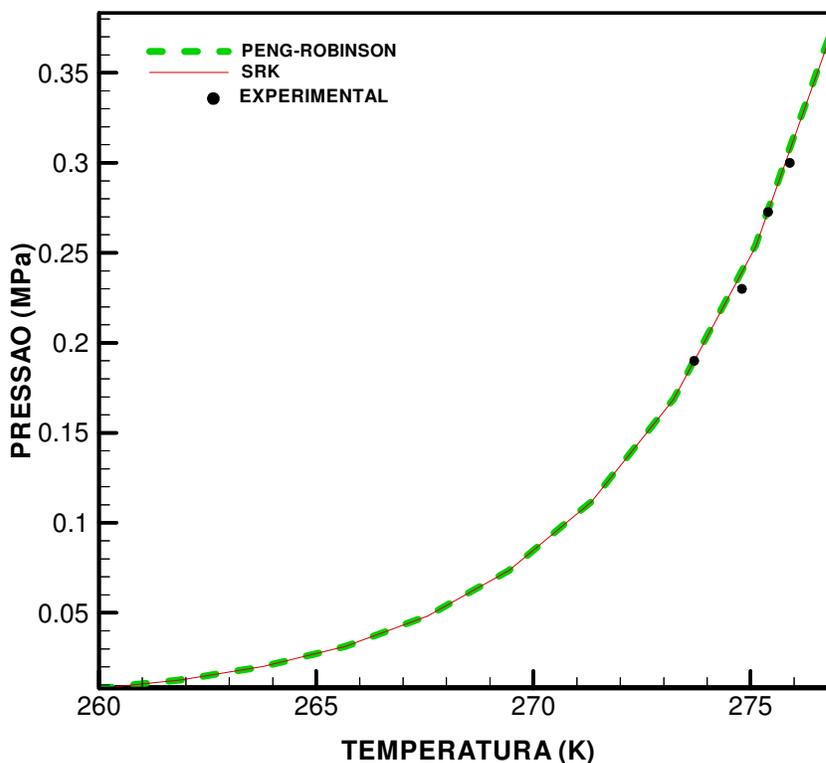


Figura 22 Formação do hidrato de propano puro utilizando duas relações de PVT

Para as figuras 20 e 21 o método de Peng-Robinson melhor se ajustou aos pontos experimentais, já para a figura 19 os dois casos são satisfatório. Isso acontece devido a pressão de atração, que para o método de Peng-Robinson este termo é modelado segundo o volume molar e o tamanho da esfera, possibilitando obter um valor mais próximo do real para o fator de compressibilidade, fator este que corrigi o desvio da idealidade, representando assim o melhor resultado fenomenológico²⁹.

Este pequeno desvio nos métodos não é notado quando a pressão de dissociação do hidrato é baixa, como ocorre com o propano puro. Pois o termo da pressão de atração não possui uma influência relevante para baixas pressões.

Quando se injeta inibidor nas tubulações de petróleo na tentativa de impedir a formação de hidratos de gás, a fugacidade da água na fase α não pode ser desconsiderada, logo a fugacidade deve ser calculada utilizando a equação 30 e usando-se a equação de UNIQUAC para determinar o coeficiente de atividade. Na figura 23 estão apresentados os resultados do modelo, linha sólida, e os dados da literatura⁵³ representados pelos pontos, para o metano puro. Observa-se que foram adicionadas porcentagens em massa de metanol de 10, 20, 35 e 50 % como agente inibidor, podendo-se notar que a curva de equilíbrio para o metano com a adição de inibidor foi deslocada para esquerda. Isso ocorre porque o inibidor reduz o potencial químico da água, reduzindo a sua tendência à mudança de fase, dificultando assim a formação de hidrato. Percebe-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

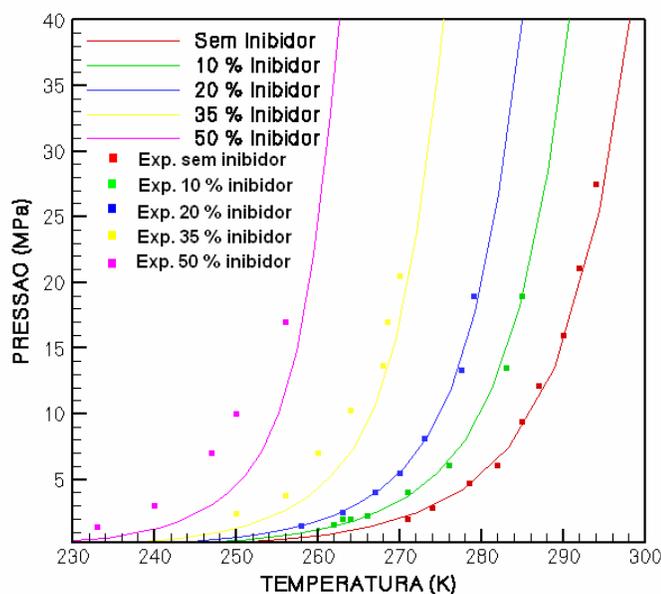


Figura 23 Influência da adição de metanol como inibidor da formação de hidrato de metano

Na figura 24 estão apresentados os resultados para o etano puro, sendo as linhas sólidas os resultados simulados neste trabalho e os pontos os dados da literatura⁵³. Para essa simulação adicionou-se 10 e 20 % em massa de metanol, como inibidor. Também para esse caso observa-se o deslocamento da curva de equilíbrio para a esquerda, dificultando a formação de hidrato quando se injeta o

inibidor. Nota-se uma boa concordância dos resultados simulados quando comparados com os dados experimentais.

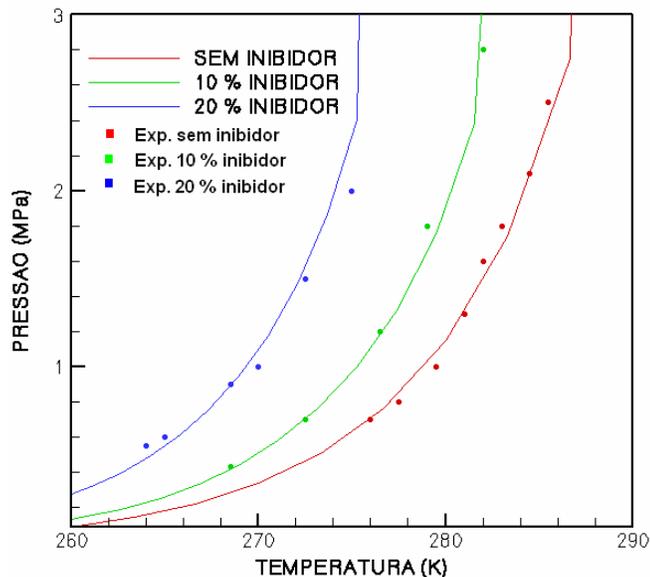


Figura 24 Formação de hidrato de etano puro com a adição de metanol como inibidor

Na figura 25 observa-se eficiência dos agentes inibidores. Para essa simulação utilizou-se o metanol e o etanodiol 1,2 em uma mesma fração mássica. Nota-se que tanto para uma fração mássica de 10 %, Fig.(25a), como para uma fração de 20%, Fig. (25b), o metanol é mais eficiente que o etanodiol 1,2 na inibição da formação dos hidratos de gás. Isso porque os alcoóis têm capacidade de formar ligações de hidrogênio com a água através do radical hidroxila (OH), no entanto o radical hidroxila no metanol constitui uma parcela considerável de sua molécula, tornam-se mais provável a ocorrência de ligações de hidrogênio e uma maior interação com as moléculas de água.

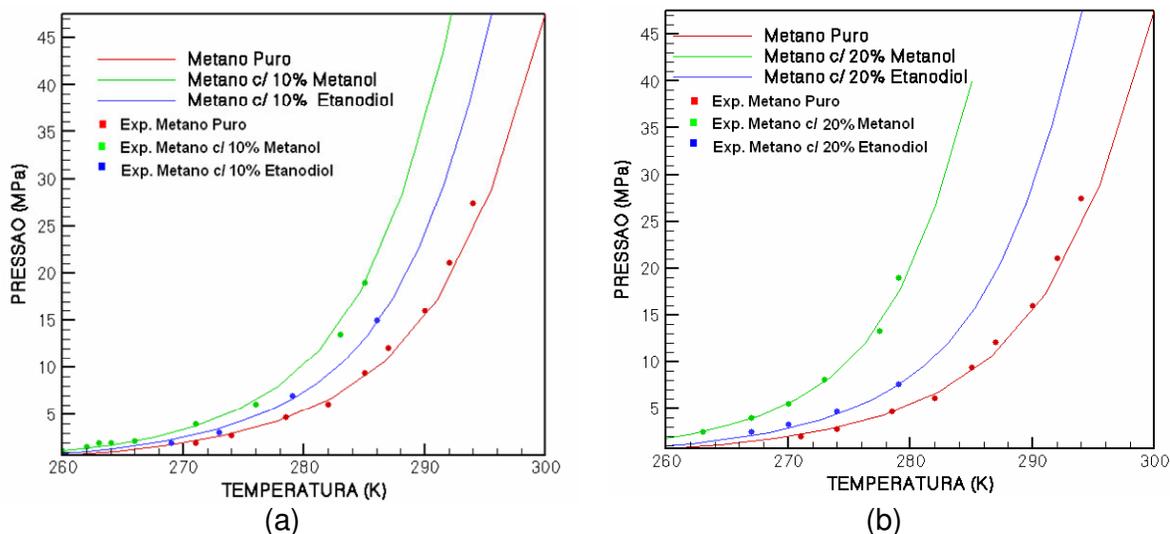


Figura 25 Formação de hidrato de metano puro com a adição de metanol e etanodiol

5.3 MODELO DO CAMPO DE FASE 2D

Alguns resultados obtidos pelo método do Campo de Fase para a formação de hidrato de gás, não levando em conta o escoamento, foram comparados com aqueles alcançados experimentalmente²⁰ podendo ser observados na figura 26 de (a) a (j). A temperatura inicial é de 225 K (o super-resfriamento térmico, $\Delta T = 3$ K) e uma pressão equilíbrio de 3MPa. Para a simulação foi adicionado um grão na parte inferior do domínio de 510×510 volumes de controle conseguindo representar todo o hidrato formado ao final de cada simulação.

Os parâmetros de caracterização dos hidratos foram determinados experimentalmente^{6,9,12}, exceto o coeficiente cinético interfacial (μ^k) que foi ajustado. O ajuste do coeficiente cinético foi determinado com simulações, uma vez que sua determinação experimental é de difícil realização, pois o fenômeno da formação do hidrato não pode ser isolado dos outros fenômenos que ocorrem concomitantemente na interface hidrato-líquido. Desta forma, os fenômenos relacionados à transformação de fase que estão embutidos no modelo do Campo de Fase, podem ser usados de forma inversa no sentido de determinar parâmetros que no geral reproduzem a cinética de crescimento do hidrato. As propriedades físicas como capacidade térmica, condutividade térmica e densidade foram consideradas

individualmente para as fases gás, líquido e hidrato, aplicando-se o modelo de misturas. O número de modos de anisotropia foi escolhido de forma a obter uma morfologia final característica de hidratos de gás, com rugosidade da interface próxima àquela observada no experimento²⁰.

Os parâmetros computacionais utilizados no modelo do campo de fase e as propriedades físicas do hidrato e seu coeficiente cinético são apresentados nas tabelas abaixo:

Tabela 4 Parâmetros computacionais no método do Campo de Fase para o hidrato

| Parâmetros do Modelo | |
|---|---|
| Força de anisotropia (δ_M) | 0,025 |
| Força de anisotropia (δ_ε) | 0,1 |
| Espessura da interface (ε_0) | $2,19 \cdot 10^{-3} \text{ (J/m)}^{1/2}$ |
| Fator de energia livre de excesso (w) | $1815 \text{ (J/m}^3\text{)}$ |
| Mobilidade da interface (M_0) | $9 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3\text{/sJ)}$ |
| Espaçamento da malha (Δx) | $2 \cdot 10^{-5} \text{ (m)}$ |
| Espaçamento da malha (Δy) | $2 \cdot 10^{-5} \text{ (m)}$ |
| Passos no tempo (Δt) | $1 \cdot 10^{-5} \text{ (s)}$ |

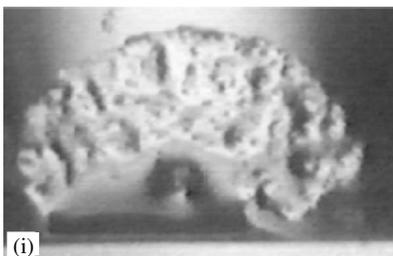
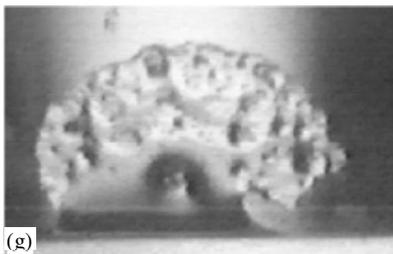
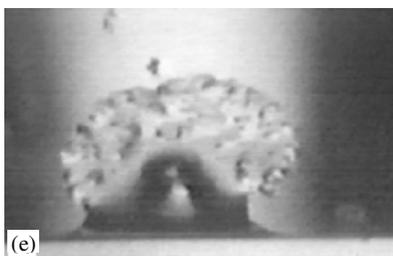
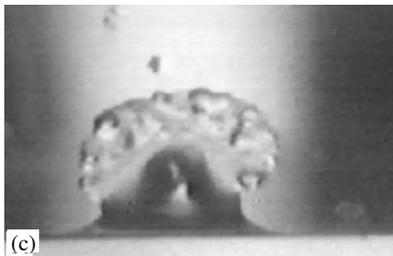
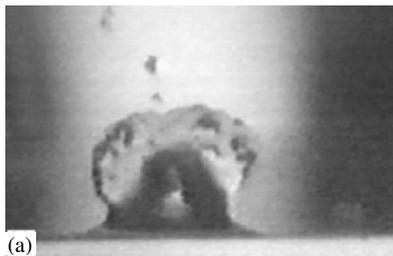
Tabela 5 – Propriedades Física do hidrato^{6,9,12}

| Propriedades do Hidrato | |
|---|--|
| Tensão Superficial (σ_0) | $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ (N/m)}$ |
| Coefficiente Cinético Interfacial (μ^k) | $5,05 \cdot 10^{-5} \text{ (m/sK)}$ |
| Temperatura de Formação (T_f) | 225 (K) |
| Calor Latente (ΔH) | $5,7698 \cdot 10^5 \text{ (J/m}^3\text{)}$ |
| Difusividade Térmica (D) | $1 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^2\text{/s)}$ |
| Capacidade Calorífica (Cp) | $2,302 \cdot 10^6 \text{ (J/m}^3\text{K)}$ |

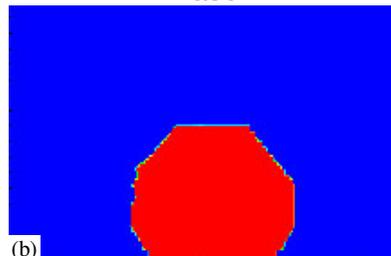
As figuras à esquerda representam as fotos retiradas do experimento²⁰, enquanto que as figuras à direita representam as correspondentes obtidas através do modelo. Tanto as figuras que representam os resultados experimentais quanto os cálculos realizados pelo método do campo de fase estão em uma mesma escala de evolução temporal de um núcleo formado na parede do recipiente, em um intervalo total de observação de 45 segundos. No início da observação, figura (b) observa-se um grão inicial que foi previamente adicionado ao domínio, onde se tentou chegar mais próximo da morfologia do hidrato obtido experimentalmente²⁰, representado pela figura (a). Nas figuras (c) e (d), 10 s após o início da observação, os resultados de morfologia e volume de hidrato formado concordam entre si, obtendo um erro

relativo inferior a 1% quando se compara à cinética de formação dos hidratos das duas figuras. Uma outra comparação foi feita no tempo de 19 s, figuras (e) e (f), observando-se uma mesma ordem de grandeza no erro relativo (em relação a observação feita em um tempo de 10 segundos) para a cinética dos hidratos de gás.

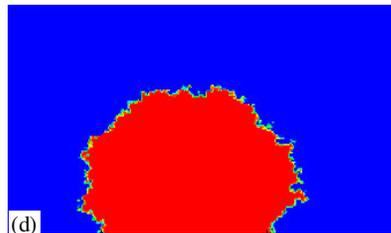
Nas figuras (g) e (h) são comparados resultados para 35 s após o início da observação enquanto que nas figuras (i) e (j) são comparados os resultados após 45 s. Em ambos os casos uma boa concordância na morfologia é observada com relação ao tamanho do hidrato, no entanto o modelo prevê uma cinética um pouco menor que o observado experimentalmente²⁰, obtendo um erro relativo de 2 %.

Resultados Experimentais²⁰

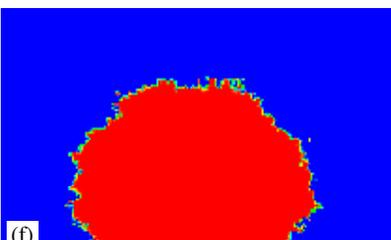
Previsão do modelo do Campo de Fase



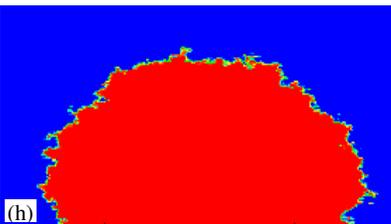
t = 0 s



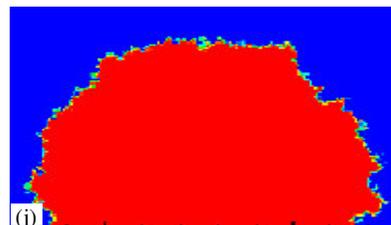
T = 10s



T = 19s



T = 35s



t = 45s

Figura 26 Comparação de resultados obtidos experimentalmente e calculados pelo modelo do Campo de Fases para a cinética e morfologia de hidratos de gás

A figura 27 abaixo, relaciona a velocidade de crescimento do hidrato calculada pelo método do Campo de Fase e os correspondentes resultados experimentais para os tempos considerados. Observa-se boa concordância entre os dados obtidos experimentalmente²⁰ e aqueles previstos pelo modelo. Uma tendência de leve afastamento é observada para os tempos maiores, isto se deve ao fato de que no modelo a mobilidade da interface é mantida constante ao longo da simulação, condição esta que não se espera no fenômeno real. Entretanto o comportamento geral do crescimento é bem representado pelo modelo, o que pode ser verificado na figura.

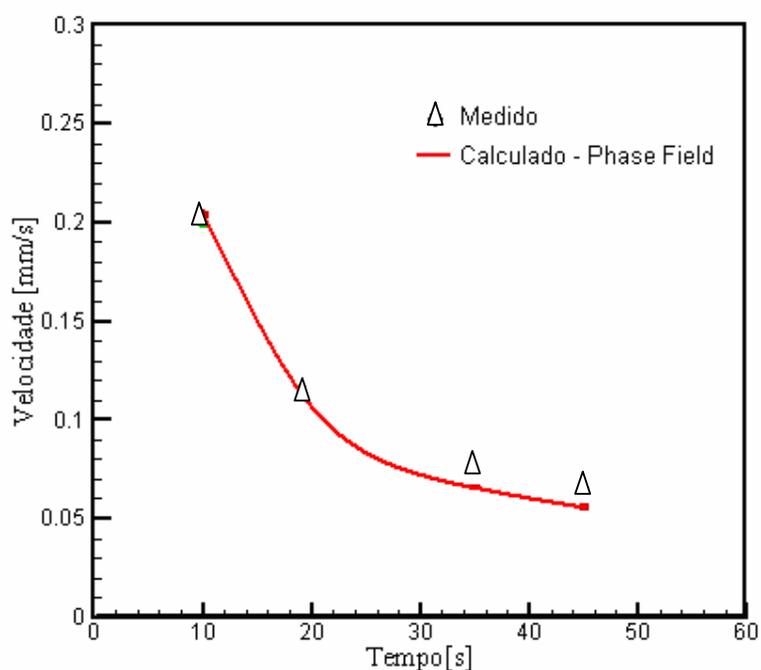


Figura 27 Comparação da cinética calculada pelo campo de fase com resultados medidos experimentalmente²⁰

Ainda com o modelo do campo de fase, ao final da simulação calculou-se a fração de hidrato formado, que corresponde a área de hidrato formado dividido pela área não recristalizada, que pode ser observado na figura 28.

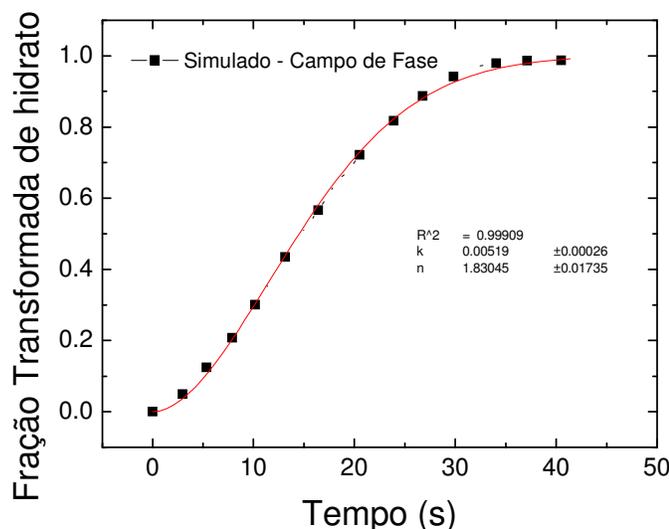


Figura 28 Fração de hidrato formado pelo método do campo de fase

Em seguida fez uma comparação com a teoria de JMAK, onde os pontos representam a simulação e a linha sólida a regressão sigmoideal, com um coeficiente de correlação de 0,999. Com a regressão pode-se obter os parâmetros K e n da equação de JMAK (equação 54), que estão representados na tabela 7.

Tabela 6 Parâmetros quantitativos ajustados para descrever a cinética de formação do hidrato, k e n são constantes da equação do modelo JMAK e R^2 é o coeficiente de correlação

| Parâmetros de JMAK | k | n | R^2 |
|--------------------|-----------------------|---------------|-------|
| | $5,19 \times 10^{-3}$ | 1,83045 | 0,999 |
| Erro | $\pm 0,00026$ | $\pm 0,01735$ | |

Segundo Vandermeer⁷⁰ n é uma constante que pode variar entre 3 e 4 para recristalização ou formação no caso de hidratos, em três dimensões (3D), entre 2 e 3, para a reação de formação em duas dimensões (2D) e entre 1 e 2, quando a reação de formação é unidimensional, como mostra a tabela 7. O parâmetro n encontrado para a regressão feita na simulação do campo de fase tem o valor de 1,83045 com um erro de $\pm 0,01735$. Como a simulação procedeu-se em duas dimensões conclui-se que o tipo de nucleação foi a saturação de sítios, onde todos

os grãos se formam no início do processo, caso que ocorre para a simulação do campo de fase, pois todos os grãos são previamente adicionados ao modelo.

O valor da constante K é uma dependência da constante cinética, que por sua vez depende da constante de velocidade de Arrhenius com a variação da temperatura. Seu valor é de $5,19 \cdot 10^{-3}$ com um erro de $\pm 0,00026$.

Tabela 7 Valores da constante n variando de acordo com a dimensão do sistema e com o tipo de nucleação⁷⁰

| Dimensão | Saturação de sítios | Nucleação constante |
|----------|---------------------|---------------------|
| 3-D | $n = 3$ | $n = 4$ |
| 2-D | $n = 2$ | $n = 3$ |
| 1-D | $n = 1$ | $n = 2$ |

5.3.1 Estudo da sensibilidade do modelo

5.3.1.1 Influência da tensão superficial

O objetivo desta simulação é avaliar o que as variações da tensão superficial na região da interface sólido/líquido ocasionariam no seu desenvolvimento. Essas variações podem ser causadas por alterações de temperatura e composições dos hidratos formados. A temperatura inicial do hidrato é de 225 K (o super-resfriamento térmico, $\Delta T = 3$ K) e a pressão de equilíbrio é de 3 MPa. O domínio utilizado é de 510×510 volumes de controle e os parâmetros do modelo são os mesmos utilizados no item anterior. As propriedades físicas do hidrato também são as mesmas, exceto a tensão superficial que foi variada.

Uma seqüência de resultados obtidos pelo método do Campo de Fase pode ser observada na figura 29. As imagens indicam uma grande diferença na morfologia do hidrato formado com as condições específicas do experimento²⁰, comparando com os hidratos formados com tensões superficiais maiores e menores.

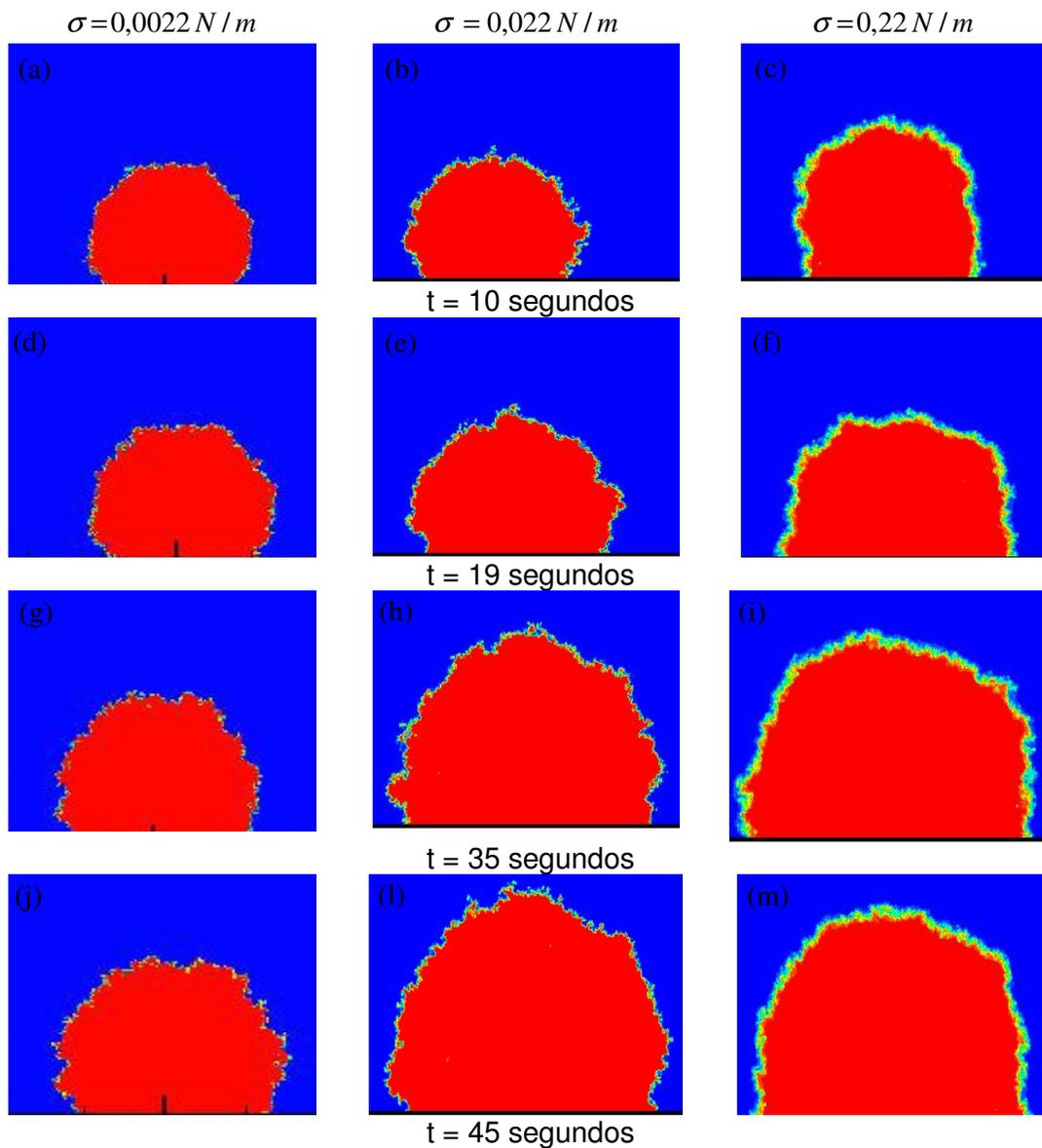


Figura 28 – Simulação do crescimento do hidrato com diversas tensões superficiais

As comparações são feitas em uma mesma evolução temporal, sendo o núcleo formado na parede do recipiente. Nas Fig. de (a) a (c) compara-se o crescimento do hidrato após 10 segundos do início da observação. Nos resultados de morfologia não houve uma diferença expressiva, mas o volume de hidrato formado é bastante diferente. Outras comparações foram feitas em 19, 35 e 45 segundos observando-se que a morfologia do hidrato formado continua sem grandes diferenças, no entanto o volume do hidrato foi ficando cada vez mais desigual.

As tensões superficiais menores são representadas pelas figuras à esquerda, as figuras ao centro são as simulações feitas com o valor da literatura^{17,71,72} e as figuras à direita com tensões superficiais maiores. A rugosidade das figuras em todos os tempos observados na evolução do crescimento do hidrato são diferentes, podendo notar que para tensões superficiais menores, sendo representada pelas figuras à esquerda, têm-se hidratos com rugosidades maiores. Também se observa que a espessura da interface é diferente, pois quando se aumenta a tensão superficial a espessura aumenta, correspondendo com a literatura, a tensão superficial é diretamente proporcional à espessura da interface, com isso quando se aumenta a tensão superficial a espessura da interface também aumenta. A espessura média para os hidratos formados com uma tensão superficial de $2,2 \times 10^{-3}$ N/m é de 0,35 mm, para a tensão superficial recomendada pela literatura a espessura média é de 0,875mm e para a maior tensão superficial a espessura média é 1,75mm.

Foi simulado pelo método do Campo de Fase o crescimento do hidrato nas situações onde se variou as tensões superficiais. Podendo a partir dos resultados simulados calcular a cinética de formação dos hidratos, onde a velocidade de crescimento na direção x é a variação do espaço (a variação do crescimento do hidrato) pelo tempo. Usando a tensão superficial de $2,2 \times 10^{-2}$ N/m que a literatura recomenda^{17,71,72} temos uma velocidade de 0,034 mm/s (para o intervalo de tempo de 10 segundos). Para uma tensão superficial 10 vezes maior, a velocidade do hidrato é de 0,026 mm/s. Da mesma forma para uma tensão superficial menor em 10 vezes da utilizada pela literatura a velocidade de crescimento do hidrato formado foi aproximadamente 0,008 mm/s, para o mesmo intervalo de tempo.

Na figura 30 observa-se volume de hidrato formado versus o tempo, para as tensões superficiais usadas na simulação. A tensão superficial está relacionada com o fator de energia livre de excesso, que impede a evolução do hidrato e com o parâmetro que relaciona a interface, parâmetro este que faz com que o hidrato avance. Pode-se observar na figura a seguir que tanto para uma tensão superficial maior ou menor, em relação ao adotado na literatura^{17,71,72}, observa-se uma maior contribuição da parcela que impede o avanço da interface de hidrato, tendo um volume menor de hidrato formado.

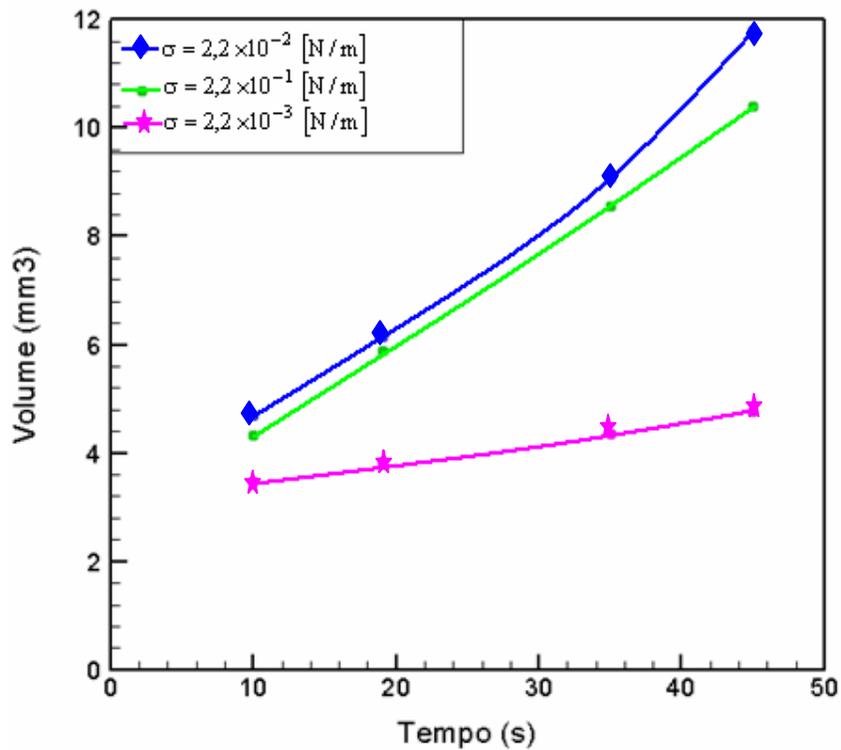


Figura 30 Influência da tensão superficial no volume de hidratos formado ao longo do tempo

5.3.1.2 Influência do super-resfriamento no crescimento do hidrato

A finalidade desta simulação foi avaliar o crescimento do hidrato quando se variava o super-resfriamento. Neste exemplo o domínio utilizado também foi de 510×510 volumes de controle. Foram feitas seis simulações variando o grau de super-resfriamento, mantendo todos os parâmetros do modelo e as propriedades físicas constantes em todas as simulações. Para essa simulação, foi adicionada ao programa uma semente na parte inferior do domínio. A temperatura inicial do sistema é de 225 K e o super-resfriamento térmico (ΔT) foi de 3, 5, 7, 10, 15 e 20 K.

Demonstrando que uma vez o hidrato estando super-resfriado, a interface avança para dentro da região líquida sendo um parâmetro decisivo no avanço da interface.

Na figura 31 observa-se a evolução do hidrato em um mesmo período de tempo, de 2,5 segundos, para todas as variações do super-resfriamento. Nas figuras

de (a) a (f) tem-se o crescimento do hidrato com um super-resfriamento (ΔT) de 20, 15, 10, 7, 5 e 3 respectivamente. Podendo notar a importância do super-resfriamento no avanço da interface, pois com o aumento do super-resfriamento a interface avança mais rapidamente para o interior da região líquida.

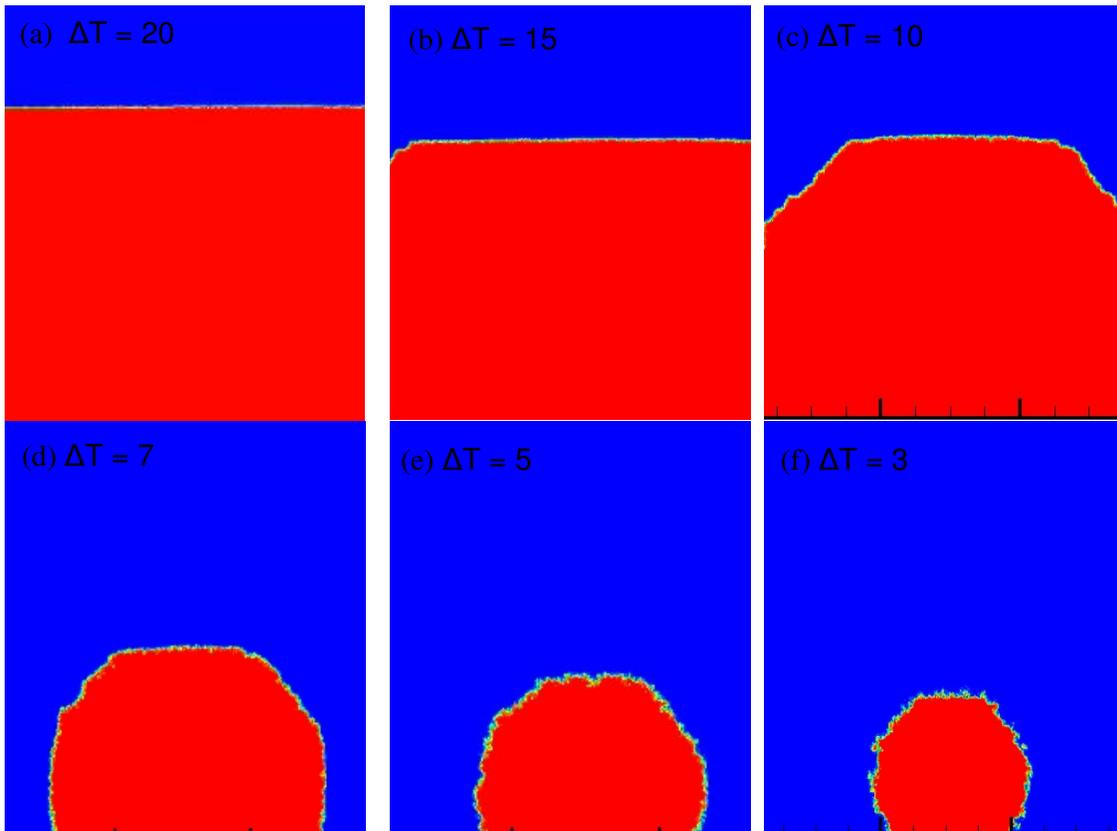


Figura 31 Evolução do hidrato após 2,5 segundos para cada super-resfriamento

Podendo-se ressaltar na figura 32 a velocidade de crescimento do hidrato versus o super-resfriamento para os dados simulados na figura 31.

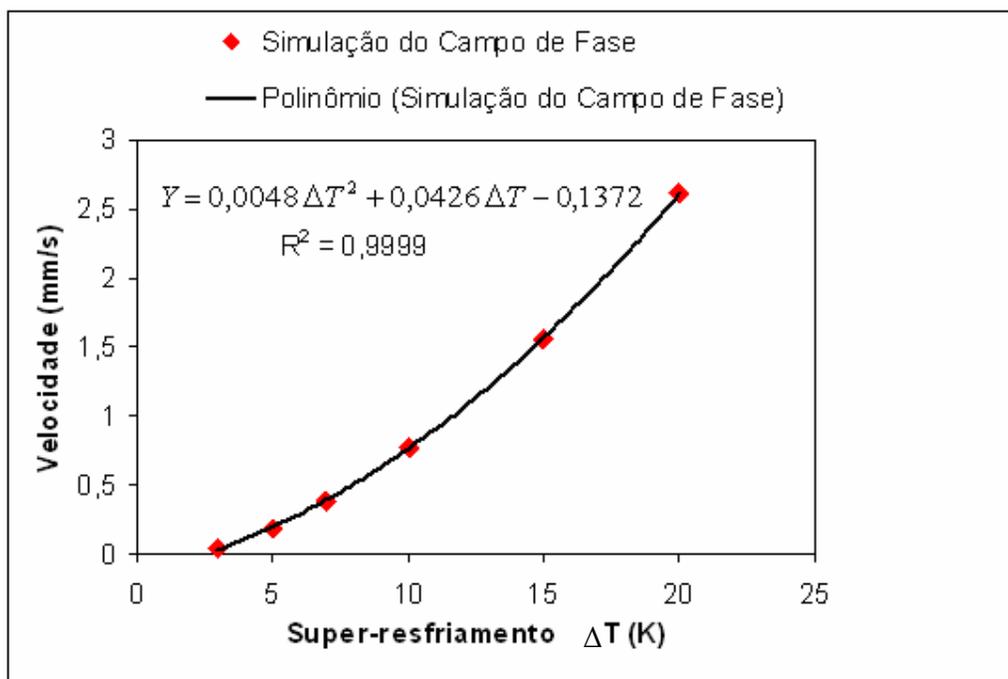


Figura 32 Gráfico da velocidade de formação do hidrato versus o super-resfriamento

As simulações feitas para os hidratos variando-se o super-resfriamento, mostradas no gráfico acima, indicam que para um maior super-resfriamento há uma maior velocidade do avanço da interface para dentro da região líquida. A velocidade medida para os hidratos mostra uma relação parabólica entre o super-resfriamento e o avanço da interface. Os pontos representam as simulações feitas utilizando o Campo de Fase e variando-se o grau de super-resfriamento, já a linha sólida representa uma linha de tendência polinomial de 2º grau, com uma correlação de 0,9999 e essa equação está apresentada na figura acima. A derivada dessa equação corresponde ao coeficiente cinético (μ^k) em cada super-resfriamento.

Apesar dos experimentos realizados por Uchida *et al*¹⁸ não serem compatíveis com os resultados simulados pelo método do campo de fase, por mostrarem a formação de hidratos diferentes e em pressões diferentes aos simulados, também se observa um comportamento parabólico, como pode ser visto na figura a seguir. Pois segundo a teoria clássica, a taxa de formação dos hidratos é proporcional ao quadrado da temperatura. Sendo possível notar a relação parabólica no resultado obtido por Uchida *et al*¹⁸ e nos simulados pelo campo de fase apresentados neste trabalho.

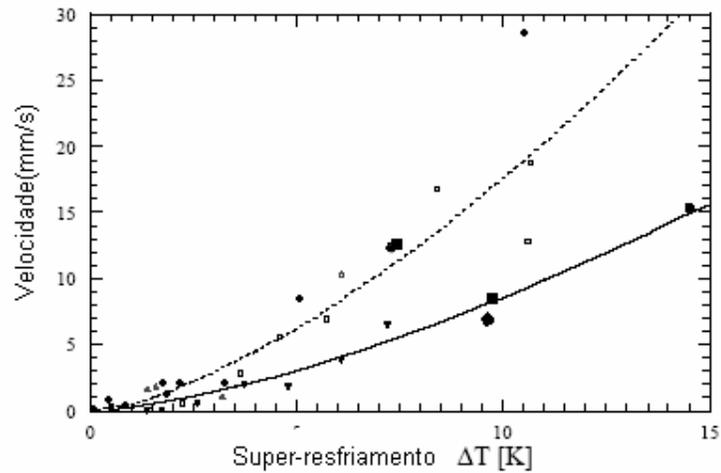


Figura 33 Gráfico da velocidade de formação do hidrato versus o super-resfriamento em varias pressões¹⁸

Segundo Chalmers⁶⁸ o processo de crescimento dos cristais está condicionado ao fato de todos os sítios sobre a superfície estarem igualmente disponíveis para a adição de átomos e, similarmente, ao fato de todos os átomos estarem igualmente livres, ou se estes processos só ocorrem em certos sítios. Um critério útil para a aproximação deste problema é o ajuste da relação entre a taxa de formação R e o início do equilíbrio (ΔT). A relação entre a temperatura de uma interface e sua velocidade de propagação pode ser medida pela resposta térmica de um cristal para uma flutuação cíclica de temperatura aplicada a um líquido em contato com a interface. A base do método é que a interface entre o sólido e o líquido pode absorver calor latente e se mover em uma direção, ou emitir calor e se mover em outra direção (exatamente na mesma temperatura). Se, entretanto, a temperatura da interface depender da direção e da velocidade de sua movimentação (sinal e magnitude de R), então uma onda de calor será transmitida no interior do sólido.

5.3.1.3 Influência da nucleação no processo de formação dos hidratos

O método do Campo de Fase não inclui no seu modelamento o tipo de nucleação (homogênea e heterogênea) sendo um núcleo estável adicionado previamente ao domínio. O objetivo deste item foi avaliar a evolução do hidrato mediante a adição prévia de núcleos ao domínio.

Os parâmetros do modelo, as propriedades físicas do hidrato e o grau de super-resfriamento foram os mesmos usados nos itens anteriores.

Na primeira simulação, foram adicionados 10 núcleos em posições aleatórias, que foram “sorteadas” por uma sub-rotina do programa, em um domínio de 510×510 de volumes de controle. Os núcleos mais próximos coalesceram (reunião de um ou mais grãos que entram em colisão), sendo também observado um decréscimo na velocidade de crescimento.

Na figura 34 observamos a evolução e a coalescência dos hidratos.

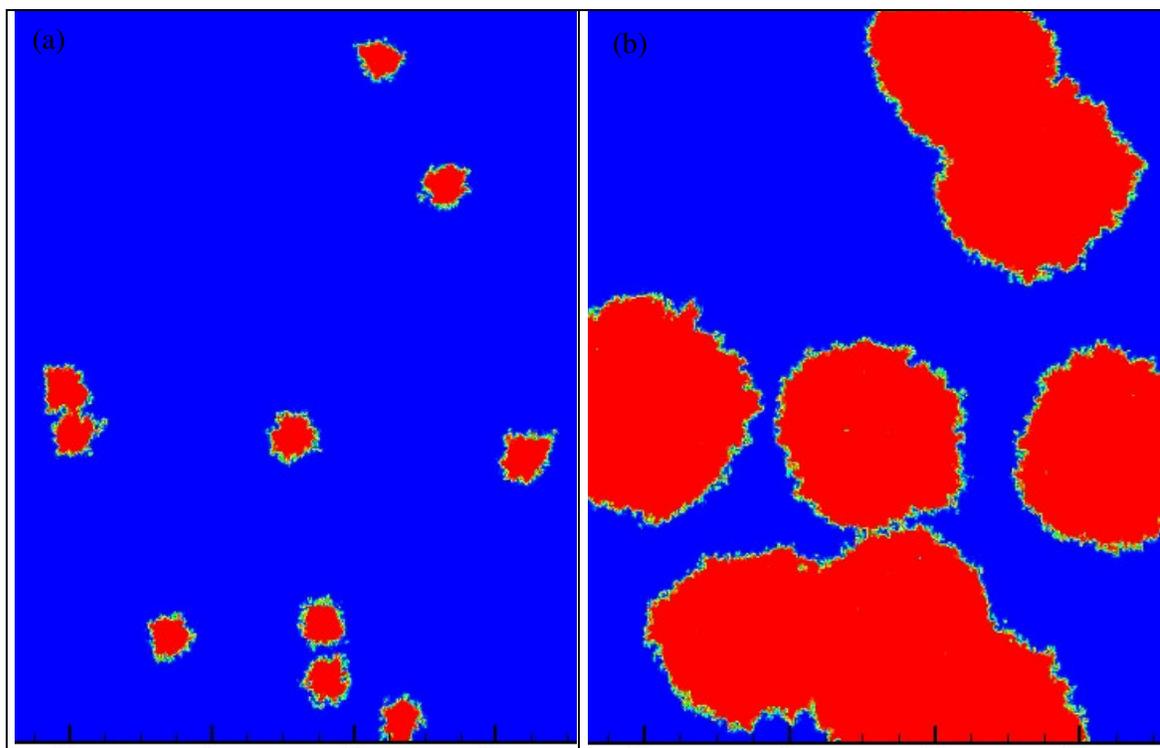


Figura 34 Núcleos aleatórios de hidrato: (a) 7,5 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação

A velocidade de crescimento dos hidratos vai diminuindo devido ao aumento da concentração de calor liberado pelos núcleos, inibindo o avanço da interface. Na figura 35 representou-se o campo de temperatura para a figura 34, podendo-se observar as temperaturas para a figura 35-b são maiores que para a figura 35-a.

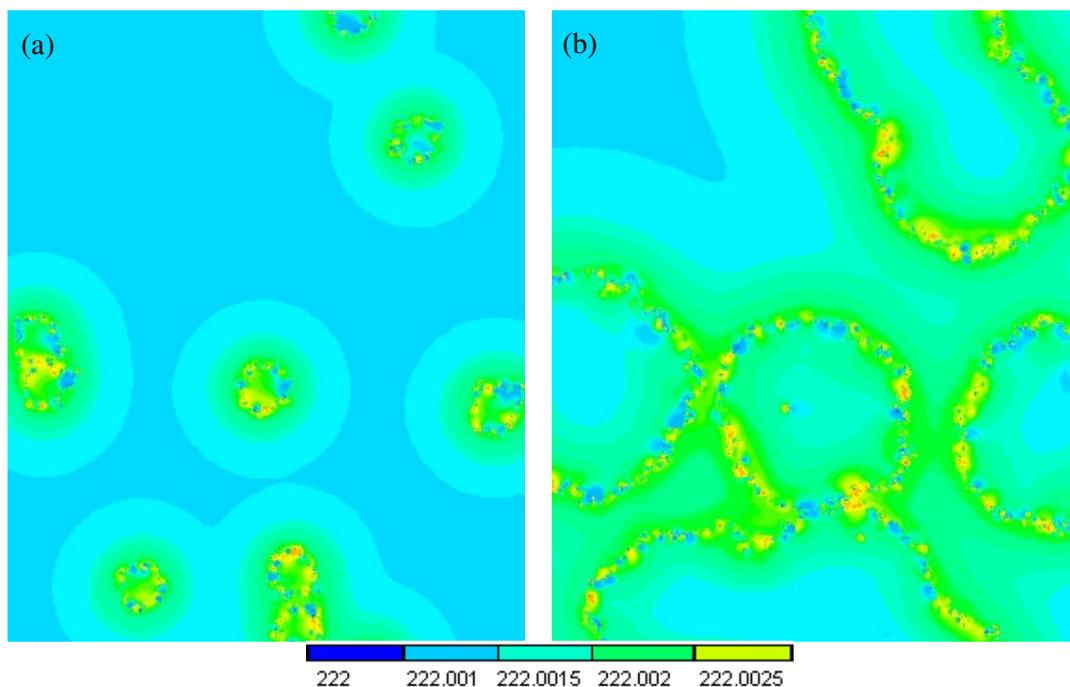


Figura 35 Campo de Temperatura para os núcleos aleatórios: (a) 7,5 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação

Comparando-se as duas figuras acima se pode notar que a região da interface possui uma maior temperatura que a região solidificada e a região não solidificada, o que é característico da mudança de fase. O modelo possui como condição de contorno a extração do calor formado no processo de desenvolvimento do hidrato de gás, fazendo com que o núcleo do hidrato não apresente uma maior temperatura como é o normal em um processo de solidificação. Devido ao efeito da difusividade térmica nota-se primeiro as mudanças de temperatura, seguidas pela transformação de fase, ou seja, o gradiente térmico difunde-se mais rapidamente do que a interface sólido/líquido.

Em uma outra simulação, foram adicionados ao domínio 8 núcleos, que ficaram dispostos ordenadamente no domínio.

Pode-se observar na figura 36 o crescimento aproximadamente isotrópico dos hidratos de gás natural. A figura (a) representa os núcleos em um tempo de 15 segundos após o início da simulação. Com a evolução do hidrato os núcleos vão se tornando cada vez mais próximos, havendo uma coalescência. O processo de coalescência só ocorreu verticalmente devido os grãos estarem mais próximos uns dos outros nesta direção e também pela maior concentração de calor liberado entre as duas colunas, evitando que os hidratos se desenvolvessem nesta direção, pois para a evolução do hidrato é preciso que a região líquida esteja em uma temperatura mais baixa que a temperatura de formação dos hidratos.

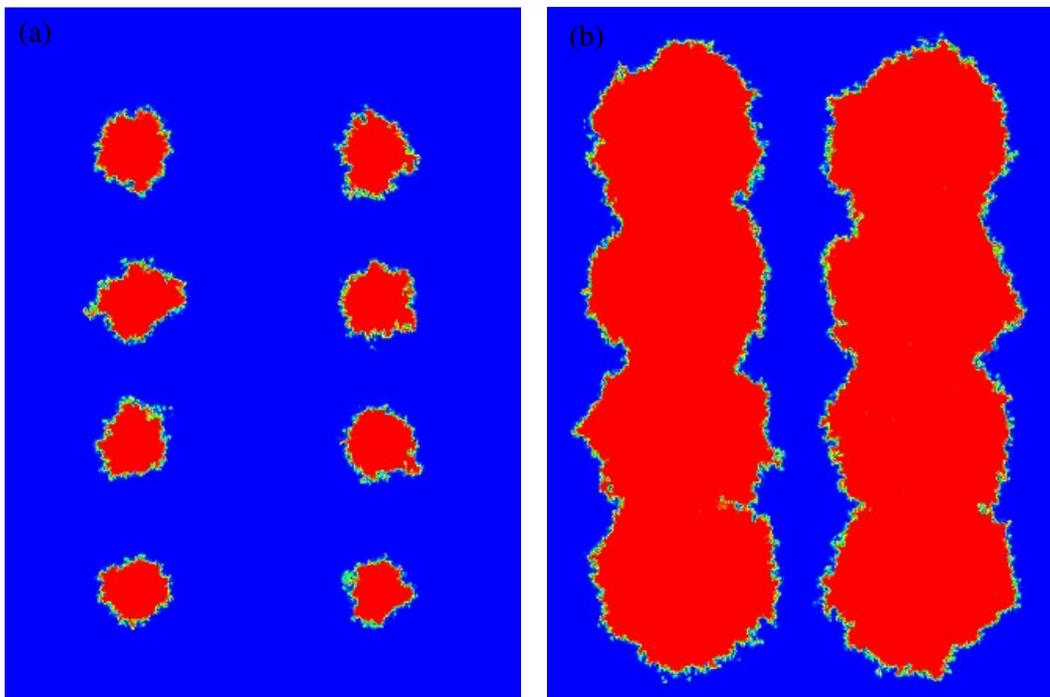


Figura 36 Núcleos ordenados de hidrato: (a) 15 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação

E em uma última simulação todo o domínio foi preenchido com hidrato a uma temperatura inicial de 222K, portanto o super-resfriamento permaneceu em $\Delta T = 3$ K. O objetivo desta simulação foi mostrar o desenvolvimento do hidrato a partir de núcleos na parede ao longo do tempo, conforme pode ser visto na figura 37.

Nas figuras 37 (a) e (b) observa-se o avanço da interface para dentro da região líquida. Observou-se que com o avanço da simulação todo o sólido progrediu igualmente para dentro da região líquida.

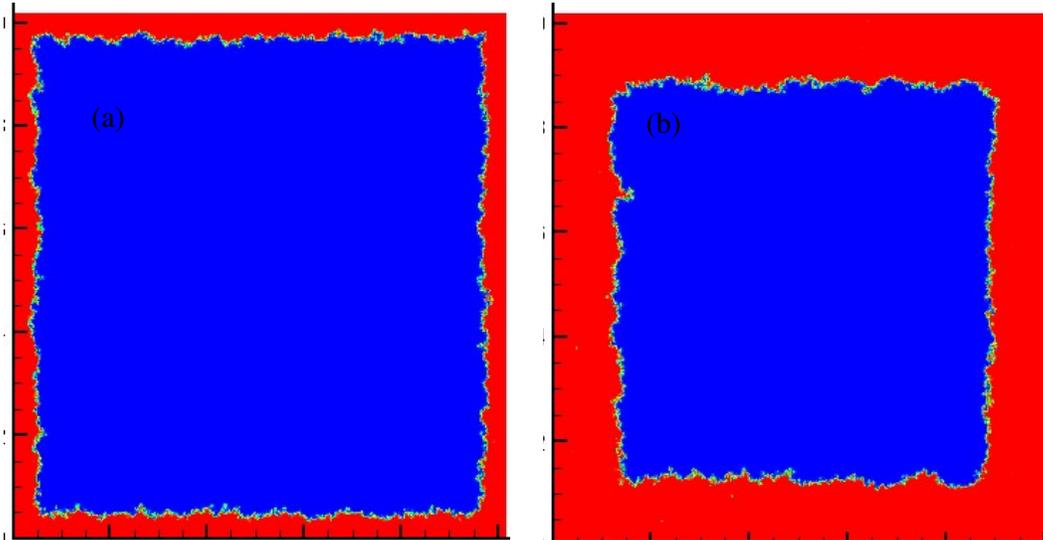


Figura 37 Núcleos na parede: (a) 15 s após o início da simulação e (b) 45 s após o início da simulação

Para todas as simulações feitas para o processo de crescimento dos hidratos usando o super-resfriamento, a interface avança para a região líquida. Sabe-se que, se a temperatura do líquido estiver menor que a temperatura de equilíbrio, o crescimento dos hidratos poderá ser observado.

5.4 CAMPO DE FASE 3D E ESCOAMENTO

Os resultados apresentados nesta seção dizem respeito à simulação do escoamento de água e hidratos, acoplado ao campo de fase.

Em um primeiro estudo feito pelo programa termodinâmico foi possível a construção de diagramas de fase onde se tem a temperatura e pressão de formação dos hidratos. Esses são usados como dados de entrada para o programa do campo de fase acoplado ao escoamento, tendo então a temperatura inicial de formação dos hidratos e a pressão de equilíbrio. Para essa simulação adicionou-se um grão na seção circular do domínio, de 60 x 120 x 20 volumes de controle e uma tubulação de

2100 mm de comprimento e 100 mm de diâmetro, conseguindo representar a formação dos hidratos nas tubulações.

Os parâmetros do modelo do campo de fase e as propriedades físicas dos hidratos já foram validados pelas simulações acima apresentadas, logo são as mesmas utilizadas por esta simulação.

Considerou-se que as propriedades utilizadas na simulação foram ponderadas pela relação abaixo:

$$C = h(\phi)C_s + (1 - h(\phi))C_l \quad (65)$$

onde a variável C representa todas as propriedades em questão.

Utilizou-se temperatura prescrita na entrada como condição de contorno para a equação da energia, usada no método do campo de fase. Acrescentaram-se termos fonte em relação à equação de energia e equação de fase utilizada no método do campo de fase, possibilitando então o acoplamento dos métodos (escoamento e campo de fase).

A figura 38 mostra o perfil de velocidade para o escoamento acoplado ao método do campo de fase, em vários tempos de observação. Para um tempo inicial, Fig. 38-a observa-se uma frente de solidificação uniforme, notando-se que o escoamento dissipa o calor gerado pela formação dos hidratos. Para tempos maiores, 10 e 15 segundos, Figs. 38-b e 38-c, a temperatura no grão previamente adicionado começa a sentir o efeito local da transformação de fase na temperatura.

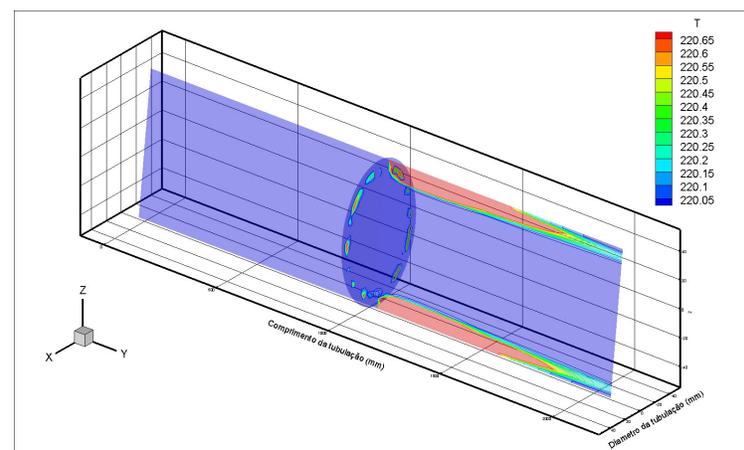
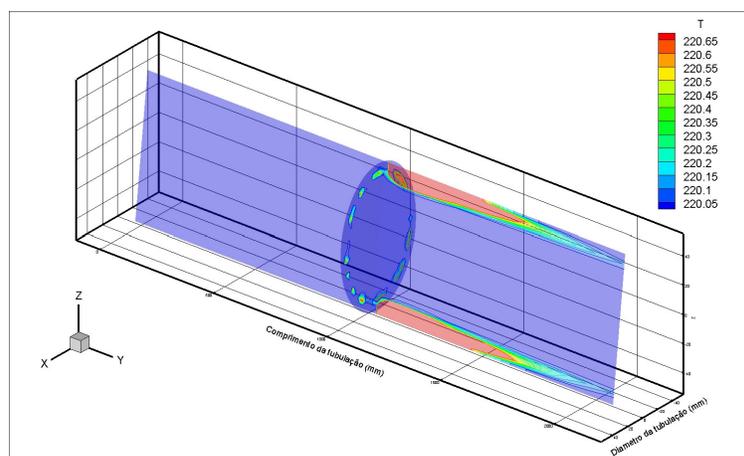
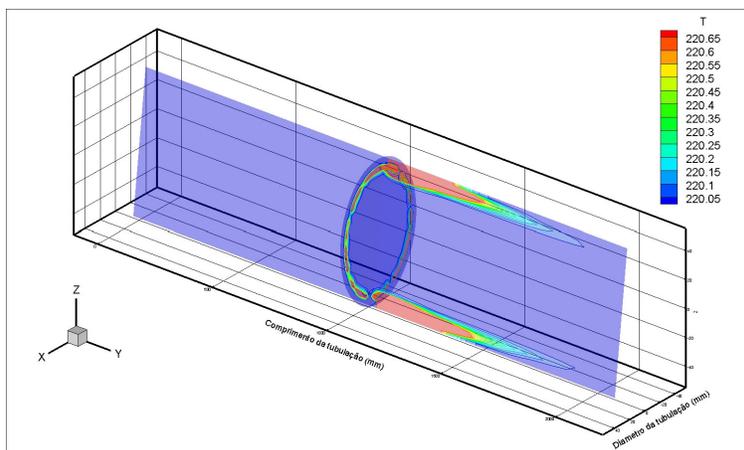
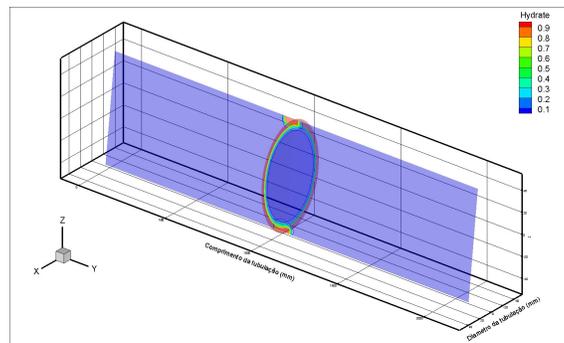
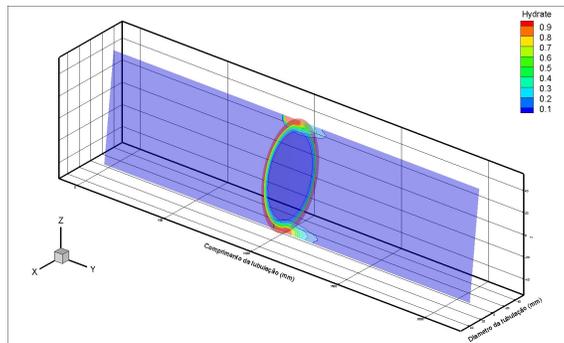


Figura 38 Perfil de temperatura para simulação de escoamento acoplado ao campo de fase

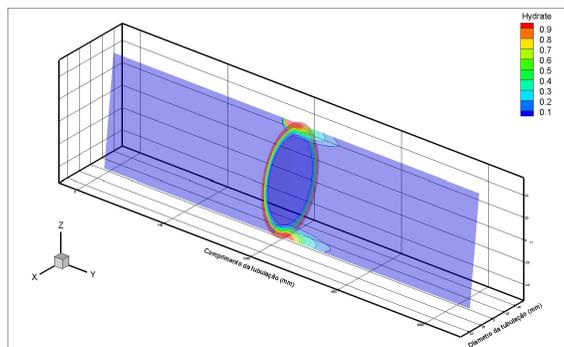
Para a formação dos hidratos de gás tem-se na figura 39 seu perfil. Onde pode-se observar que para tempos menores temos somente o hidrato adicionado previamente ao modelo fig. 39-a. No entanto, à medida que o tempo vai passando, o hidrato que irá se formar passa a ser carregado pela velocidade do escoamento. Logo o crescimento do hidrato passa a ser mais desenvolvido horizontalmente, que verticalmente.



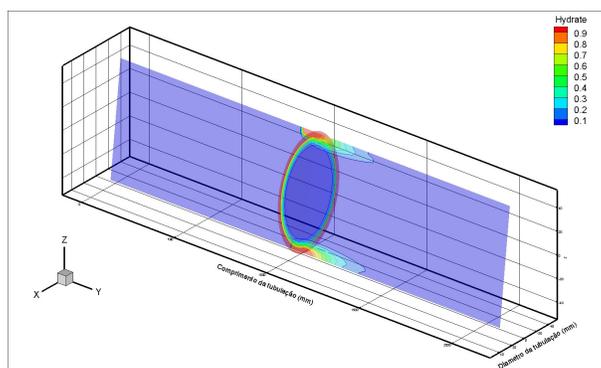
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 39 Perfil de crescimento de hidrato

Também para essa simulação obte-se a fração de hidrato formado versus o tempo, como mostra a figura abaixo:

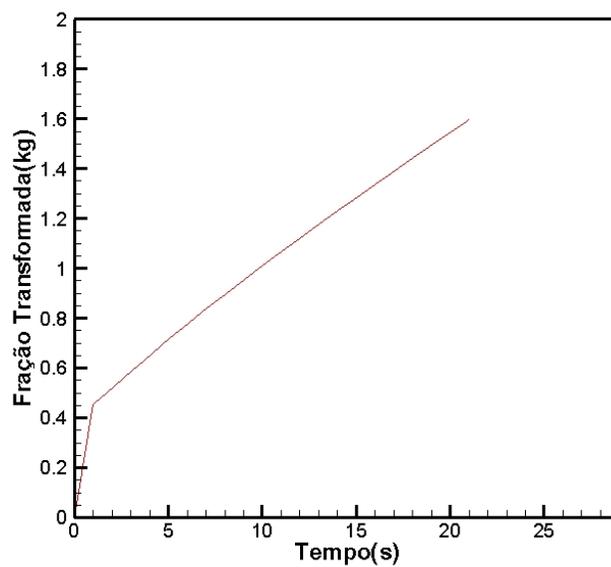


Figura 40 Fração de hidrato formado versus tempo

6 CONCLUSÕES

6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1.1 Formação de hidrato em reator de alta pressão

O experimento realizado em célula de alta pressão com água salina e surfactante com e sem agitação a uma temperatura de 2 °C, mostrou que a formação de hidratos de gás é caracterizada pela liberação de calor, consequência da transformação de fase ou pelo consumo de gás quando o reator está acoplado ao acumulador, sendo abastecido constantemente com a mistura padrão de gases.

Quando o experimento era realizado no reator da Heriot Wat e se utilizava agitação, na medida em que o hidrato era formado o torque aumentava e as rotações diminuía, pois começava a surgir cristais de hidrato na célula do reator, ficando com uma solução aparentemente mais viscosa.

6.1.2 Características reológicas das suspensões de hidrato

As características reológicas das emulsões foram analisadas utilizando reômetro rotacional e empregando-se altas pressões podendo assim avaliar a formação de hidratos de gás. Foram preparadas duas emulsões óleo-água, uma com 10% e outra com 30% de água, em ambos casos foram adicionados uma mistura padrão de gases. Logo, pode-se observar que o período de indução é

semelhante para as emulsões 10% e 30% em água, no entanto a quantidade de água livre na emulsão influencia na formação de hidrato, representada pela viscosidade da emulsão. Portanto, a quantidade de hidrato formado na emulsão de 30% em água foi maior que na emulsão 10%, pois quanto maior a quantidade de água maior a possibilidade de formação do hidrato.

Para as emulsões 10 %, notou-se uma diferença entre o patamar de nucleação dos hidratos. Essa diferença pode estar relacionada com a maior quantidade de gás presente em uma das emulsão, pois ao se pressurizar uma emulsão até 119 bar e outra a 112 bar se possibilitou uma maior dissolução do gás na primeira emulsão, pois a constante de nucleação dos cristais de hidrato é diretamente proporcional a concentração de gás dissolvida, obtendo-se um patamar menor para concentrações maiores de gás.

6.2 MODELO TERMODINÂMICO

O método termodinâmico é baseado no modelo de van der Waals e Platteeuw, porém com o cálculo da constante de Langmuir sendo calculado pela equação utilizada por Munck et al e a fase gasosa modelada pela equação de estado de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong (SRK), quando não há injeção de inibidor na tubulação. O modelo resolve a igualdade de potencial químico baseado no método da bissecção e nos dados termodinâmicos das fases líquida e gasosa, verificando-se uma boa concordância entre as previsões numéricas e os dados experimentais para as equações de estado de Peng-Robinson e SRK. No entanto, à altas pressões a relação de Peng-Robinson apresentou um superior ajuste aos dados experimentais, quando comparados com SRK. Isso acontece devido a parcela da pressão de atração do método de Peng-Robinson ser modelado segundo o volume molar e o tamanho da esfera, possibilitando obter um valor mais próximo do real para o fator de compressibilidade, fator este que corrige o desvio da idealidade, representando assim o melhor resultado fenomenológico, não apresentando uma influência relevante para baixas pressões.

Quando a injeção de inibidores é feita, na tentativa de impedir a formação de hidratos de gás, o coeficiente de atividade da água é calculado usando-se a

equação de UNIQUAC, mostrando uma satisfatória concordância entre a simulação e os dados experimentais. Quando se compara a eficiência dos inibidores, o modelo indica que o metanol é um melhor agente inibidor que o etanodiol 1,2, que pode ser observado pelo maior deslocamento da curva de equilíbrio. O radical hidroxila no metanol representa uma parcela considerável de sua molécula, tornando-a mais evidente as ligações de hidrogênio com a água, diminuindo a tendência da água a mudança de fase e evitando a formação dos hidratos de gás.

Desta forma conclui-se que o modelo termodinâmico seria uma ferramenta capaz de prever uma nova temperatura de operação para extração de petróleo em laminais d'água profundas, já que a medida que se aumenta a temperatura, a pressão de dissociação do hidrato cresce exponencialmente, podendo um pequeno aumento na temperatura de trabalho diminuir a possibilidade de formação de hidratos de gás.

6.3 MODELO DO CAMPO DE FASE

6.3.1 Campo de fase 2D

O modelo desenvolvido foi capaz de prever o processo de crescimento dos hidratos apresentando uma ótima flexibilidade para a investigação de parâmetros que são de difícil determinação experimental. Mostrou-se portanto, ser uma ferramenta interessante para o estudo da morfologia e da cinética dos hidratos, podendo gerar equações de taxas de transformação que podem ser estendidas às escalas de aplicação em tubulações de petróleo.

Resultados previstos para a morfologia do hidrato formado pelo método do Campo de Fase apresentaram uma boa semelhança com os resultados experimentais. A velocidade de crescimento da interface prevista pelo modelo quando comparada àquelas obtidas experimentalmente para as mesmas condições de pressão e temperatura mostrou-se muito próximas (erros inferiores a 10 % e valores médios de 2 %).

Os resultados para a morfologia do hidrato para diferentes tensões superficiais após 10 segundos do início da observação apresentaram pouca

diferença, porém para o seu volume houve uma diferença expressiva. Outras comparações foram feitas em 19, 35 e 45 segundos observando-se que a morfologia do hidrato formado continua sem grandes diferenças, no entanto o volume se torna gradualmente desigual. Pode-se observar que o aumento da tensão superficial houve uma menor rugosidade dos hidratos conjuntamente a um aumento da espessura da interface. Com a alteração da tensão superficial a velocidade de crescimento do hidrato está relacionada com o fator de energia livre de excesso, o qual impede a sua formação, havendo uma diminuição da velocidade.

O super-resfriamento foi um parâmetro decisivo no avanço da interface para dentro da região do líquido. À medida que se aumentava a variação do super-resfriamento à formação do hidrato se dava de forma mais rápida, possuindo uma cinética de formação maior para ΔT 's maiores. Quando o domínio possui um super-resfriamento a interface torna-se instável, provocando maiores rugosidades na interface. Conclui-se assim que se a temperatura estivesse acima daquela de formação do hidrato a interface deste não avançaria, permanecendo com o mesmo tamanho do grão inicial, sendo então o super-resfriamento a força motriz do processo de formação do hidrato.

A formação dos núcleos foi estudada para avaliar o comportamento do hidrato mediante a adição previa de núcleos ao domínio. Na adição de núcleos aleatórios o crescimento dos grãos mais próximos sofreu coalescência. A velocidade de crescimento dos hidratos vai diminuindo devido a maior concentração de calor liberado pelos novos núcleos, formados pelo processo de coalescência, impedindo um maior avanço da interface.

Os núcleos que foram dispostos de forma ordenada, ou seja, os núcleos foram arranjados no domínio espaçadamente um do outro. O processo de coalescência só ocorreu verticalmente, devido aos núcleos estarem mais próximos uns dos outros, do que os grãos localizados na horizontal e devido a concentração de calor liberado entre as duas colunas ser maior, evitando que os hidratos se desenvolvesse mais nessa direção.

Na adição de núcleos de hidratos em todo o domínio, observou-se que no início da simulação os cantos não estavam desenvolvidos, mas com o avanço do cálculo mostrou que o calor liberado entre os cantos não interferiu no processo de crescimento dos hidratos.

6.3.2 Campo de fase 3D e escoamento

O modelo de escoamento acoplado ao campo de fase, mostrou-se uma ferramenta capaz de simular concomitantemente o efeito da formação dos hidratos e o escoamento. Mostrando a influência do escoamento no perfil de temperatura e perfil de hidrato formado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em relação aos experimentos, espera-se poder obter mais resultados em relação a formação de diferentes hidratos de gases e em várias taxas de agitação, onde a inclinação da curva de volume de gás versus o tempo fornece a taxa de consumo de gás. Esses dados poderão ser usados para o desenvolvimento de novos modelos semi-empíricos que a partir de mecanismos proposto para a formação dos hidratos teremos sua taxa de formação. E a possibilidade de usar a célula de alta pressão para petróleo e emulsões. Referindo-se aos experimentos com o reômetro seria possível a implementação de códigos em Fortran que analisassem a relação entre viscosidade e concentrações de hidrato formado, sendo mais um dado de entrada para o modelo do Campo de Fase.

Para o modelo termodinâmico, pode-se implementar a injeção de inibidores salinos, com a implementação de novas equações de estado no programa existente. Os inibidores salinos ainda são poucos estudados e poucos resultados experimentais encontra-se na literatura.

No que diz respeito ao modelo do Campo de fase proposto, são possíveis melhorias no crescimento dos hidratos em uma escala macroscópica, apontando-se a técnica de homogeneização como uma ferramenta capaz de transpor as escalas. Isso permitirá que problemas locais possam ser estendidos a problemas globais e sejam tratados separadamente.

Estudar a influência de parâmetros, como super-resfriamento e tensão superficial, do método do campo de fase em condições 3D acoplado ao escoamento. Acrescentar hidrocarbonetos ao escoamento, representando assim as tubulações de petróleo. Variar a geometria da tubulação de horizontal, para inclinado e vertical,

analisando-se então outras possibilidades de escoamentos e a aderência dos hidratos formados. E por fim, estudar os vários arranjos de fase ocorridos pela mistura de óleos com água nas tubulações.

8 REFERÊNCIAS

1. EDMONDS, B., MOORWOOD, R. A. S. AND SZCZEPANSKI, R. "A unified framework for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asphaltenes, hydrates and scales" *Fluid Phase Equilibria*, 1999, Vol. 158, p. 481.
2. POWELL, H. M. "The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds" *Journal of the chemical society*, 1948, Vol.61.
3. FREITAS, A M. V. "Estudo da formação de hidratos de gás" Dissertação de Mestrado, UFRJ, Brasil, 1990.
4. MAKONGO, F. Y. "Hydrate of Natural Gas" Pennwell Publishing Company, Oklahoma, USA, 1981.
5. LERCHE, I. AND BAGIROV, E. "Guide to gas hydrate stability in various geological settings" *Marine and Petroleum Geology*, 1998, Vol. 15, p. 427.
6. CLENELL, M. B. "Hidratos de gás submarino: Natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental Brasileira" *Brazilian Journal of Geophysical*, 2001, Vol. 18, p. 3.
7. URDAHL, O., LUND, A., MORK, P. AND NILSEN, T. "Inhibition of gas hydrate formation by means of chemical additives—I. Development of an experimental set-up for characterization of gas hydrate inhibitor efficiency with respect to flow properties and deposition" *Chemical Engineering Science*, 1995, Vol. 50, No.5, p. 863-870.
8. BISHNOI, P.R. AND NATARAJAN, V. "Formation and Decomposition of Gas Hydrates" *Fluid Phase Equilibria*, 1996, Vol.117, p 168-177.
9. KELKAR, S. K., SELIM, M. S. AND SLOAN, E. D. "Hydrate dissociation rate in pipelines" *Fluid Phase Equilibria*, 1998, Vol. 150-151, p. 371-382.
10. VYSNIAUSKAS, A. AND BISHNOI, P. R. "A kinetic of methane hydrate formation" *Chemical Engineering Science*, 1983, Vol. 38, No 7, p. 1061-1072.

- 11 VYSNIAUSKAS, A. AND BISHNOI, P. R. "Kinetic of ethane hydrate formation" Chemical Engineering Science, 1985, Vol. 40, No 2, p. 299-303.
12. ENGLEZOS, P., KALOGERAKIS, N., DHOLABHAI, P. D. AND BISHNOI, P. R. "Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates" Chemical Engineering Science, 1987, Vol. 42, No 11, p. 2647-2658.
- 13 LEDERHOS, J. P., LONG, J. P., SUM, A., CHRISTIANSEN, R. L. AND SLOAN, E. D. "Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates" Chemical Engineering Science, 1996, Vol. 51, No.8, p 1221-1229.
14. LEKVAM, K. AND RUOFF, P. "Kinetics and mechanism of methane hydrate formation and decomposition in liquid water description of hysteresis" Journal of Crystal Growth, 1997, Vol.179, p. 618-624.
15. GUMEROV, N. A. AND CHAHINE, G. L. "Dynamics of bubbles in conditions of gas hydrate formation" Proceedings of the international offshore and polar engineering conference, 1998, Vol. 1, p. 66-72.
16. CLARKE, M. A. AND BISHNOI, P. R. "Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane" Chemical Engineering Science, 2001, Vol. 56, p. 4715-4724.
17. SMITH, D. H., WILDER, J. W. AND SESHADRI, K. "Methane hydrate equilibria in silica gels with broad pore-size distributions" AIChE journal, 2002, Vol. 48, No 2, p. 393-400.
18. UCHIDA, T., IKEDA, I. Y., TAKEYA, S., EBINUMA, T., NAGAO, J. AND NARITA, H. "CO₂ hydrate film formation at the boundary between CO₂ and water: effects of temperature, pressure and additives on the formation rate" Journal of Crystal Growth, 2002, Vol.237-239, p. 383-387.
19. XIE, Y., GUO, K., LIANG, D., FAN, S. AND GU, J. "Gas hydrate growth morphology outside of horizontal heat transfer tube" Journal of Crystal Growth, 2005, Vol. 276, p. 253-264.
20. GAYET, P., DICHARRY, C., MARION, G., GRACIAA, A., LACHAISE, J., NESTEROV, A. "Experimental determination of methane dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter" Chemical Engineering Science, 2005, Vol. 60, p 5751-5758.
21. SUN, C. AND CHEN, G. "Methane hydrate dissociation above 0°C and below 0°C" Fluid Phase Equilibria, 2006, Vol. 242, p. 123-128.

22. HONG, D. N., GRUY, F. AND HERRI, J. "Experimental data and approximate estimation for dissociation time of hydrate plugs" *Chemical Engineering Science*, 2006, Vol. 61, p 1846-1853.
23. TAKEYA, S., KIDA, M., MINAMI, H., SAKAGAMI, H., HACHIKUBO, A., TAKAHASHI, N., SHOJI, H., SOLOVIEV, V., WALLMANN, K., BIEBOW, N., OBZHIROV, A., SALOMATIN, A. AND POORT, J. "Structure and thermal expansion of natural gas clathrate hydrate" *Chemical Engineering Science*, 2006, Vol. 61, pp 2670-2674.
24. MOCHIZUKI, T. AND MORI, Y. H. "Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries – numerical heat-transfer study" *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 290, pp. 642-652.
25. SVANDAL, A., KVAMME, B., GRÀNÀSY, L., PUSZTAI, T., BUANES, T. AND HOVE, J. "The phase-field theory applied to CO₂ and CH₄ hydrate" *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 287, pp. 486-490.
26. SVANDAL, A., KUZNETSOVA, T. AND KVAMME, B. "Thermodynamic properties and phase transitions in the H₂O/CO₂/CH₄ system", *Fluid Phase Equilibria*, 2006, Vol. 246, p 177-184.
27. BUANES, T., KVAMME, B., SVANDAL, A. "Computer simulation of CO₂ hydrate growth" *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 287, pp. 491-494.
28. van der Waals, J. H. AND PLATTEEUW, J. C. "Clathrate solutions", *Advanced Chemical Physics*, 1959, Vol. 2, N^o. 1, p. 1 – 57.
29. ROSSI, L. F. dos S. "Formação de hidratos em sistemas de gás natural". *Dissertação de Mestrado*, Unicamp, Brasil, 1990.
30. PARRISH, W. R. AND PRAUSNITZ, J. M. "Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry*, 1972, Vol. 11, N^o. 1, p. 26.
31. PENG, D. Y. AND ROBINSON, D. B. "A new two-constant equation of state", *Industrial and Engineering Chemistry*, 1976, Vol. 15, N^o. 1, p. 59.
32. SUN, R. AND DUAN, Z. "Prediction of CH₄ and CO₂ hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio.intermolecular potentials" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, Vol. 69, No.18, pp 4411-4424.
33. SUGAHARA, T., MURAYAMA, S., HASHIMOTO, S. AND OHGAKI, K. "Phase equilibria for H₂ + CO₂ + H₂O system containing gas hydrates" *Fluid Phase Equilibria*, 2005, Vol. 233, pp. 190-193.

34. KHARRAT, M., DALMAZZONE, D. "Experimental determination of stability conditions of methane hydrate in aqueous calcium chloride solutions using high pressure differential scanning calorimetry" *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2003, Vol. 35, pp. 1489-1505.
35. KOBAYASHI, I., ITO, Y. AND MORI, Y. H. "Microscopic observations of clathrate-hydrate Films formed at liquid/liquid interfaces. I. Morphology of hydrate films" *Chemical Engineering Science*, 2001, Vol. 56, pp 4331-4338.
36. SUN, C. AND CHEN, G. "Modelling the hydrate formation condition for sour gas and mixtures" *Chemical Engineering Science*, 2005, Vol. 60, pp 4879-4885.
37. CLARKE, M. A. AND BISHNOI, P. R. "Development of an implicit least squares optimisation scheme for the determination of Kihara potential parameters using gas hydrate equilibrium data" *Fluid Phase Equilibria*, 2003, Vol. 211, pp. 51-60.
38. ZHANG, Y., DEBENEDETTI, P. G., PRUD'HOMME, R. K. AND PETHICA, B. A. "Accurate prediction of clathrate hydrate phase equilibria below 300 K from a simple model" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, Vol. 51, pp 45-53.
39. KIYONO, F., TAJIMA, H., OGASAWARA, K. AND YAMASAKI, A. "Method for predicting the dissociation condition of a simple hydrate phase on an H-Lw-V line in isochoric operation" *Fluid Phase Equilibria*, 2005, Vol. 235, pp. 112-121.
40. WILDER, J. W. AND SMITH, D. H. "Simple predictive relations, fugacities, and enthalpies of dissociation for single guest clathrate hydrates in porous media" *Chemical Engineering Science*, 2004, Vol. 59, pp. 3945-3954.
41. OSTERGAARD, K. K., MASOUDI, R., TOHIDI, B., DANESH, A. AND TODD, A. C. "A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2005, Vol. 48, pp. 70-80.
42. YAGI, J. "Mathematical modeling of the flow of four fluids in a packet bed", *The Iron and Steel Institute of Japan - ISIJ International*, 1993, Vol. 33, No.6, pp 619-639.
43. PALADINO, E. E. "Estudo do escoamento multifásico em medidores de vazão tipo pressão diferencial", Tese de Doutorado, UFSC, Brasil, 2005.
44. RODRIGUES, H. T., MORALES, R. E. M., MAZZA, R. A. AND ROSA, E. S. "Análise do escoamento horizontal bifásico líquido-gás em golfadas", IV Congresso nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, Recife, Agosto, 2006.

45. HENAU, V. AND RAITHBY, G. D. "A transient two-fluid model for the simulation of slug flow in pipelines – II. Validation", *International Journal Multiphase Flow*, 1995, Vol. 21, No.3, p 351-363.
46. MARRUAZ, K. S., GONÇALVES, M. A. L., GASPARI, E., RIBEIRO, G. S., FRANÇA, F. A. AND ROSA, E. S. "Horizontal slug flow in a large-size pipeline: Experimentation and modeling", *Journal Brazilian Society Mechanic Science*, 2001, Vol. 23, No.4, p 481-490.
47. AL-WAHAIBI, T. AND ANGELI, P. "Transition between stratified and non-stratified horizontal oil-water flows. Part I: Stability analysis", *Chemical Engineering Science*, 2007, Vol. 62, p 2915-2928.
48. SEO, E. R., LEE, D. -D. AND PARAMESWARAN, S. "A finite-volume based computational model for one dimensional, unsteady two fluid in a pipe", *Second International Conference on Computation Methods in Multiphase Flow – Multiphase Flow II*, Novo México, Novembro,2003.
49. IBRAHEEM, S. O., ADEWUMI, M. A. AND SAVIDGE, J. L. "Numerical simulation of hydrate transport in natural gas pipeline", *The American Society of Mechanical engineers*, 1998, Vol. 120, p 20-26.
50. DORON, P., SIMKHIS, M. AND BARNEA, D. "Flow of solid-liquid mixture in inclined pipes", *International Journal Multiphase Flow*, 1997, Vol. 23, No.2, pp 313-323.
51. ERIAN, F. F. AND PEASE III, L. F. "Three-phase upward flow in a vertical pipe", *International Journal Multiphase Flow*, 2007, Vol. 33, pp 498-509.
52. BELLO, O. O., FALCONE, G. AND TEODORIU, C. "Experimental validation of multiphase flow models and testing of multiphase flow meters: a critical review of loops worldwide", *Fourth International Conference on Computation Methods in Multiphase Flow – Multiphase Flow II*, Bologna – Itália, Junho, 2007.
53. MUNCK, J., SKJOLD – JORGENSEN, S. AND RASMUSSEN, P. "Computation of the formation of gas hydrates", *Chemical Engineering Science*, 1988, Vol. 43, p. 2661 – 2672.
54. RUGGIERO, M. A. G. AND LOPES, V. L. R. "Cálculo numérico – Aspectos teóricos e computacionais" São Paulo: Pearson Makron books, 1996, cap. 2, pp. 27-101.

55. ABRAMS, D.S. AND PRAUSNITZ, J.M., "Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems", *AIChE journal*, 1975, Vol. 21, No. 1, pp. 116.
56. BHADESHIA, H. K. D. H. Course MP6 Department Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, 2000.
57. PATANKAR, S.V. "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow" Washington: Hemisphere Publishing Company, 1985.
58. WHEELER, A. A., BOETTINGER, W. J. AND MCFADDEN, G. B. "Phase Field model of solute trapping during solidification", *Physical Review E*, 1993, Vol. 47, No.3, p. 1893-1909.
59. KIM, S. G., KIM, W. T., LEE, J. S., ODE, M., SUZUKI, T. "Large scale simulation of dendritic growth in pure undercooled melt by phase-field model." *ISIJ International*, 1999, Vol. 39, No 4, pp. 335-340.
60. FURTADO, A F. "Modelamento do Processo de Solidificação e formação de Microestrutura pelo Método do Campo de Fase". Tese de Doutorado, UFF, Brasil, 2005.
61. WARREN, J. A., BOETTINGER, W.J. "Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method." *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, Vol. 43, pp. 689.
62. JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth". *Transactions Metallurgical Society, A.I.M.E*, 1939, Vol. 135, pp.416-441.
63. KOLMOGOROV, A. N. "On the statistical theory of metal crystallization". *Isvetiia Akademii Nauk, SSSR-Seriia Matematicheskaiia*, 1937, Vol. 1, No 3, pp. 335-359.
64. AVRAMI, M. "Kinetics of fase change I. General theory". *The Journal of Chemical Physics*, 1939, Vol. 7, No 12, pp.1103-1112.
65. AVRAMI, M. "Kinetics of fase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei". *The Journal of Chemical Physics*, 1940, Vol. 8, No 2, pp.212-224.
66. AVRAMI, M. "Kinetics of fase change III". *The Journal of Chemical Physics*, 1941, Vol. 9, pp.177-184.
67. CASTRO, J. A. "A multi-dimensional transient mathematical model of blast-furnace based on mult-fluid model". Institute for advanced material processing, Tohoku University, Japan, Ph.D. Thesis, 2000.

68. MELAAEN, M.C. "Calculation of Fluid Flows with Staggered and Nonstaggered Curvilinear Nonorthogonal Grids- The Theory", Numerical Heat Transfer, Part B, 1992, Vol. 21, pp. 1-19.
69. CHALMERS, B. "Principle of solidification" 2^a Edição, Ed. John Wiley & Sons, 1964, p.20-89.
70. VANDERMEER, R. A. "Kinetic Aspects of Nucleation and Growth in Recrystallization". Proceedings of the 21st Risø International Symposium on Materials Science: Recrystallization – Fundamental Aspects and relations to deformation microstructure, 2000.
71. HENRY, P., THOMAS, M. AND CLENNELL, M. B. "Formation of natural gas hydrates in marine sediments 2. Thermodynamic calculation of stability conditions in porous sediments." Journal of Geophysical Research, 1999, Vol.104, pp.23005.
72. CLENNELL, M. B., HOVLAND, M., BOOTH, J. S., HENRY, P. AND WINTERS, W. J. "Formation of natural gas hydrates in marine sediments 1. Conceptual model of gas hydrates growth conditioned by host sediments properties." Journal of Geophysical Research, 1999, Vol.104, pp. 22985.

9 ANEXO - SOLUÇÃO VIA ELEMENTOS FINITOS

Integrando-se a equação 61 (capítulo de metodologia) no tempo e no espaço, resulta a seguinte equação:

$$\int_{\delta t} \int_{\delta V} \frac{\partial(\rho \epsilon \phi)}{\partial t} d v d t + \int_{\delta t} \int_{\delta V} [\operatorname{div}(\rho \epsilon \bar{U} \phi - \epsilon \Gamma \operatorname{grad}(\phi))] d v d t = \int_{\delta t} \int_{\delta V} S d v d t \quad (\text{A.1})$$

Os termos da equação A.1 podem ser aproximados conforme segue:

$$\int_{\delta t} \int_{\delta V} \frac{\partial(\rho \epsilon \phi)}{\partial t} d v d t \approx J \frac{(\rho \epsilon \phi_p - \rho^0 \epsilon^0 \phi_p^0)}{\Delta t} \quad (\text{A.2})$$

$$\int_{\delta t} \int_{\delta V} S_p d v d t \approx S_c + S_p \phi_p \quad (\text{A.3})$$

$$\int_{\delta t} \int_{\delta V} [\operatorname{div}(\rho \epsilon \bar{U} \phi - \epsilon \Gamma \operatorname{grad}(\phi))] d v d t \approx F.A \rangle_e - F.A \rangle_w + F.A \rangle_n - F.A \rangle_s + F.A \rangle_t - F.A \rangle_b \quad (\text{A.4})$$

onde:

$$F.A \rangle_e = \int_{A_e} F . dA = (\rho \epsilon \bar{U} . A^{(i)} \phi - \epsilon \Gamma A^{(i)} . \nabla \phi) \rangle_{A_e} = F^{(i)} \rangle_e \quad (\text{A.5})$$

$$F.A \rangle_w = \int_{A_w} F.dA = \left(\rho \varepsilon \bar{U} . A^{(1)} \phi - \varepsilon \Gamma A^{(1)} . \nabla \phi \right) \rangle_{A_w} = F^{(1)} \rangle_w \quad (\text{A.6})$$

$$F.A \rangle_n = \int_{A_n} F.dA = \left(\rho \varepsilon \bar{U} . A^{(2)} \phi - \varepsilon \Gamma A^{(2)} . \nabla \phi \right) \rangle_{A_n} = F^{(2)} \rangle_n \quad (\text{A.7})$$

$$F.A \rangle_s = \int_{A_s} F.dA = \left(\rho \varepsilon \bar{U} . A^{(2)} \phi - \varepsilon \Gamma A^{(2)} . \nabla \phi \right) \rangle_{A_s} = F^{(2)} \rangle_s \quad (\text{A.8})$$

$$F.A \rangle_t = \int_{A_t} F.dA = \left(\rho \varepsilon \bar{U} . A^{(3)} \phi - \varepsilon \Gamma A^{(3)} . \nabla \phi \right) \rangle_{A_t} = F^{(3)} \rangle_t \quad (\text{A.9})$$

$$F.A \rangle_b = \int_{A_b} F.dA = \left(\rho \varepsilon \bar{U} . A^{(3)} \phi - \varepsilon \Gamma A^{(3)} . \nabla \phi \right) \rangle_{A_b} = F^{(3)} \rangle_b \quad (\text{A.10})$$

$$F^{(1)} \rangle_e = \left[\rho \varepsilon U^1 \phi - \varepsilon \Gamma \left(G^{11} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + G^{12} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + G^{13} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right) \right] \rangle_e \quad (\text{A.11})$$

$$F^{(1)} \rangle_w = \left[\rho \varepsilon U^1 \phi - \varepsilon \Gamma \left(G^{11} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + G^{12} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + G^{13} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right) \right] \rangle_w \quad (\text{A.12})$$

$$F^{(2)} \rangle_n = \left[\rho \varepsilon U^2 \phi - \varepsilon \Gamma \left(G^{21} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + G^{22} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + G^{23} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right) \right] \rangle_n \quad (\text{A.13})$$

$$F^{(2)} \rangle_s = \left[\rho \varepsilon U^2 \phi - \varepsilon \Gamma \left(G^{21} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + G^{22} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + G^{23} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right) \right] \rangle_s \quad (\text{A.14})$$

$$F^{(3)} \rangle_t = \left[\rho \varepsilon U^3 \phi - \varepsilon \Gamma \left(G^{31} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + G^{32} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + G^{33} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right) \right] \rangle_t \quad (\text{A.15})$$

$$F^{(3)} \rangle_b = \left[\rho \varepsilon U^3 \phi - \varepsilon \Gamma \left(G^{31} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + G^{32} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + G^{33} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right) \right] \rangle_b \quad (\text{A.16})$$

Substituindo as eqs. (A.11)-(A.16) na eq. (A.4) e tomando o resultado conjuntamente com as eqs. (A.2) e (A.3) aplicadas à eq. (A.1), tem-se a equação geral na forma discretizada como segue:

| | |
|--|--------|
| $a_P \phi_P = a_W \phi_W + a_E \phi_E + a_B \phi_B + a_T \phi_T + a_S \phi_S + a_N \phi_N + b$ | (A.17) |
|--|--------|

onde:

| | |
|---|--------|
| $a_P = a_W + a_E + a_B + a_T + a_S + a_N + a_P^0 - S_P$ | (A.18) |
|---|--------|

| | |
|---|--------|
| $a_P^0 = J \frac{\rho^0 \varepsilon^0}{\Delta t}$ | (A.19) |
|---|--------|

| | |
|----------------------------------|--------|
| $G^{ij} = \frac{A_k^i A_k^j}{J}$ | (A.20) |
|----------------------------------|--------|

| | |
|---|--------|
| $J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x^1}{\partial \xi^1} & \frac{\partial x^1}{\partial \xi^2} & \frac{\partial x^1}{\partial \xi^3} \\ \frac{\partial x^2}{\partial \xi^1} & \frac{\partial x^2}{\partial \xi^2} & \frac{\partial x^2}{\partial \xi^3} \\ \frac{\partial x^3}{\partial \xi^1} & \frac{\partial x^3}{\partial \xi^2} & \frac{\partial x^3}{\partial \xi^3} \end{vmatrix}$ | (A.21) |
|---|--------|

Na formulação apresentada, (x^1, x^2, x^3) representa o sistema de coordenadas cartesianas e (ξ^1, ξ^2, ξ^3) o sistema de coordenadas generalizadas. Em ambos os casos são considerados sistemas locais de coordenadas com origem nos vértices inferiores dos volumes de controle, obedecendo sempre à chamada regra da mão direita. Todos os termos da equação (A.17) representam fluxos das grandezas transportadas. Uma metodologia eficiente para o cálculo dos coeficientes da eq. (A.17) adota o chamado esquema “power law”, conforme apresentado na Tabela A.1. O termo b da eq. (A.17) pode ser identificado como uma parcela ortogonal e não-ortogonal computados conforme a eq. (A.22):

| | |
|-----------------------------------|--------|
| $b = b_{NO} + S_C + a_p^0 \phi^0$ | (A.23) |
|-----------------------------------|--------|

onde:

| | |
|---|--------|
| $b_{NO} = \left[\Gamma G^{12} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} + \Gamma G^{13} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right]_e + \left[\Gamma G^{21} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + \Gamma G^{23} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^3} \right]_n + \left[\Gamma G^{31} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^1} + \Gamma G^{32} \frac{\partial \phi}{\partial \xi^2} \right]_b$ | (A.24) |
|---|--------|

| Tabela A.1 Cálculo dos coeficientes conforme o esquema “power law” ⁵⁷ | |
|---|--|
| $a_E = D_e A(P_e); P_e = \frac{\rho \epsilon U_e^1}{D_e}; D_e = \Gamma G^{11} _e$ $A(P_e) = \langle 0, (1 - 0.1 P_e)^5 \rangle + \langle 0, -P_e \rangle$ | $a_W = D_w A(-P_w); P_w = \frac{\rho \epsilon U_w^1}{D_w}; D_w = \Gamma G^{11} _w$ $A(-P_w) = \langle 0, (1 - 0.1 -P_w)^5 \rangle + \langle 0, +P_w \rangle$ |
| $a_N = D_n A(P_n); P_n = \frac{\rho \epsilon U_n^2}{D_n}; D_n = \Gamma G^{22} _n$ $A(P_n) = \langle 0, (1 - 0.1 P_n)^5 \rangle + \langle 0, -P_n \rangle$ | $a_S = D_s A(-P_s); P_s = \frac{\rho \epsilon U_s^2}{D_s}; D_s = \Gamma G^{22} _s$ $A(-P_s) = \langle 0, (1 - 0.1 -P_s)^5 \rangle + \langle 0, +P_s \rangle$ |
| $a_T = D_t A(P_t); P_t = \frac{\rho \epsilon U_t^3}{D_t}; D_t = \Gamma G^{33} _t$ $A(P_t) = \langle 0, (1 - 0.1 P_t)^5 \rangle + \langle 0, -P_t \rangle$ | $a_B = D_b A(-P_b); P_b = \frac{\rho \epsilon U_b^3}{D_b}; D_b = \Gamma G^{33} _b$ $A(-P_b) = \langle 0, (1 - 0.1 -P_b)^5 \rangle + \langle 0, +P_b \rangle$ |

Esta abordagem se aplica à solução de todas as variáveis de interesse. No caso do campo de velocidade e pressão, o acoplamento pode ser resolvido através do conhecido algoritmo SIMPLE que proporciona correções sucessivas para as componentes de velocidade e pressão através das equações de momentum e continuidade. Entretanto, em todos os casos as formas algébricas das equações são as mesmas e podem ser resolvidas por um “solver” comum. Nesta abordagem, o método ADI (linha por linha) baseado no algoritmo da matriz tri-diagonal é comumente utilizado. Porém, dependendo de não-linearidades devidas a fontes e condições de contorno outros métodos podem apresentar melhores desempenhos^{57,68}.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)