VANDERLEI SOUZA ROCHA

Modelagem do equilíbrio de fases da formação de hidratos utilizando
equações volumétricas de estado

São Paulo
2018

VANDERLEI SOUZA ROCHA

Modelagem do equilíbrio de fases da formação de hidratos utilizando
equações volumétricas de estado

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências

São Paulo
2018

VANDERLEI SOUZA ROCHA

Modelagem do equilíbrio de fases da formação de hidratos
utilizando equações volumétricas de estado

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Pedro de Alcântara Pessoa Filho

São Paulo
2018

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Rocha, Vanderlei Souza

Modelagem do equilíbrio de fases da formação de hidratos utilizando equações volumétricas de estado / V. S. Rocha -- versão corr. -- São Paulo, 2018.

124 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Engenharia Química 2. Termodinâmica 3. Engenharia Química [Modelagem] 4. Hidrato de gás I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

A Deus, minha mãe, Maria; irmã, Vanessa; padrasto, Ocimar; e meus amigos dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos deu o presente e o dom gratuito da vida. Se cheguei até aqui, foi porque Ele tem me ajudado e me sustentado por meio de sua Maravilhosa Graça!

A meus pais e familiares. Muito obrigado mãe, Vanessa e Ocimar. Sem vocês nada disso seria possível. Vocês são um presente de Deus em minha vida, não tenho palavras para agradecer!

A meus amigos e a todo o pessoal da 100% Vida. Vocês, de fato, são extensão das mãos de Deus em minha vida, obrigado! Agradeço em especial aos amigos: Lucas, Bárbara, Júlia, Gabi, Cícero, André, Clayton, João Campos, Yan, Priscila, William, Víctor, Laís, Pedro, Adrielle, etc.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro. Prof., muitíssimo obrigado por toda a assistência, estímulo, paciência e todas demais características que não cabem nesse trecho. Sou muito grato, sem seu auxílio e admoestações este projeto não teria se concluído.

A Maira e todo o pessoal do departamento. Quero agradecer ao pessoal do Bloco B20, como Davi, Gabi, Rafa, Ehsan, Marcelo, Tamara e demais amigos. Agradeço a todos pelo auxílio, torcida, e por tornar este momento ainda mais singelo.

Agradeço ainda as contribuições do Dr. Marcel e do Prof. Dr. Rafael que fizeram parte da banca da minha defesa e fizeram comentários e sugestões preciosas.

A CAPES pelo apoio financeiro.

"Don't shine so others can see you; shine so that through you, others can see Him."
CS Lewis

"In the same way, let your light shine before others, that they may see your good deeds and glorify your Father in heaven."
Matthew 5:16

"Busquem, em primeiro lugar, o reino de Deus e a sua justiça, e todas essas coisas lhes serão dadas."
Mateus 6:33 NVT

"For the present is the moment at which, time touches Eternity."
CS Lewis

RESUMO

Hidratos de gás são importantes em questões que vão desde o bloqueio de tubulações na indústria de produção de óleo e gás, até o sequestro de dióxido de carbono, transporte de gás natural, dessalinização de água salgada e purificação de água contaminada. A fim de investigar estes campos e aplicações, necessita-se determinar inicialmente a temperatura e pressão nas quais os hidratos se formam. Isto pode ser feito por meio de experimentos de formação e/ou dissociação de hidratos, bem como utilizando-se de modelos termodinâmicos, correlações empíricas e métodos computacionais. Estudou-se nesse trabalho o desempenho da PC-SAFT na modelagem da fase fluida no equilíbrio da formação de hidratos, comparando seus resultados com a equação de Peng-Robinson e o modelo proposto por Klauda e Sandler. Para a molécula de água, em especial, avaliaram-se as configurações possíveis para o esquema de associação. Para a fase hidrato, avaliou-se a equação de van der Waals e Platteuw (vdWP), e levou-se em conta o efeito das cascas adicionais na estimativa da constante de Langmuir. Por fim, foram propostas duas equações com termos ajustáveis para a fugacidade da água na fase hidrato em função da temperatura, uma linear e outra quadrática, para utilização conjunta com a equação PC-SAFT. Para comparação, quando possível os sistemas foram avaliados com auxílio do software CSMGem. A utilização da equação PC-SAFT em conjunto com as expressões propostas resultou na melhor predição da pressão de equilíbrio em temperaturas determinadas.

Palavras-chave: Termodinâmica. Hidratos de Gás. Modelagem.

ABSTRACT

Gas hydrates are important for issues that include flow assurance in oil and gas industries, carbon sequestration, natural gas transport, seawater desalinization, and purification of contaminated water. To investigate those fields and applications, temperature and pressure in which hydrates are formed must be determined. This can be done through hydrate formation and/or dissociation experiments, as well as through thermodynamic models, empirical correlations, and computational methods. In this work, the performance of the PC-SAFT in modeling the fluid phase in hydrate phase equilibrium was investigated. Its results were compared to the Peng-Robinson equation of state and to the model proposed by Klauda and Sandler. For the water molecule, different association schemes were considered. For the hydrate phase, the van der Waals and Platteuw (vdWP) equation was used. The effect of additional shells in the estimation of the Langmuir constant was assessed. Finally, equations for water fugacity in hydrate phase, as a function of temperature, were proposed. These equations were intended to be used with the PC-SAFT equation of state, and both linear or quadratic equations were considered. For comparison, when possible the software CSMGem was used to compute the equilibrium conditions. The use of the PC-SAFT EOS, along with the proposed equations, resulted in a better prediction of the equilibrium pressure as a function of temperature.

Keywords: Thermodynamics. Gas Hydrates. Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Distribuição das descobertas de DGH ao redor do globo (MAKOGON, 2010).	22
Figura 3.2 - Famílias estruturais para os hidratos de gás (SLOAN; KOH, 2008).	23
Figura 3.3 - Estruturas sI, sII e sH. Fonte: VESTA. Version 3.2.1. Windows 7.	24
Figura 3.4 - Diagrama de fases para hidrato de metano. A região sombreada compreende a região onde forma-se a fase hidrato (NAKAMURA et al., 2003).....	28
Figura 3.5 - Representação esquemática da teoria SAFT: (a) segmentos esféricos de mesmo tamanho; (b) cadeias de moléculas formadas; (c) ligação hidrogênio entre cadeias (SENOL, 2011).	37
Figura 3.6 - Ilustração das contribuições de perturbação que levam em conta as interações de dispersão, interações associativas e interações do tipo dipolo (KLEINER et al., 2008).	39
Figura 4.1 - Algoritmo para estimativa da pressão de vapor (P_b) usando-se a PC-SAFT EOS. Adaptado de Sandler (2006).....	51
Figura 4.2 - Representação das isotermas do n-decano puro no plano P- η usando a PC-SAFT para 5 temperaturas distintas: $T_1 = 135,0$ K, $T_2 = 158,0$ K, $T_3 = 300,0$ K, $T_4 = 600,0$ K e $T_5 = 800,0$ K. As linhas pontilhadas representam o fator de empacotamento de densidade reduzida $\eta \approx 0.74048$ (PRIVAT et al., 2010).	53
Figura 4.3 - Algoritmo para estimativa da pressão de bolha para misturas usando a PC-SAFT EOS. Adaptado de Sandler (2006).....	54
Figura 4.4 - Algoritmo usado para a estimativa das condições de formação do hidrato de gás. Adaptado de Klauda e Sandler (2000).....	55
Figura 5.1 - Constante de Langmuir em função da temperatura. Resultados para o hidrato de metano obtidos através da Equação 4.6, via Fortran.	59
Figura 5.2 - Efeito das cascas sobre a função $f(r)$ a 274,3 K. Simulação feita para o hidrato de metano supondo <i>small cages</i> . Sendo: r_1, r_2 e r_3 - - - r_1 e r_2 - . - r_1	61
Figura 5.3 - Função $f(r)$ a 285,9 K estimada para <i>large cages</i> para o hidrato de metano. Sendo: r_1, r_2 e r_3 - - - r_1 e r_2 - . - r_1	61

Figura 5.4 - Pressão de equilíbrio para o hidrato de metano, estimada com auxílio da PC-SAFT. Dados de Deaton e Frost (1946). Sendo:

♦ Experimental - - - - PC-SAFT CSMGem63

Figura 5.5 - Pressão de equilíbrio para o hidrato de metano, estimada com o modelo de Klauda e Sandler. Dados de Deaton e Frost (1946). Sendo:

♦ Experimental - - - - Modelo de Klauda e Sandler CSMGem64

Figura 5.6 - Pressão de equilíbrio para o hidrato de metano estimada com auxílio da PR. Dados de Deaton e Frost (1946). Sendo:

♦ Experimental - - - - PR EOS CSMGem65

Figura 5.7 -Avaliação do efeito do volume para a PC-SAFT EOS. Simulação feita para o hidrato de metano. Sendo:

— 273.7 K 275.4 K - - - - 279.3 K - - - 281.5 K - - - 285.9 K67

Figura 5.8 - Avaliação do efeito do volume para a PR EOS. Simulação feita para o hidrato de metano. Sendo :

— 273.7 K 275.4 K - - - - 279.3 K - - - 281.5 K - - - 285.9 K68

Figura 5.9 - Correção de Poynting para o Hidrato de metano usando-se 3 abordagens a 273.7 K. Onde os menores traços representam a PR, os traços intermediários a PC-SAFT e os maiores traços representam o modelo de Klauda e Sandler (2000).....69

Figura 5.10 - Efeito da temperatura sobre o fator de Poynting usando-se a PC-SAFT (isotermas).69

Figura 5.11 - Relação de fugacidades para o hidrato de metano a 285,9 K. Sendo:

- - - - PC-SAFT PR70

Figura 5.12 - Influência da temperatura na relação das fugacidades para o hidrato de metano. Sendo: - - - - 273.7 K 275.4 K — — 279.3 K — . - 281.5 K — . . 285.9 K71

Figura 5.13 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de metano a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem73

Figura 5.14 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de metano a partir da PR. Sendo:

♦ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem74

Figura 5.15 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de etano a partir da PC-SAFT. Sendo:

♦ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem75

Figura 5.16 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de etano a partir da PR. Sendo:

♦ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem75

Figura 5.17 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de propano a partir da PC-SAFT.	
Sendo: ♦ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	76
Figura 5.18 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de propano a partir da PR. Sendo:	
♦ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	76
Figura 5.19 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de nitrogênio a partir da PC-SAFT.	
Sendo: ♦ van Cleeff e Diepen (1960) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	77
Figura 5.20 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de nitrogênio a partir da PR. Sendo:	
♦ van Cleeff e Diepen (1960) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	78
Figura 5.21 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de carbono a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ Larson (1955) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	78
Figura 5.22 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de carbono a partir da PR. Sendo: ♦ Larson (1955) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	79
Figura 5.23 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de xenônio a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ Ewing (1974) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	79
Figura 5.24 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de xenônio a partir da PR. Sendo:	
♦ Ewing (1974) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	80
Figura 5.25 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de sulfeto de hidrogênio a partir da PC-SAFT.	
Sendo: ♦ Selleck (1952) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	81
Figura 5.26 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de sulfeto de hidrogênio a partir da PR. Sendo: ♦ Selleck (1952) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	81
Figura 5.27 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de enxofre a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ Van Berkun (1979) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	82
Figura 5.28 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de enxofre a partir da PR. Sendo: ♦ Van Berkun (1979) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	82
Figura 5.29 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de oxigênio a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ van Cleeff (1965) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	83
Figura 5.30 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de oxigênio a partir da PR. Sendo:	
♦ van Cleeff (1965) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	83
Figura 5.31 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de acetileno a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ Suzuki (1956) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem 	84

Figura 5.32 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de acetileno a partir da PR. Sendo:	
◆ Suzuki (1956) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático	84
Figura 5.33 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de monóxido de carbono a partir da PC-SAFT. Sendo:	
◆ Muhammadi (2005) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático	85
Figura 5.34 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de monóxido de carbono a partir da PR. Sendo:	
◆ Muhammadi (2005) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático	85
Figura A.1 - Pressão de vapor do metano obtida pela <i>PC-SAFT EOS</i> . Dados oriundos do CHERIC. O DMA é inferior a 0,40 %. As linhas tracejadas representam a simulação da PC-SAFT, os círculos são os dados experimentais.	94
Figura A.2 - Pressão de vapor do n-hexano obtida pela <i>PC-SAFT EOS</i> . Dados oriundos do CHERIC. O DMA é inferior a 3,80 %. As linhas tracejadas representam a simulação da PC-SAFT, os círculos são os dados experimentais.	94
Figura A.3 - Pressão de vapor do nitrogênio obtida pela <i>PC-SAFT EOS</i> . Dados oriundos do CHERIC. O DMA é inferior a 0,33 %. As linhas tracejadas representam a simulação da PC-SAFT, os círculos são os dados experimentais.	95
Figura A.4 - Diagrama P-x-y para mistura n-hexano/n-heptano a 303,15 K e 323,15 K, obtido pela <i>PC-SAFT EOS</i> . Dados oriundos do DECHEMA. Sendo o losango referente ao ponto de bolha e o triângulo referente ao ponto de orvalho, ambos a 303,15 K. O quadrado se refere ao ponto de bolha e círculo refere-se ao ponto de orvalho, ambos a 323,15 K. A linha tracejada refere-se a simulação de bolha, e o tracejado com ponto a simulação das condições de orvalho, ambos a 323,15 K. A linha tracejada mais fina trata-se da simulação nas condições de orvalho, e a linha com dois pontos refere-se a condição de bolha, ambas a 203,15 K.	96
Figura A.5 - Diagrama P-x-y para mistura metano /n-butano a 277,6 K, obtido pela <i>PC-SAFT EOS</i> . Dados oriundos do DECHEMA. Os círculos são pontos de orvalho experimentais, os quadrados pontos de bolha experimentais e as linhas tracejada é a simulação do ponto de bolha, e a linha interrompida por um ponto trata-se da simulação do ponto de orvalho.....	97
Figura A.6 - Diagrama P-x-y para mistura metano /n-decano a 277.6 K, obtido pela <i>PC-SAFT EOS</i> . Dados provenientes do DECHEMA. Os círculos são pontos de orvalho experimentais, os quadrados pontos de bolha experimentais e as linhas tracejada é a simulação do ponto de bolha, e a linha interrompida por um ponto trata-se da simulação do ponto de orvalho.....	98

Figura B.1 - Pressão de vapor do metanol obtida pela PC-SAFT EOS. Dados provenientes do CHERIC. O DMA é inferior a 6,90 %. Linhas tracejadas equivalem a simulação da PC-SAFT, e os círculos são os valores experimentais.....	99
Figura B.2- Pressão de vapor do etanol obtida pela PC-SAFT EOS. Dados provenientes do CHERIC. O DMA é inferior é 6,68 %. Linhas tracejadas equivalem a simulação da PC-SAFT, e os círculos são os valores experimentais.....	99
Figura B.3 - Mistura Propano(1)/Etanol(2) a 325 K. Dados provenientes do DECHEMA. Considerou-se $k_{ij}=0$. Os círculos são dados experimentais para a curva de orvalho, os losangos equivalem a dados experimentais da curva de bolha. A linha tracejada é a simulação de bolha, já a outra curva é a de orvalho, ambas foram obtidas via PC-SAFT.....	100
Figura B.4 - Mistura Etanol(1)/n-propanol(2) a 313,15 K. Dados provenientes do DECHEMA. Considerou-se $k_{ij}=0$. Os círculos são dados experimentais para a curva de orvalho, os losangos equivalem a dados experimentais da curva de bolha. A linha tracejada é a simulação de bolha, já a outra curva é a de orvalho, ambas foram obtidas via PC-SAFT.....	101
Figura B.5 - Mistura Hexano ⁽¹⁾ /etanol ⁽²⁾ a 293,15 K. Dados provenientes do DECHEMA. Considerou-se $k_{ij}=0$. Os círculos são dados experimentais para a curva de orvalho, os losangos equivalem a dados experimentais da curva de bolha. A linha tracejada é a simulação de bolha, já a outra curva é a de orvalho, ambas foram obtidas via PC-SAFT.....	102
Figura B.6 - Pressão de vapor para a água obtida via PC-SAFT usando-se o esquema 2B e 4C. Dados do CHERIC.....	103
Figura B.7 - Pressão de Bolha para mistura $\text{CH}_4^{(1)}/\text{H}_2\text{O}^{(2)}$ a 298.31 K. Dados experimentais de Frost et al. (2013). A curva de menores pontos representa $k_{ij}=-0,020$; a curva traço ponto $k_{ij}=-0,015$; a curva contínua $k_{ij}=-0,010$ e os círculos são os pontos experimentais. As curvas foram obtidas via PC-SAFT.....	104
Figura B.8 - Pressão de bolha da mistura $\text{CO}_2^{(1)}/\text{H}_2\text{O}^{(2)}$, usando esquema 2B, a 323,15 K. Dados provenientes de Briones et al. (1987). A curva de menores pontos representa $k_{ij}=0,00250$; a curva traço ponto $k_{ij}=0,00375$, a curva contínua $k_{ij}=0,00500$ e os círculos são os pontos experimentais. As curvas foram obtidas via PC-SAFT.	105

Figura B.9 - Pressão de bolha da mistura $\text{CO}_2^{(1)}/\text{H}_2\text{O}^{(2)}$, usando esquema 4C, a 323,15 K. Dados provenientes de Briones et al. (1987). A curva de menores pontos representa $k_{ij}=0,025$; a curva traço ponto $k_{ij}=0,026$, a curva contínua $k_{ij}=0,030$ e os círculos são os pontos experimentais. As curvas foram obtidas via PC-SAFT. 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Simulação para o hidrato de metano a 273,7 K e 27,7 bar.	62
Tabela 5.2 - Comparação de métodos para o Hidrato de Metano.....	66
Tabela 5.3 - Parâmetros para Equação 4.11 e 4.12 usando a PC-SAFT.....	72
Tabela 5.4 - Parâmetros para Equação 4.11 e 4.12 usando a PR.	72
Tabela 5.5 - Resultados do CSMGem (DMA %).	73
Tabela B.1 - DMA da mistura CH ₄ /H ₂ O para diversos k _{ij} (metano/água – 2B)	104
Tabela B.2 - DMA para diversos k _{ij} (CO ₂ /H ₂ O).....	105
Tabela C.4 - Parâmetros para solubilidade em água para Equação 4.5 de acordo com Perry (1984).	107
Tabela C.5 - Parâmetros para PC-SAFT de alguns dos compostos estudados (Tihic, 2008)	108
Tabela C.6 -Parâmetros para PR de alguns dos compostos estudados (Tihic, 2008)	109

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A : Energia livre de Helmholtz, J

A_1 : Energia livre de Helmholtz termo de perturbação de primeira-ordem, J

A_2 : Energia livre de Helmholtz termo de perturbação de segunda-ordem, J

a_{01} , a_{03} , a_{03} : constantes do modelo; definidas por Gross e Sadowski (2001)

a_j : funções definidas pela equação 3.21

b_{01} , b_{03} , b_{03} : constantes do modelo; definidas por Gross e Sadowski (2001)

b_j : funções definidas pela equação 3.21

$C_{m,j}$: constante de Langmuir para o componente gasoso j na cavidade tipo m

d : segmento de diâmetro dependente-da-temperatura

f : fugacidade do hidrato de gás, em bar

g^{hc} : função de distribuição radial média do fluido de cadeia-rígida

$g_{\alpha\beta}^{hc}$: função de distribuição radial média do fluido de cadeia-rígida

l_1 , l_2 : abreviações definidas pelas equações 3.27 e 3.28

k : Constante de Boltzmann, J/K

k_{ij} : parâmetro de interação binária

l : propriedades da fase líquida

m : número de segmentos por cadeia

$\bar{m}$: diâmetro médio de segmento da mistura, definido pela equação 3.18

M : massa molar, g/mol

N : número total de moléculas

n_c : quantidade de componentes presentes no sistema em análise

P : pressão, Pa

R : constante universal dos gases, J.mol⁻¹K⁻¹

T : temperatura, K

v : volume molar, m³/mol

x_i : fração molar do componente i

Z : fator de compressibilidade

N_p : número de pontos experimentais

Letras gregas

α : propriedades do gelo

ξ : extensão do potencial par, J

η : fração de empacotamento, $\eta=\xi_3$

ρ : número total da densidade de moléculas, $1/\text{\AA}^3$

σ : diâmetro de segmento, $\text{\AA}$

φ : coeficiente de fugacidade

ξ_n : abreviação ($n=0, 1, 2, 3$) definida pela equação 3.26, $\text{\AA}^{n-3}$

μ_k : potencial químico do componente k

ε_{rel} : erro relativo percentual

$\varepsilon^{\text{AB}}/\kappa$: energia de associação entre *sites* A e B

κ^{AB} : volume de associação entre *sites* A e B

ν_m é o número de cavidades do tipo m por molécula de água na estrutura de hidrato

$\theta_{m,j}$ é a fração ocupada pelo componente j na cavidade tipo m

β : estrutura hipotética de hidrato vazia

Δ^{AB} : força de associação entre o sítio A e o sítio B

Sobrescritos e siglas

assoc: contribuição de termo associativo

calc: propriedade calculada

crit: propriedade crítica

DMA: desvio médio absoluto

disp: contribuição devida a atrações dispersivas

exp: propriedade experimental

hc: contribuição residual do sistema de cadeia-rígida

hs: contribuição residual do sistema de esfera-rígida

id: contribuição do gás ideal

sat: propriedade nas condições de saturação

est: propriedade estimada

SUMÁRIO

1. Introdução.....	18
2. Objetivos gerais e específicos	20
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1. Aplicações.....	23
3.1.1. Garantia de Escoamento	23
3.1.2. Captura e sequestro de CO ₂ e redução de gases de efeito estufa.....	24
3.1.3. Transporte de gás natural.....	25
3.1.4. Dessalinização de água do mar / purificação de água contaminada	25
3.1.5. Fonte de energia.....	25
3.1.6. Fluidos de Refrigeração.....	26
3.2. Dados experimentais.....	27
3.3. Modelagem da fase hidrato	27
3.4. Modelagem fase fluida	35
3.4.1. Equações de Estado (EOS).....	35
3.4.2. PC-SAFT	36
3.4.2.1. Equacionamento	41
3.4.3. Modelo de Klauda e Sandler (2000)	49
4. Materiais e Métodos.....	50
4.1. Algoritmo para busca da Pressão Equilíbrio (substância pura)	50
4.2. Algoritmo para busca da Pressão de Equilíbrio de Misturas	54
4.3. Algoritmo para busca da Pressão Equilíbrio do Hidrato	55
5. Resultados e discussão	59
5.1. Estimativa da Constante de Langmuir.....	59
5.2. Efeito das cascas na estimativa de $C_{ml}(T)$	60
5.3. Avaliação das EOS propostas.....	62
5.3.1. PC-SAFT	63
5.3.2. Modelo de Klauda e Sandler (2000)	63
5.3.3. Peng-Robinson	64
5.4. Comparação dos resultados	65
5.4.1. Relação de Volumes vs Pressão (para hidrato de metano).....	67
5.4.2. Efeito da pressão sobre o fator de Poynting	68
5.4.3. Relação das Fugacidades	70

5.5. Correlação para PC-SAFT e PR (linear e quadrático).....	71
6. Conclusões	86
7. Sugestões de Estudo.....	88
Referências Bibliográficas	89
APÊNDICE A – Substâncias não-associativas.....	94
APÊNDICE B - Substâncias associativas	99
APÊNDICE C - Tabelas com parâmetros.....	107
APÊNDICE D – Código-fonte do programa.....	110

1. Introdução

Hidratos de gás são sólidos cristalinos formados por água e uma molécula hóspede. Os hidratos podem formar-se no fundo do oceano e podem possuir diversas estruturas como a sI, sII e sH. Esta estrutura é definida pelo tamanho da molécula hospedeira presente no hidrato. Atualmente, os hidratos de gás atraem a atenção de diversos pesquisadores ao redor do mundo, desde pesquisas que envolvem questões ambientais até sua análise como potencial fonte de combustível. Shahnazar e Hasan (2014) mostram que houve um aumento no número de publicações dentro desta temática na última década, chegando atualmente a cerca de 3 publicações por dia. Dentre as áreas de estudo dos hidratos pode-se citar: a garantia de escoamento (eles podem causar o bloqueio de tubulações devido a formação de sólidos na indústria de produção de óleo e gás); o sequestro de dióxido de carbono (CO_2); o transporte de gás natural; a dessalinização de água salgada; a purificação da água contaminada.

Para avaliar e estudar estes campos e aplicações, necessita-se determinar, inicialmente, a temperatura e pressão nas quais os hidratos se formam. Há um grande interesse em se evitar que o hidrato se forme, o que pode ser feito através da adição de inibidores, como o etilenoglicol e o metanol, que são inibidores termodinâmicos. Porém, em outras aplicações, a formação do hidrato é desejada, como no uso de hidratos para transporte e estocagem. O hidrato de hidrogênio é um bom exemplo dessa aplicação. Para esse fim, pode-se adicionar um promotor para facilitar a formação destes hidratos. Em ambos casos, trabalha-se deslocando a curva de equilíbrio dos hidratos de gás. De todo modo, a obtenção da curva de equilíbrio é essencial em cada uma das aplicações supracitadas.

As condições de equilíbrio, como formação e dissociação de hidratos podem ser obtidos a partir de experimentos, ou ainda, a partir de correlações e métodos computacionais. No passado, foram usados diversos métodos como o *K-value method*, método gravimétrico, bem como, o uso de correlações empíricas. Algumas abordagens possíveis incluem o uso de redes neurais artificiais, ou ainda, modelos como o Monte Carlo e Dinâmica Molecular, que exigem um alto preço computacional.

Tradicionalmente, o modelo termodinâmico utilizado para a modelagem da fase hidrato é o modelo de van der Waals (vdWP). No presente trabalho, ele foi utilizado

em parceria com equações volumétricas de estado. O método consistiu, basicamente, na equalização das fugacidades da água, que está presente em todas as fases (fase aquosa, a fase gasosa, e a fase hidrato), sendo portanto o componente chave. Para a fase hidrato analisou-se também o efeito das camadas na estimativa da constante de Langmuir, que é necessária na determinação da fugacidade da água na fase hidrato. Além disso, foram propostas duas equações de parâmetros ajustáveis, para a PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory*) e PR (*Peng-Robinson*), que forneceram ótimos resultados para a fase hidrato.

Dentre as equações de estado (EOS) usadas na estimativa das propriedades da fase fluida, pode-se citar: a clássica PR EOS; um modelo desenvolvido por Klauda e Sandler (2000); e uma EOS proveniente da teoria molecular, a PC-SAFT, que tem fornecido ótimos resultados para os componentes presentes no gás natural. Em especial essa EOS teve seu algoritmo validado após diversos testes.

Para a PC-SAFT, inicialmente, partiu-se do estudo da pressão de saturação de componentes puros, e prosseguiu-se para o desenvolvimento do diagrama de fases para misturas binárias, incluindo o estudo de misturas críticas a pressões baixas e elevadas. Após estudar tais substâncias, foi a vez dos componentes associativos, como a água e suas misturas. Observou-se que tanto a PC-SAFT quanto a PR possuem limitações. Desse modo, avaliou-se qual forneceu os melhores resultados dentro desse contexto (predição das condições de formação dos hidratos), comparando-se ainda com o modelo de Klauda e Sandler (2000). A qualidade das modelagens foi medida com base no desvio médio absoluto (DMA) entre os valores simulados e os valores experimentais, que foram oriundos de diversos bancos de dados como NIST, DECHEMA, entre outros autores.

Além destas abordagens, utilizou-se o software CSMGem para se obter as condições de equilíbrio para algumas condições determinadas de temperatura, pressão e composição para alguns compostos específicos. Este procedimento forneceu bons resultados.

2. Objetivos gerais e específicos

O objetivo principal deste trabalho é estudar a qualidade da predição de algumas equações de estado volumétricas para a fase fluida dos hidratos de gás, a saber, PC-SAFT, a equação de Peng-Robinson (PR) e o modelo de Klauda e Sandler (2000).

Assim, tem-se como objetivos específicos, constituindo etapas para o objetivo geral:

- Validar o algoritmo da PC-SAFT EOS para diversos sistemas não-associativos;
- Validar o algoritmo da PC-SAFT EOS para diversos sistemas associativos;
- Validar o algoritmo da PC-SAFT EOS para misturas associativas e não-associativas;
- Validar o algoritmo que estima a pressão de dissociação dos hidratos de gás;
- Estimar os parâmetros das equações ajustáveis (linear e quadrática);
- Simular alguns sistemas de hidratos de gás no CSMGem para efeito comparativo;
- Avaliar o efeito das cascas na estimativa da constante de Langmuir para a fase hidrato.

3. Revisão Bibliográfica

Os hidratos de gás são membros de um grupo de sólidos cristalinos, denominados clatratos, que contêm dois componentes: o hospedeiro e o hóspede. Esses sólidos se formam em condições de elevadas pressões e baixas temperaturas. No hidrato de gás, a molécula hospedeira de água forma uma gaiola, a partir de ligações hidrogênio, que apresenta algumas cavidades. As moléculas de gases ficam aprisionadas nestas cavidades, estabilizando a gaiola, que não existiria sem as moléculas hóspedes (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972; SLOAN; KOH, 2008). Uma vez aprisionadas, essas moléculas gasosas não se difundem através da rede cristalina, e, na grande maioria dos casos, cada gaiola comporta apenas uma molécula hóspede. Este gás aprisionado interage com a estrutura através de interações do tipo van der Waals (SLOAN; KOH, 2008).

Estes hidratos de gás podem ser formados pelas bactérias anaeróbicas, que decompõe a matéria orgânica no fundo do oceano, num ambiente de alta pressão e baixa temperatura. O estudo e compreensão dos mecanismos de formação e dissociação desses compostos têm muita importância pela grande quantidade de hidrocarbonetos que estão presentes na forma de hidratos de gás, e por causa do importante papel destes compostos no ecossistema. Os sedimentos que contêm hidratos de gás natural geram-se sobre encostas continentais e insulares, bem como, em plataformas continentais de regiões polares e em ambientes de águas profundas (acima de 300 m), tanto em lagos como em mares (KVENVOLDEN; GINSBURG; SOLOVIEV, 1993). Os Depósitos de Hidrato de Gás (DGH) encontram-se nas regiões polares, e nas regiões *offshore* ao redor do globo. Mais de 230 depósitos de Hidratos de Gás já foram descobertos (MAKOGON, 2010). Os DGH podem ser observados na Figura 3.1. O termo BSR significa que o depósito foi localizado por refração sísmica (*By Seismic Refraction*).

Diversas estruturas de hidratos, i.e, SI, SII e SH, podem ser formadas dependendo do tamanho das moléculas que ficam aprisionadas na rede (ZHANG et al., 2006). No mínimo, 82% do conjunto é constituído de água; entretanto, a proporção de água e gás não é estequiométrica (SLOAN; KOH, 2008). Estruturas I e II formam-se para pequenas moléculas hóspedes, como metano, nitrogênio, etc. A estrutura I (SI) é cúbica de corpo centrado (CCC), para uma molécula hospedeira como o etileno, tem-se um parâmetro de rede (que se trata de uma dimensão física da célula unitária

de uma estrutura cristalina) de 12.03 Å. A célula cúbica contém 46 moléculas de H₂O, 2 dodecaedros (5¹²), e 6 grandes vazios (5¹²6²), onde 5¹² é usado para indicar que o poliedro contém 12 pentágonos. A estrutura II (sII) também é CCC, para um hidrato duplo contendo tetraidrofurano e sulfeto de hidrogênio, o parâmetro de rede é de 17.31 Å. Cada célula contém 136 moléculas de água, 8 grandes vazios (5¹²6⁴), e 16 dodecaedros. A estrutura H, por sua vez, é reconhecida por se formar apenas para, no mínimo, um pequeno hóspede (em geral, metano) e um hóspede grande, como, ciclo-octano, metil-ciclo-hexano, etc. Uma célula unitária da estrutura H (sH) possui 34 moléculas de água, 1 grande vazio (5¹²6⁸), 3 dodecaedros, e 2 cavidades 4³5⁶6³ (KLAUDA; SANDLER, 2000). As estruturas das unidades supracitadas podem ser observadas na Figura 3.2. De acordo com Sloan e Koh (2008), verifica-se tais famílias: a) 5¹² (20 H₂O); b) 5¹²6² (24 H₂O); c) 5¹²6⁴ (28 H₂O); d) 4³5⁶6³ (20 H₂O); e) 5¹²6⁸ (36 H₂O). O dodecaedro pentagonal (item “a”) contém 12 faces pentagonais com 5 arestas. O item “b” contém 12 faces pentagonais com 5 arestas, além de 2 faces de hexagonais, ou seja, com 6 arestas. Na Figura 3.3 pode-se visualizar um esquema 3D das estruturas sI, sII e sH que foram desenvolvidas através do software VESTA versão 3.2.1 no Windows 7.

Figura 3.1 - Distribuição das descobertas de DGH ao redor do globo (MAKOGON, 2010).

Hidratos são importantes pois tratam questões como: o bloqueio de tubulações causados pela formação de sólidos na indústria de produção de óleo e gás, sequestro de dióxido de carbono (CO_2), transporte de gás natural, dessalinização de água salgada e purificação de água contaminada (ZHANG et al., 2006). Abaixo seguem as principais aplicações dentro desta temática.

3.1. Aplicações

3.1.1. Garantia de Escoamento

Este termo foi cunhado pela Petrobrás em 1990 e está relacionado com o projeto, engenharia e gerenciamento do transporte de fluidos multifásicos em um sistema confiável e estável (SUM, 2015). A presença de hidratos é indesejada, pois eles podem ser formados nos gasodutos e oleodutos abaixo do mar, que se encontram a elevadas pressões (tipicamente entre 7 e 10 MPa) e baixas temperaturas (em torno de 277K). A formação do hidrato de gás na linha de escoamento pode ser o resultado da aglomeração de partículas de hidrato, o que leva ao bloqueio da linha (LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A, 2009). A fim de remediar tal formação, são usadas algumas estratégias, dentre elas está o uso de inibidores, como metanol ou monoetilenoglicol (MEG), que atuam deslocando as condições de formação do hidrato a temperaturas inferiores e maiores valores de pressão (SUM, 2015). Outra possibilidade é permitir a sua formação, porém, retardando-se a taxa de nucleação pelo uso de inibidores cinéticos, ou pode-se ainda partir para o uso de antiaglomerantes. Além destes métodos existem ainda métodos térmicos, químicos, hidráulicos, e de processo (SUM, 2015).

Figura 3.2 - Famílias estruturais para os hidratos de gás (SLOAN; KOH, 2008).
a) 5^{12} ; b) $5^{12}6^2$; c) $5^{12}6^4$; d) $4^35^66^3$; e) $5^{12}6^8$.

Em 1999, uma pesquisa realizada entre 110 empresas de energia declarou que a garantia de escoamento consistia no maior problema para companhias *offshore* (SLOAN; KOH, 2008). No Golfo do México, por exemplo, os problemas mais importantes são aqueles relacionados a formação de hidratos em detrimento a problemas envolvendo deposição de parafinas, asfalteno e corrosão (SLOAN; KOH, 2008).

Figura 3.3 - Estruturas sI, sII e sH. Fonte: VESTA. Version 3.2.1. Windows 7.

3.1.2. Captura e sequestro de CO₂ e redução de gases de efeito estufa

Atualmente, há um grande interesse, em especial, para o hidrato de metano como potencial fonte para a alteração climática (SLOAN; KOH, 2008). Lee e Holder (2001) afirmam que, do ponto de vista energético, a enorme quantidade de hidrato de metano debaixo do oceano e abaixo da zona denominada *permafrost*, no Ártico, representa cerca de 53 % de todo o combustível fóssil (carvão, petróleo, gás natural) presente no planeta Terra, que equivale a cerca de 10 000 gigatoneladas. A dificuldade em recuperar esta fonte de energia se deve ao fato deste combustível estar na forma sólida e de não ser passível de técnicas convencionais para recuperar o gás e o óleo.

Além disso, pode-se afirmar que a formação dos hidratos de gás pode ser utilizada como uma técnica para separação de gases, tendo em vista que, em condições padrões, cada volume de hidrato pode conter, aproximadamente, 180 volumes de gás. A técnica de separação de CO₂ baseia-se na seletividade da formação entre a fase hidrato e a fase aquosa. Diferentes gases possuem condições distintas de formação. Por exemplo, a mesma temperatura, a pressão de equilíbrio do CO₂ é inferior à de N₂, H₂ e CH₄. Atualmente, muitos estudos têm focado na separação

a partir de uma mistura de gás combustível, porém tais resultados ainda não se aplicam a escalas industriais (XU et al., 2013).

3.1.3. Transporte de gás natural

Esta aplicação diz respeito à formação dos hidratos. Gudmundsson et al. (1994) demonstraram em seu estudo que hidratos podem ser armazenados a -15°C em pressão atmosférica por 15 dias, mantendo quase todo o gás. Além disso, este estudo também mostrou uma redução de custos de 24 % para o transporte de gás natural na forma de hidrato em comparação ao gás natural liquefeito, partindo-se do Mar do Norte à Europa Central. Assim, têm sido estudados diversos tipos de promotores para estes propósitos de formação de hidrato (SUN, 2003).

3.1.4. Dessalinização de água do mar / purificação de água contaminada

Este processo fundamenta-se na mudança de fase da água, tal como ocorre no método de congelamento. Ou seja, uma reação física acoplada com a exclusão de íons através da ligação hidrogênio das moléculas de água durante a formação do hidrato. Este processo pode ser usado também para processos de purificação separando sólidos (hidratos) da fase restante (salmoura) (KANG et al., 2014).

3.1.5. Fonte de energia

A magnitude de energia aprisionada nos hidratos de gás é significativa. Estimativas conservadoras preveem que este recurso é de, no mínimo, duas vezes maior que os recursos convencionais (KOH; SUM; SLOAN, 2012). Makogon (2010) afirma que esta fonte de hidratos está estimada em mais de 15×10^{12} toe (tonelada equivalente de petróleo, em inglês *tonne of oil equivalent*) no nosso planeta. Se produzíssemos em torno de 17 a 20% dessa fonte, teríamos fornecimento de energia para 200 anos.

Atualmente sabe-se: (1) que existe uma quantidade significativa de metano nos hidratos, (2) os hidratos mais acessíveis estão em sedimentos arenosos, com

controles litológicos, (3) existem ferramentas de caracterização disponíveis, (4) ferramentas de detecção de campo são aceitáveis, (5) existem muitos programas nacionais que estão em fase de identificação de recursos e caracterização (KOH; SUM; SLOAN, 2012). Oyama (2017) relata que o primeiro teste de produção de hidratos foi realizado com sucesso em março de 2013, no Japão.

3.1.6. Fluidos de Refrigeração

Um sistema de refrigeração baseado em hidratos é outra possível aplicação dos hidratos de gás. A formação do hidrato consiste numa etapa exotérmica, enquanto que a dissociação é um processo endotérmico. Estes processos podem ser usados e associados para se obter um sistema de refrigeração. No passado, foram utilizados sistemas em que o hidrato era formado e estocado em uma porção de pressão-baixa/temperatura-baixa, para um sistema convencional de compressão de vapor, para um ciclo de refrigeração, ou ainda uma lama de hidrato, sendo utilizada como segundo refrigerante (OGAWA et al., 2006). A dificuldade está em encontrar uma eficiência atrativa. Entretanto, existem razões para se acreditar que o sistema de refrigeração baseado em hidratos seja uma opção interessante.

a) O calor de formação/ dissociação de um hidrato comum por mol de molécula-hóspede é em geral tão grande quanto o calor latente de mudança de fase por mol de qualquer fluido refrigerante fluorocarbônico usado em sistemas convencionais de refrigeração a compressão de vapor (OGAWA et al., 2006).

b) quando a molécula hóspede e água líquida (a molécula hospedeira) são misturadas e comprimidas juntas, uma parte do calor gerado pela compressão do gás é absorvida devido ao fato da água ter um alto valor de capacidade calorífica, isto ocorre de tal forma que o processo de compressão no ciclo de refrigeração analisado deveria aproximar um processo de compressão isotérmico, implicando na redução da potência requerida de forma significativa (OGAWA et al., 2006).

3.2. Dados experimentais

A fim de investigar cada um dos campos e aplicações supracitados, necessita-se determinar inicialmente a temperatura e pressão nas quais os hidratos se formam. Existem muitas publicações voltadas para avaliações experimentais de diversas condições termodinâmicas (SHAHNAZAR, 2014).

Sloan e Koh forneceram um compilado de dados de equilíbrio de fases para sistemas multicomponentes de hidrato de gás e sistemas simples (KOH et al., 2011). Um diagrama de fases típico pode ser observado na Figura 3.4. O equilíbrio de fases para hidratos geralmente é medido a altas pressões, com células controladas termicamente pelos ciclos de formação e dissociação. Um método eficiente para se obter dados de equilíbrio de hidratos é a partir do uso de um calorímetro de alta pressão diferencial (*DSC*, em inglês, *Differential Scanning Calorimetry*), que monitora o fluxo de calor num ambiente controlado.

Em paralelo a trabalhos experimentais, muitos autores tentaram prever tais fenômenos a partir de diversas correlações e métodos. Por causa da dificuldade de conduzir vários experimentos, fazer isto em cada composição de mistura é impraticável (SHAHNAZAR, 2014). Assim, o trabalho de simulação e modelagem torna-se muito importante para grande parte das aplicações dos hidratos de gás. Maior parte dos métodos contidos na literatura voltados para os cálculos de equilíbrio de hidratos baseiam-se no modelo de van der Waals e Platteeuw (1959) com algumas hipóteses e simplificações (ZHANG et al., 2006).

3.3. Modelagem da fase hidrato

A modelagem termodinâmica usada no presente trabalho baseia-se no critério de igualdade de fugacidades da água presente nas três fases presentes: fase vapor, fase hidrato e fase líquida. Equações de estado são muito importantes no estudo do equilíbrio de fases de sistemas. A maior parte dos cálculos de equilíbrio são desenvolvidos via clássicas equações de estado devido a sua simplicidade. Entretanto, o cálculo de fase de misturas aquosas possui algumas dificuldades impostas pela não-idealidade do comportamento das moléculas de água (ABOLALA et al., 2014).

Figura 3.4 - Diagrama de fases para hidrato de metano. A região sombreada compreende a região onde forma-se a fase hidrato (NAKAMURA et al., 2003).

O equilíbrio de fases é obtido pela resolução da equalização dos potenciais químicos ou das fugacidades da água em todas as fases. Necessita-se de mais de um modelo para a descrição das fases hidrato e as fases fluidas coexistentes. As *EOS* (*equations of state*, equações de estado) têm sido preferidas para descrever a fase vapor que se encontra em equilíbrio com os hidratos. No presente trabalho foi proposto o uso da *PC-SAFT* e *PR* para as fases aquosa e gasosa, além do uso do modelo de Klauda e Sandler (2000) para estimativa das propriedades da fase fluida.

As estimativas iniciais das condições de equilíbrio de hidratos (temperatura, pressão e composição) baseavam-se, principalmente, nas condições experimentais conduzidas entre 1940 e 1950. Estes métodos foram revistos por Sloan e Koh (2008). Entretanto, não havia sido feita a descoberta a estrutura sH, assim, os primeiros modelos empíricos aplicam-se, somente, às estruturas sI e sII (HERSLUND, 2013).

Dentre eles, pode-se citar o método gravimétrico gasoso (em inglês, *Gas Gravity Method*) que se trata do método mais simples para prever a formação de hidratos. Entretanto, tal método deve ser empregado apenas para sistemas formados a partir do gás natural contendo pequenas quantidades de compostos não-

combustíveis (HERSLUND, 2013). O método fundamenta-se no uso de cartas que fornecem a pressão de formação de hidratos em função da temperatura e do “peso do gás” (em inglês, *gas gravity*), que fornece a massa molecular do gás relativa a uma molécula de ar.

Além deste método, há ainda o “*K-value method*”, que assume uma solução ideal para os constituintes da fase gasosa para a fase hidrato sólida. Esta abordagem aplica-se com boa precisão para gases leves presentes no gás natural (HERSLUND, 2013). Entretanto, devido a sua base estritamente empírica, estas “cartas” podem fornecer erros significativos para condições que extrapolam os pontos usados na construção dos mesmos (PARRISH, PRAUSNITZ, 1972). Além disso, este método falha para pressões superiores a 70 - 100 bar, dependendo da composição. Sloan (1989) apresenta um conjunto de constantes que são dependentes da composição do gás e do tipo de estrutura presente no hidrato e são válidas até 276 bar (GHAVIPOUR et al., 2013).

Os dois métodos anteriores podem ser úteis para uma estimativa inicial das condições de formação do hidrato e são aplicáveis no projeto conceitual de uma válvula, por exemplo. Sloan (1984) afirmou, por meio da análise da precisão estatística, que estes métodos não são precisos o suficiente, e que, para o mesmo peso molecular com misturas distintas, produzem-se erros significantes na predição dos valores (GHAVIPOUR et al., 2013).

Além destas abordagens, é possível utilizar correlações empíricas de diferentes formatos e com diversos parâmetros (HOLDER et al., 1988; MAKOGON, 1981). Ou ainda, uma abordagem envolvendo estatística e redes neurais, como feito por Ghavipour et al. (2013), este trabalho relatou bons resultados para diversos sistemas de hidratos. Porém, a limitação desse tipo de método está na falha da predição para valores que extrapolam a faixa treinada pela rede neural artificial.

As propriedades termodinâmicas dos hidratos podem ser representadas quantitativamente pela termodinâmica estatística, devido a sua estrutura regular (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972). Esta abordagem leva em consideração as interações entre as moléculas de gás e as moléculas de água que formam a estrutura cristalina (GHAVIPOUR et al., 2013). Segundo Babakhani et al. (2018), a abordagem envolvendo modelos termodinâmicos é a mais confiável e possui menor limitações

quando comparada a outras abordagens. O equilíbrio de fases é obtido pela resolução da equalização do potencial químico da água, ou de sua fugacidade em todas as fases (a água é a componente chave já que está presente em todas as fases analisadas).

Saito e colaboradores adotaram a hipótese de se ter uma solução líquida ideal (Lei de Raoult) para a fase líquida, o que implica que a solubilidade dos gases na água é desprezível em condições normais. Apesar deste método ser questionável, ele foi preferido no passado (PARRISH; PRAUSTNITZ, 1972; HOLDER al., 1980).

As equações fundamentais foram derivadas por van der Waals e Platteeuw (1959) e utilizavam o modelo celular de Lennard-Jones-Devonshire. Entretanto, McKoy e Sinanoglu (1963) descobriram que melhores resultados eram obtidos usando-se o potencial Kihara (NG; ROBINSON, 1976). Seu uso é recomendado para moléculas não-esféricas e grandes (SLOAN, 2008). Um estudo desenvolvido por Cao, et al. (2001), que utilizou a simulação molecular através do método de Monte Carlo (MC), determinou que a aproximação de Lennard-Jones-Devonshire simétrica esférica possui falta de precisão significativa. Isto foi observado ao avaliar a integral configuracional, que é necessária nos modelos da mecânica estatística (CAO, et al. 2001).

A interação entre a molécula hóspede e as moléculas de água que a cercam, é fundamental no modelo de vdWP. Nas hipóteses iniciais do modelo, considerou-se que, apenas uma casca das moléculas de água interagia com a molécula presa na gaiola, o potencial era espalhado, assumindo simetria esférica (ZHANG et al., 2006).

Os parâmetros de interação eram ajustados a dados experimentais de equilíbrio de fase de hidratos, entretanto, estes parâmetros diferiam em até 50 %, para os parâmetros obtidos a partir de dados de viscosidade ou do segundo coeficiente do virial (ZHANG et al., 2006). Distribuir o potencial faz grande diferença (JOHN; HOLDER, 1985) com respeito ao caso atomístico explícito. Além disso, a casca externa das moléculas de água tem grande contribuição para a energia potencial da molécula hospedeira presa nas gaiolas, que afetam diretamente as constantes de Langmuir e, conseqüentemente, os cálculos de equilíbrio de fase (ZHANG et al., 2006).

O método proposto por Parrish e Prausnitz para estimar as condições de formação do hidrato teve sucesso para modelar hidratos de compostos puros, isto é, hidratos contendo água e apenas uma molécula hóspede. A predição falha para os casos onde há a presença de mais de uma molécula. O modelo estima uma pressão mais elevada do que a pressão real, particularmente, quando a concentração da menor molécula hóspede é elevada (NG; ROBINSON, 1976). Para resolver tal questão, Ng e Robinson (1976) introduziram uma constante de proporcionalidade que dependia da concentração do composto mais volátil dentre as moléculas hóspedes e um parâmetro de interação binária.

Existem ainda outras abordagens possíveis no estudo do equilíbrio de fases dos hidratos. Cao et al. (2001), propuseram o uso do potencial *ab initio* para a interação metano-água durante os cálculos de equilíbrio de fase. O resultado obtido por eles foi melhor do que os métodos anteriores, mas o custo computacional é elevado (Zhang et al., 2006). O uso de métodos que trabalham a nível molecular utiliza o método de Monte Carlo (MC) ou a Dinâmica Molecular (MD), e exigem experimentos que consomem muito tempo e elevado esforço computacional. Frente a estes aspectos, o uso de uma EOS é mais interessante, pois ela pode fornecer bons resultados num tempo menor ao predizer as condições de formação dos hidratos de gás.

Klauda e Sandler (2000) propuseram um modelo de fugacidade baseando-se nos parâmetros moleculares sugeridos no trabalho de Tee et al. (1966). Nessa abordagem, o potencial foi coerente em relação ao coeficiente do virial e com os dados de viscosidade. O modelo necessitou de três parâmetros para definir a fugacidade de referência da estrutura vazia para cada hidrato de gás. Estes parâmetros foram obtidos por meio de um ajuste linear de dados de equilíbrio de fase.

Assim, não faz sentido físico considerar apenas uma casca quando calculando a função potencial. John et al. (1985) levaram em consideração as três cascas de moléculas de água que estão ao redor da molécula hóspede ao estimar as constantes de Langmuir (Zhang et al., 2006).

Um método mais simples foi proposto por Chen e Guo (1988), baseado em dois mecanismos para a formação do hidrato. Nessa abordagem o mecanismo cinético era levado em conta, bem como a estabilidade local do hidrato. Este método

considerava a fugacidade da água igual à unidade, e falhava para prever substâncias como CO₂ e H₂S. Para contornar isso, Sun e Chen (2005) utilizaram de uma EOS cúbica ajustando os termos da equação de Patel-Teja, que considerava a influência das contribuições eletrostáticas e a dissolução do CO₂ e H₂S em água.

Anderson e Praustnitz (1986) usaram a equação UNIQUAC para estimar as fugacidades de todas as espécies condensáveis na fase líquida, com o uso da Lei de Henry para os componentes supercríticos (AVLONITIS; VAROTSIS, 1996). Eles usaram ainda a lei de Raoult corrigida pela adição do coeficiente de atividade para situações envolvendo a inibição de hidratos. De forma similar, Delavar e Haghtalab (2014) estudaram sistemas formados por compostos puros e misturas binárias usando o modelo UNIQUAC. Este modelo levava em consideração o coeficiente de atividade da água na fase líquida, em combinação com a Soave-Redlich-Kwong (SRK) EOS para a fase fluida. Os hidrocarbonetos e inibidores presentes na fase aquosa podem afetar o coeficiente de atividade, tornando seu valor inferior a unidade. Os resultados desse trabalho foram melhores do que aqueles produzidos anteriormente (que consideravam o coeficiente de atividade sendo igual a unidade).

A abordagem adotada no presente trabalho foi similar ao realizado por Klauda e Sandler (2000), a grande diferença reside no uso da PC-SAFT para estimar as propriedades da fase fluida. Como citado anteriormente, para a fase hidrato adotou-se o modelo de van der Waals e Platteeuw (1969), que se originou das equações básicas da termodinâmica estatística para hidratos de gases, e utiliza similaridades em relação à adsorção de gases de Langmuir (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972). No entanto, este modelo pode ser obtido de forma similar, partindo-se do uso da teoria de reação química e das relações clássicas de termodinâmica. Isto foi demonstrado por Hendriks e Meijer (2004). A interação entre a molécula hóspede e as moléculas de água que a cercam é essencial no modelo de van der Waals e Platteeuw (ZHANG et al., 2006). A premissa básica deste modelo relaciona-se com o potencial químico da água. No equilíbrio, este potencial deve ser igual em todas as fases presentes. Conforme a Equação 3.1:

$$\mu_w^{Hidrato} = \mu_w^{Líquida} = \mu_w^{Vapor} \quad (3.1)$$

Porém, ao invés de avaliar o potencial químico absoluto da água na fase hidrato, van der Waals e Platteeuw definiram um estado meta-estável, fase aquosa cristalina que constitui a mesma estrutura da água contida no hidrato. Esta fase é denotada meta-estável-fase- β . Ela é assim denominada por não existir sem a presença da molécula hóspede. A estabilidade da estrutura real do hidrato deve-se às interações entre a molécula hóspede e as moléculas de água que a cercam (HERSLUND, 2013). A diferença entre o potencial químico do hidrato real e a meta-estável-fase- β é descrita pela Equação 3.2:

$$\mu_w^\beta - \mu_w^{Hidrato} = \Delta\mu_w^H \quad (3.2)$$

São adotadas as seguintes hipóteses neste modelo: a molécula dentro da gaiola move-se em uma cavidade esférica; cada cavidade contém, no máximo, uma molécula de gás, e não ocorrem interações entre as moléculas presas nas gaiolas; além disso, as moléculas são suficientemente pequenas a fim de prevenir deformações na estrutura dos hidratos; assume-se que a função de partição interna das moléculas de gás que se encontram presas são iguais as moléculas da fase gás ideal. Apenas as forças de London são importantes neste modelo para descrever a interação gás- H_2O ; todas as forças polares são incorporadas na ligação hidrogênio presente na estrutura do hidrato (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972). Estas hipóteses permitem simplificar a estimativa de energia livre de Helmholtz como sendo a soma da energia da molécula hóspede e a energia da estrutura vazia (Cao, 2002).

A diferença entre o potencial químico da água em uma estrutura teórica do hidrato vazio (cavidades vazias) e a estrutura real pode ser descrita pela presença da molécula hóspede dentro das cavidades de água, de acordo com a teoria da adsorção para monocamadas de Langmuir. Tal relação é observada na Equação 3.3 (HERSLUND, 2013).

$$\Delta\mu(T, P, \theta)_w^H = -R \cdot T \cdot \sum_m \left[v_m \cdot \ln \left(1 - \sum_j \theta(T, P, \bar{y})_{m,j} \right) \right] \quad (3.3)$$

em que v_m é o número de cavidades do tipo m por molécula de água na estrutura de hidrato. $\theta_{m,j}$ é a fração ocupada pelo componente j na cavidade tipo m . Esta ocupação é descrita pela Equação 3.4.

$$\theta(T, P, \bar{y})_{m,j} = \frac{C(T)_{m,j} \cdot f((T, P, \bar{y})_j}{1 + \sum_l C(T)_{m,l} \cdot f((T, P, \bar{y})_l)} \quad (3.4)$$

em que a fugacidade, f , do hidrato precedente é dada pela Equação 3.5:

$$f(T, P, \bar{y})_j = \varphi(T, P, \bar{y})_j \cdot y_j \cdot P \quad (3.5)$$

em que $C_{m,j}$ é a constante de Langmuir para o componente gasoso j na cavidade tipo m , φ_j corresponde ao coeficiente de fugacidade para a fase vapor, e y_j é a fração molar do componente j na fase vapor.

A constante de Langmuir pode ser obtida a partir de uma função intermolecular de potência. Tradicionalmente, utiliza-se o potencial Kihara para hidratos de gás (CLARKE, BISHNOI, 2003). Como citado anteriormente, no passado o Potencial de Lennard-Jones ou o Potencial Kihara foram utilizados. A partir de tal ferramenta, foi possível estimar a pressão de dissociação do hidrato de gás. Em 1972, Parrish e Prausnitz usaram este modelo. Ele tem sido usado com sucesso para prever o comportamento de muitos hidratos, simples ou complexos, (com mais de um tipo de molécula hospedeira) evitando assim, a introdução de parâmetros empíricos (SHAHNAZAR, 2014).

Combinando-se as Equações 3.4 e 3.3 chega-se à expressão que representa a alteração do potencial químico da água devido à presença da molécula hóspede (Equação 3.6).

$$\Delta\mu(T, P, \theta)_w^H = R \cdot T \cdot \sum_m \left[v_m \cdot \ln \left(1 + \sum_j C(T)_{m,j} \cdot f(T, P, \bar{y})_j \right) \right] \quad (3.6)$$

Klauda e Sandler (2000) definiram o cálculo da fugacidade da água na estrutura hidrato como sendo o produto da fugacidade da água na estrutura vazia do hidrato e um termo relativo à diferença de potencial químico entre o hidrato real e a fase líquida de água (pura), conforme a Equação 3.7.

$$f_w^H = f_w^\beta \cdot \exp \left[\frac{-\Delta\mu_w^H}{R \cdot T} \right] \quad (3.7)$$

em que a fugacidade da estrutura hipotética de hidrato vazia, f_w^β , é definida pelas propriedades para a pressão de vapor da água saturada e seu volume molar. Todas essas propriedades são dependentes da temperatura e pressão (HERSLUND, 2013).

Desse modo, pode-se modelar o equilíbrio com base na equalização das fugacidades de cada componente, pois no equilíbrio a fugacidade deve ser a mesma em todas as fases coexistentes, isto encontra-se representado na Equação 3.8 (DELAVAL; HAGHTALAB, 2015).

$$f_i^H(z_i, T, P) = f_i^G(y_i, T, P) = f_i^L(x_i, T, P) \quad (3.8)$$

em que f_i^H , f_i^G e f_i^L são as fugacidades do componente i presentes: no hidrato, gás e fase aquosa, respectivamente, na temperatura T e pressão P do sistema; z_i , y_i e x_i representam a fração molar do componente i na fase hidrato, gasosa, e aquosa, respectivamente. O componente-chave na análise da predição das condições de formação do hidrato de gás é a água, que coexiste em todas as três fases (DELAVAL, HAGHTALAB, 2015). Estes cálculos podem ser realizados por meio de alguns softwares tais como o CSMHYD, DBRHydratem, Multiflash, PVTsim, e todos os modelos para a fase hidrato utilizam a teoria de vdWP (Ballard, Sloan; 2004). No presente trabalho, utilizou-se do CSMGem, um software desenvolvido pela *Colorado School of Mines*, ele opera com base na minimização da energia livre de Gibbs para um sistema específico. (Center for Hydrate Research, 2018).

3.4. Modelagem fase fluida

3.4.1. Equações de Estado (EOS)

No presente estudo, propõe-se o uso das seguintes equações de estado (EOS, *equation of state*): a equação de Peng-Robinson (*PR*) e a *PC-SAFT* (*Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory*). Estas equações podem ser usadas tanto para a fase vapor, como para a fase líquida. Equações de estado fornecem um formalismo matemático, que relaciona temperatura (T), pressão (P), volume (v), e composição (x_i) de um fluido. A maior parte das EOS usadas em termodinâmica química são equações explícitas. Uma vez que a EOS é resolvida para o volume ou densidade molar, todas as propriedades remanescentes podem ser obtidas usando-se simples relações termodinâmicas. (DIAMANTONIS et al., 2013).

Equações cúbicas, como a *PR*, baseiam-se no trabalho pioneiro de van der Waals, que propôs a primeira *EOS* aplicável tanto para líquidos quanto para gases (DIAMANTONIS et al., 2013). Muitas equações surgiram a partir dela. Elas são capazes de representar o comportamento termodinâmico de componentes puros e misturas. A qualidade de tais modelos, geralmente, é avaliada através da capacidade destas equações predizerem ou descreverem alguns fenômenos físicos (mudanças de fase, azeotropia, condições críticas, etc), além da própria capacidade destas equações em estimar precisamente propriedades PVT e de equilíbrio de fase. Entretanto, além da eficiência quantitativa e qualitativa, o conhecimento das limitações do modelo é de extrema importância e deve ser levado em conta para evitar cálculos inválidos ou ilegítimos (PRIVAT et al., 2010). Equações cúbicas falham ao operar com misturas assimétricas, a não ser que sejam aplicadas as regras de mistura quadrática modificadas de forma apropriada (AVLONITIS; VAROTSIS, 1996).

A equação *PR* é uma *EOS* semi-empírica, e leva em conta dois termos: a pressão de repulsão e atração. Os termos e equações usados neste trabalho podem ser encontrados no trabalho de Peng e Robinson (1976), levando-se em conta as regras de mistura de *van der Waals* e as propriedades críticas dos componentes presentes na mistura em análise.

3.4.2. PC-SAFT

Nos últimos anos surgiram algumas *EOS* de ordem superior baseadas na mecânica estatística. Elas vêm adquirindo bastante interesse da comunidade científica. Dentre elas, podem-se destacar, a *Statistical Associating Fluid Theory* (*SAFT*) e suas variações, sendo a mais notável a *Perturbed Chain-SAFT* (*PC-SAFT*). Graças ao avanço computacional, *SAFT* e *PC-SAFT* encontram-se disponíveis em alguns simuladores de processos (DIAMANTONIS et al., 2013), como o DWSIM®. A *PC-SAFT* foi desenvolvida por Gross e Sadowski (2001) na *Technical University of Dortmund* (PRIVAT et al., 2010). A equação *PC-SAFT* constitui uma *EOS* bem promissora para o estudo do equilíbrio de gases hidratados, tendo-se em vista que, como salientam Gross e Sadowski (2001), esta equação é aplicável a misturas de pequenas moléculas esféricas, tais como, gases, solventes não esféricos e polímeros.

Os fundamentos teóricos dos modelos *SAFT* baseiam-se na teoria de perturbação de primeira-ordem de Wertheim. Na teoria de perturbação, a energia potencial de um dado fluido complexo molecular é descrito como a soma da energia potencial de um fluido de referência simples e a perturbação ou um termo de correção. Geralmente, o primeiro termo é conhecido de forma precisa, ao passo que, a parte desafiadora está na descrição do termo de perturbação (DIAMANTONIS et al., 2013). Na abordagem *SAFT*, as moléculas são formadas, primeiramente, pela adição de segmentos esféricos de mesmo tamanho. As moléculas formadas ganham lugares especiais para interações específicas em certas posições na cadeia, que possibilitam a cadeia associar-se através de algumas interações atrativas, como a ligação hidrogênio (SENOL, 2011). Isto pode ser observado abaixo na Figura 3.5:

Figura 3.5 - Representação esquemática da teoria *SAFT*: (a) segmentos esféricos de mesmo tamanho; (b) cadeias de moléculas formadas; (c) ligação hidrogênio entre cadeias (SENOL, 2011).

A diferença entre a equação de estado *SAFT* e a *PC-SAFT* está no fluido de referência usado. Especificamente, a *SAFT* utiliza como referência o fluido de esferas rígidas, enquanto que a *PC-SAFT* usa cadeias rígidas. Como consequência, as formas funcionais dos dois modelos são diferentes (DIAMANTONIS et al., 2013).

No trabalho original, desenvolvido por Gross e Sadowski (2001), a *PC-SAFT* EOS é aplicável apenas para compostos não-associativos, e requer três parâmetros para componentes puros, denominados: o número de segmentos (m) na cadeia da molécula; o diâmetro do segmento esférico (σ); e a energia de interações dispersivas entre segmentos (ϵ). Para compostos associativos, como a água, existem ainda outros dois parâmetros: a energia de associação entre sites A e B (ϵ^{AB}/k) e o volume de associação (κ^{AB}) (DIAMANTONIS et al., 2013).

Os parâmetros supracitados são obtidos a partir de um ajuste experimental da pressão de vapor de componentes puros e de dados de densidade de líquido saturado, partindo-se de temperaturas baixas a temperaturas próximas ao ponto crítico (DIAMANTONIS et al., 2013). Outra forma de obter tais informações é a partir de métodos de contribuição de grupos (SENOL, 2011).

Além disso, a *PC-SAFT* pode ser utilizada para misturas, usando-se as regras de misturas derivadas da "teoria para um fluido" (em inglês, *one-fluid theory*) de van der Waals (DIAMANTONIS et al., 2013).

Tanto a *SAFT EOS* quanto a *PC-SAFT EOS* são escritas como uma soma dos termos da energia livre de Helmholtz residual (a^{res}). Isso acontece devido aos diferentes tipos de interações moleculares do sistema. A energia livre de Helmholtz residual é igual à energia livre de Helmholtz menos a energia livre de Helmholtz do gás ideal na mesma temperatura (T) e densidade (ρ) (DIAMANTONIS et al., 2013). Suas parcelas podem ser visualizadas na Equação 3.9 abaixo, escrita em termos molares, como pode ser visto na Equação 3.10:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (3.9)$$

$$a^{res} = \frac{A^{res}}{NKT} \quad (3.10)$$

Tais termos podem ser analisados separadamente:

a) Contribuição do termo de cadeia-rígida (Hard-Chain Contribution, A^{hc})

O fluido de referência de cadeias rígidas consiste de segmentos esféricos que não possuem interações atrativas. É definido pelos dois parâmetros supracitados: " m " e " σ ". A energia de Helmholtz deste sistema de referência é descrita por uma expressão desenvolvida por Chapman et al. (1988), que está baseada na teoria de perturbação de primeira-ordem de Wertheim (KLEINER et al., 2008).

b) Contribuição do termo de dispersão (Dispersion Contribution, A^{disp})

A fim de determinar a contribuição das atrações dispersivas à energia de Helmholtz do sistema, aplica-se a teoria de Barker e Henderson (1967) ao sistema de referência de cadeia-rígida ao invés do sistema de esfera-rígida. Portanto, a influência

do formato não-esférico das moléculas nas interações de dispersão atrativas é explicitamente considerada (KLEINER et al., 2008). Além dos parâmetros anteriores, necessita-se de parâmetros que descrevem a interação segmento-segmento, ou seja, o parâmetro de dispersão energética (ϵ/κ). Para misturas são utilizadas as regras convencionais de mistura de Berthelot-Lorentz, conforme a Equação 3.11 e 3.12:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.11)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (3.12)$$

em que k_{ij} é o parâmetro de interação binária, que é utilizado para corrigir a energia de dispersão da mistura, e geralmente independe da temperatura (KLEINER et al., 2008).

c) Contribuição do termo de associação (Association Contribution, A^{assoc})

Este termo deve ser considerado para compostos associativos, como a água. Assim, deve ser considerado no estudo de hidratos. Esta contribuição ocorre devido ao curto alcance das interações de associação (ligação de hidrogênio). Este modelo baseado na teoria da perturbação de primeira-ordem de Wertheim foi proposto por Chapman et al. (1998) (KLEINER et al., 2008). Este efeito pode ser observado na molécula presente na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Ilustração das contribuições de perturbação que levam em conta as interações de dispersão, interações associativas e interações do tipo dipolo (KLEINER et al., 2008).

Esta molécula possui dois *sites* de associação, A e B. A associação entre dois *sites* é caracterizada por dois parâmetros, (ϵ^{AB}/k) e (κ^{AB}) . O número de associações entre os *sites* de uma molécula e possíveis interações *site-site*, tem um impacto profundo na estrutura do fluido, e, portanto, no comportamento da fase em estudo e deve ser escolhido cuidadosamente (KLEINER et al., 2008).

A medida da força das interações cruzadas entre dois compostos associativos distintos pode ser determinada usando as regras simples de combinação para compostos-puros, como sugerido por Wolbach e Sandler (1998), sem a introdução de parâmetros binários, conforme a Equação 3.13 e Equação 3.14 (KLEINER et al., 2008):

$$\varepsilon^{A_i B_i} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (3.13)$$

$$\kappa^{A_i B_i} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \cdot \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2 (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (3.14)$$

Outros termos podem ser adicionados à equação (3.9), por exemplo, termos referentes à formação de dipolos (a^{dipole}), como ocorre com a acetona e o clorometano, ou termos referentes à formação de quadrupolos, como para o dióxido de carbono (AMEZQUITA, 2014). Tal efeito pode ser visualizado na Figura 3.6.

O fator de compressibilidade z para um fluido puro é dado pela Equação 3.15:

$$z(T, \nu) = \frac{P\nu}{RT} = z^{\text{ref}}(T, \nu) + z^{\text{disp}}(T, \nu) \quad (3.15)$$

No que diz respeito à estimativa das propriedades PVT , a Equação (3.15) evidencia que a *PC-SAFT EOS* emprega uma função explícita em relação a pressão (isto é, expressa explicitamente a pressão como uma função de T e ν). Devido à complexidade da formulação matemática, torna-se necessário resolver a equação usando procedimentos numéricos a pressão e temperaturas fixas. Isto diferencia a *PC-SAFT EOS* das equações cúbicas tradicionais, que podem ser facilmente resolvidas usando-se o método de Cardano (PRIVAT et al., 2010).

A aplicabilidade do modelo *PC-SAFT EOS* inclui sistemas de moléculas pequenas ou grandes sobre uma vasta condição de pressão e temperatura. Ele é capaz de correlacionar precisamente e prever o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL) para misturas associativas, não-associativas, componentes polares e não-polares e polímeros (homo- e co-polímeros). Devido à precisão dos resultados deste modelo, ele vem sendo empregado na modelagem de sistemas poliméricos (SENOL, 2011).

3.4.2.1. Equacionamento PC-SAFT

A seguir segue o equacionamento da *PC-SAFT EOS*, que foi base para o desenvolvimento da programação em FORTRAN 95, estas equações são provenientes do trabalho pioneiro de Gross e Sadowski (2001), a ordem aqui apresentada foi a mesma usada na programação como pode ser visto no Apêndice D.

De acordo com a teoria da perturbação, as interações podem ser divididas em uma parte repulsiva e outra contribuição de potencial atrativa. Para calcular a contribuição repulsiva, um fluido de referência é definido, para o qual não há atrações. As interações são tratadas como perturbações ao sistema de referência (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Para descrever as leves repulsões das moléculas, pode-se utilizar um fluido de referência com repulsão rígida e um diâmetro de segmento com dependência de temperatura. Usando-se uma função potencial, como sugerido no trabalho de Chen e Kreglewski (1977), obtém-se a Equação 3.16 (GROSS; SADOWSKI, 2001):

$$d_i(T) = \sigma_i \left[1 - 0,12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon_i}{kT} \right) \right], i \in \llbracket 1, n_c \rrbracket \quad (3.16)$$

em que $d(t)$ representa o diâmetro de segmento rígido com dependência da temperatura do componente i e n_c equivale a quantidade de componentes presentes no sistema em análise.

As regras convencionais de mistura para um par de segmentos distintos estão expressas na Equação 3.17:

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \\ \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_i}{k_B} \cdot \frac{\varepsilon_j}{k_B}} (1 - k_{ij}) \end{cases}, \{i, j\} \in \llbracket 1, n_c \rrbracket^2 \quad (3.17)$$

O diâmetro médio de segmento da mistura é dado pela Equação 3.18:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot m_i \quad (3.18)$$

Os termos $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ e $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ são definidos conforme as Equações 3.19 e 3.20:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (3.19)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i \cdot x_j \cdot m_i \cdot m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (3.20)$$

Os coeficientes a_i e b_i são definidos conforme a Equação 3.21:

$$\begin{cases} a_i = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{m} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{m} \frac{\bar{m} - 2}{m} a_{2i} \\ b_i = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{m} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{m} \frac{\bar{m} - 2}{m} b_{2i} \end{cases}, i \in \llbracket 0, 6 \rrbracket \quad (3.21)$$

A definição da densidade numérica de moléculas é dada pela Equação 3.22, e é calculada a partir de η :

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (3.22)$$

Nas equações aqui apresentadas, os termos que apresentam um "til" ($\sim$) representam quantidades reduzidas, e símbolos envolvendo o "circunflexo" ($\wedge$) indicam quantidades molares. Por exemplo, a energia livre de Helmholtz reduzida é dada pela equação 3.23:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} \quad (3.23)$$

De forma similar, pode-se escrever esta energia em termos molares, conforme a Equação 3.24:

$$\tilde{a}^{res} = \frac{\hat{a}^{res}}{RT} \quad (3.24)$$

Para um valor de η , pode-se determinar a densidade molar $\hat{\rho}$, em $kmol/m^3$, e as quantidades ξ_n , com base nas equações 3.25 e 3.26:

$$\hat{\rho} = \frac{\rho}{N_{AV}} \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3 \left(10^{-3} \frac{kmol}{mol} \right) \quad (3.25)$$

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^n, n \in \llbracket 0, 3 \rrbracket \quad (3.26)$$

em que ρ é fornecida em $\text{\AA}^{-3}$ e N_{AV} é a constante de Avogrado ($6,022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$). A densidade reduzida é definida para $\eta = \xi_3$.

As integrais da teoria da perturbação podem ser substituídas pelas simples séries de potência I_1 e I_2 , dada pelas Equações 3.27 e 3.28:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \eta^i \quad (3.27)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \eta^i \quad (3.28)$$

O coeficiente C_1 , que representa expressão de compressibilidade, é dado pela Equação 3.29:

$$C_1 = \left[1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right]^{-1} \quad (3.29)$$

A Equação 3.30 define a função de distribuição radial do fluido de esfera-rígida:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3}, \quad \{i, j\} \in \llbracket 1, n_c \rrbracket^2 \quad (3.30)$$

A equação 3.31 define Q e o coeficiente C_2 :

$$\begin{cases} Q = \bar{m} \frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{(1 - \eta)^5} + (1 + \bar{m}) \frac{2\eta^3 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^3} \\ C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \cdot Q \end{cases} \quad (3.31)$$

A equação de estado é dada como uma soma da contribuição ideal (id), da contribuição da cadeia-rígida (hc), e do termo de perturbação, que leva em consideração as forças atrativas (disp), observar a Equação 3.32, abaixo:

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (3.32)$$

em que Z é o fator de compressibilidade, sendo $Z^{id} = 1$. Estes termos são usados para uma molécula não-associativa. Para uma molécula associativa, deve-se incorporar os termos relativos à contribuição associativa. Interações específicas, como a ligação de

hidrogênio ou interações múltiplas, devem ser estudadas de forma separada (GROSS; SADOWSKI, 2001).

A contribuição residual da cadeia-rígida ao fator de compressibilidade é dada pela Equação 3.33:

$$Z^{hc} = \bar{m} \cdot Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (3.33)$$

em que a contribuição residual do fluido de esfera-rígida é dada pela Equação 3.34 e o termo $\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho}$ pode ser calculado pela Equação 3.35:

$$Z^{hs} = \frac{\xi_3}{(1 - \xi_3)} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_3\xi_2^3}{\xi_0(1 - \xi_3)^3} \quad (3.34)$$

$$\rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} = \frac{\xi_3}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left(\frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \frac{6\xi_2\xi_3}{(1 - \xi_3)^3} \right) + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left(\frac{4\xi_2^3}{(1 - \xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2\xi_3}{(1 - \xi_3)^4} \right) \quad (3.35)$$

A contribuição do termo de dispersão ao fator de compressibilidade pode ser calculada pela Equação 3.36:

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (3.36)$$

Sendo $\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta}$ e $\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta}$ definidos conforme as Equações 3.37 e 3.38, os termos a_j e b_j foram calculados por meio da Equação 3.21.

$$\frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} = \sum_{j=1}^6 a_j (j + 1) \eta^j \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} = \sum_{j=1}^6 b_j (j + 1) \eta^j \quad (3.38)$$

O fator de compressibilidade pode ser derivado das relações termodinâmicas, conforme a Equação 3.39:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} \quad (3.39)$$

A pressão do sistema pode ser calculada, em Pa , pela relação presente na Equação 3.40:

$$P = ZkT\rho \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3 \quad (3.40)$$

A energia livre de Helmholtz residual consiste das somas das contribuições da referência de cadeia-rígida e o termo de dispersão, conforme a Equação 3.41:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (3.41)$$

A contribuição do termo de referência de cadeias rígidas à energia livre de Helmholtz está expressa na Equação 3.42:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii})) \quad (3.42)$$

Sendo que a energia livre de Helmholtz do fluido de esferas rígidas é dada pela Equação 3.43:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad (3.43)$$

A contribuição do termo de dispersão está expressa na Equação 3.44:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (3.44)$$

Para a estimativa do coeficiente de fugacidade, φ_i , é necessário estimar o potencial químico residual, conforme a Equação 3.45:

$$\ln \theta_k = \frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} - \ln Z \quad (3.45)$$

Sendo que o potencial químico pode ser obtido a partir da Equação 3.46:

$$\frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} = \tilde{a}^{res} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x_k} \right)_{T, v, xj \neq k} - \sum_{j=1}^N \left[y_i \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial x} \right)_{T, v, xj \neq k} \right] \quad (3.46)$$

A contribuição do termo de cadeias rígidas de referência é dada pela Equação 3.47 e seus termos representados pelas Equações 3.48 e 3.49, no trabalho original de Gross e Sadowski (2001) esta equação encontra-se incompleta.

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii})) \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} &= -\frac{\xi_{0,xk}}{\xi_0} \tilde{a}^{hs} \\ &+ \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3(\xi_{1,xk}\xi_2 + \xi_1\xi_{2,xk})}{(1-\xi_3)} + \frac{3\xi_1\xi_2\xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^2\xi_{2,xk}}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \frac{\xi_2^3\xi_{3,xk}(3\xi_3-1)}{\xi_3^2(1-\xi_3)^3} \right. \\ &+ \left(\frac{3\xi_2^2\xi_{2,xk}\xi_3 - 2\xi_2^3\xi_{3,xk}}{\xi_3^3} - \xi_{0,xk} \right) \ln(1-\xi_3) \\ &\left. + \left(\xi_0 - \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} \right) \frac{\xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)} \right] \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_{ij}^{hs}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} &= \frac{\xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right) \left(\frac{3\xi_{2,xk}}{(1-\xi_3)^2} + \frac{6\xi_2\xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^3} \right) \\ &+ \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}\right)^2 \left(\frac{4\xi_2\xi_{2,xk}}{(1-\xi_3)^3} + \frac{6\xi_2^2\xi_{3,xk}}{(1-\xi_3)^4} \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

A contribuição do termo de dispersão encontra-se representada na Equação 3.50, e seus termos estão definidos nas Equações 3.51, 3.52, 3.53, 3.54, 3.55, 3.56 e 3.57:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{disp}}{\partial x_k}\right)_{T,\rho,x_{j \neq k}} &= \\ &= -2\pi\rho [I_{1,xk} \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + I_1 \overline{(m^2 \varepsilon \sigma^3)}_{xk}] \\ &- \pi\rho \{ [m_k C_1 I_2 + \bar{m} C_{1,xk} I_2 + \bar{m} C_1 I_{2,xk}] \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3)}_{xk} \} \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\overline{(m^2 \varepsilon \sigma^3)}_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{k_B T} \right) \sigma_{kj}^3 \quad (3.51)$$

$$\overline{(m^2 \varepsilon^2 \sigma^3)}_{xk} = 2m_k \sum_j x_j m_j \left(\frac{\varepsilon_{kj}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{kj}^3 \quad (3.52)$$

$$C_{1,xk} = C_2 \xi_{3,xk} - C_1^2 \left\{ m_k \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - m_k \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right\} \quad (3.53)$$

$$I_{1,xk} = \sum_{i=0}^6 [a_i i \xi_{3,xk} \eta^{i-1} + a_{i,xk} \eta^i] \quad (3.54)$$

$$I_{2,xk} = \sum_{i=0}^6 [b_i i \xi_{3,xk} \eta^{i-1} + b_{i,xk} \eta^i] \quad (3.55)$$

$$a_{1,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} a_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) a_{2i} \quad (3.56)$$

$$b_{1,xk} = \frac{m_k}{\bar{m}^2} b_{1i} + \frac{m_k}{\bar{m}^2} \left(3 - \frac{4}{\bar{m}}\right) b_{2i} \quad (3.57)$$

Compostos Associativos

As equações até aqui apresentadas são utilizadas para compostos não associativos e associativos. Porém, fluidos associativos requerem dois parâmetros extras: a energia de associação (ϵ^{AB}) e o volume de associação (κ^{AB}). Assim, abaixo, tem-se a contribuição dos termos associativos:

Contribuição do termo associativo à energia de Hemholtz (a^{assoc}):

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.58)$$

em que X^A é a fração de sítios A na molécula i que não formam ligações associativas com outros sítios ativos. Este número é encontrado a partir da solução do sistema de equações não-lineares presentes na Equação 3.59.

Fração de moléculas não ligadas ao sítio A (X^a):

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (3.59)$$

em que Δ^{AB} é a medida da força de associação entre o sítio A da molécula i e o sítio B da molécula j . Este parâmetro é função do volume de associação (κ^{AiBj}), da energia de associação entre dois sítios (ϵ^{AiBj}) e da função de distribuição radial conforme a Equação 3.60:

Força de associação (Δ^{AB}):

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}^{hs}(d_{ij}) \kappa^{A_i B_j} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.60)$$

Para a resolução da Equação 3.59, utilizou-se do método de Gauss-Jordan. Para tanto, utilizou-se do escalonamento e pivoteamento das matrizes obtidas no Fortran 95. Esta parte do código pode ser notada a partir da linha 48, que se encontra no Apêndice D.

Contribuição ao fator de compressibilidade (Z^{assoc}):

$$Z^{assoc} = \rho \left(\frac{\partial \tilde{a}^{assoc}}{\partial \rho} \right)_{T, x_i} \quad (3.61)$$

Atribuiu-se a todos os componentes estudados dois sítios (denominado de modelo 2B). Apesar desta ser uma hipótese razoável para algumas espécies (tais como álcoois), é uma simplificação considerável para alguns compostos, em particular, a água (Gross, Sadowski, 2002). Por isso a água foi modelada como sendo 4 sítios de moléculas associativas (4C) de acordo com a terminologia usada por Huang e Radosz (1990) com dois grupos doadores e dois grupos aceptores de prótons por molécula (Diamantonis, Economou, 2010). Para fins de comparação, considerou-se também o esquema de associação 2B.

Os tipos de ligação presentes nos fluidos associativos reais estão representados na Tabela C.1, presente no Apêndice C. As configurações possíveis determinam que tipo de aproximação pode ser utilizada na estimativa da força de associação (Δ). Para isso, deve-se atribuir sítios de associação e interações sítio-sítio não nulas.

Como exemplo do uso das Tabelas C.1, pode-se citar um álcool. Cada grupo carboxílico (OH) dos álcoois, em princípio, tem três sítios associativos, denominados A e B que se encontram no oxigênio, e C no hidrogênio, como se observa na Tabela C.1. A força associativa (Δ) devido às interações do tipo oxigênio-oxigênio ou hidrogênio-hidrogênio (AA, AB, BB e CC) são consideradas nula. O único termo não-nulo Δ ocorre devido às interações diferentes (AC e BC), que são consideradas

equivalentes, nesse contexto, o método usado foi o rigoroso 3B. Outra abordagem é adotar apenas um sítio para o oxigênio e um para o hidrogênio, na Tabela 7.3, isto equivale a adotar o método atribuído 2B.

Equações de estado derivadas da mecânica estatística têm sido usadas com sucesso para sistemas associativos ou sistemas macromoleculares. Apesar destas conquistas, as equações cúbicas ainda são bem poderosas para o caso de equilíbrio líquido-vapor de substâncias voláteis não-polares (GROSS; SADOWSKI, 2001). Han et al. (1988) comparou sete equações cúbicas de estado pelo ajuste do parâmetro de interação binária, k_{ij} , para o ELV de 97 misturas binárias. Este estudo revelou a PR EOS como sendo a mais confiável dentre os modelos estudados (GROSS; SADOWSKI, 2001). Assim, esse trabalho utilizará a PC-SAFT, a PR e o modelo de Klauda e Sandler (2000) para estimar as propriedades da fase fluida.

3.4.3. Modelo de Klauda e Sandler (2000)

A estimativa da fugacidade da água no gelo e na fase líquida em função da temperatura pode ser obtida por meio do modelo de Klauda e Sandler (2000), correlação expressa na Equação 3.62 e 3.63, para o gelo e fase líquida, respectivamente:

$$\begin{aligned}
 &f_w^\alpha(T, P) \\
 &= \exp\left(4.6056 \ln T - \frac{5501.1243}{T} + 2.9446 - 8.1431 \times 10^{-3}T\right) \\
 &\times \exp\left(\left\{V_w^\alpha \left[P - \exp\left(4.6056 \ln T - \frac{5501.1243}{T} + 2.9446 - 8.1431 \times 10^{-3}T\right)\right]/RT\right\}\right) \quad (3.62)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &f_w^l(T, P) \\
 &= \exp\left(4.1539 \ln T - \frac{5500.9332}{T} + 7.6537 - 16.1277 \times 10^{-3}T\right) \\
 &\times \exp\left(\left\{V_w^l \left[P - \exp\left(4.1539 \ln T - \frac{5500.9332}{T} + 7.6537 - 16.1277 \times 10^{-3}T\right)\right]/RT\right\}\right) \quad (3.63)
 \end{aligned}$$

4. Materiais e Métodos

Para modelagem da fase aquosa e vapor, utilizaram-se da *PC-SAFT*, *PR EOS* e o modelo de Klauda e Sandler (2000). Assim, inicialmente, operou-se com alguns sistemas, partindo-se de sistemas puros até chegar a modelagem dos hidratos de gás. A qualidade destas predições foi feita com base no desvio médio absoluto (DMA), seu cálculo encontra-se demonstrado na Equação (4.1):

$$DMA(P)\% = \frac{1}{Np} \sum_{i=1}^{Np} \left[\frac{P_{est} - P_{exp}}{P_{exp}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

em que Np é o número de pontos experimentais, P_{est} refere-se a pressão estimada pelo modelo e P_{exp} é a pressão experimental.

O erro relativo percentual (ε_{rel}) é definido conforme a Equação 4.2:

$$\varepsilon_{rel} = \text{Erro relativo } \% = \left[\frac{P_{est} - P_{exp}}{P_{exp}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

Para efetuar as modelagens foram desenvolvidos alguns algoritmos com base em Sandler (2006). As simulações foram realizadas usando a linguagem Fortran 95. Ela é interessante por permitir alta eficiência, quando comparada a outros tipos de linguagens. Por exemplo, ela é comparável a C++ em capacidade, porém é mais simples. Outra vantagem no uso do FORTRAN é que este é mais fácil de depurar que C++, além do processamento de matrizes (MACLAREN, 2012). Os resultados das simulações foram comparados com dados experimentais provenientes do DECHEMA, NIST, CHERIC, dentre outros autores.

Para avaliar as predições envolvendo os hidratos de gás, utilizou-se do CSMGem. Devido ao banco de dados limitado, não foram todos os compostos que foram avaliados com essa ferramenta. Apesar disso, estes resultados permitem avaliar as modelagens, aqui desenvolvidas, sob outra perspectiva, tendo em vista que a abordagem do CSMGem se baseia na minimização da energia livre de Gibbs.

4.1. Algoritmo para busca da Pressão Equilíbrio (substância pura)

Sabe-se da ótima qualidade de predição da PC-SAFT tendo em vista os trabalhos de Gross e Sadowski (2001) e derivados. Assim, a etapa preliminar consiste em validar o algoritmo proposto de forma a avaliar sua aplicabilidade. Foram estudados diversos sistemas e compostos, de forma que, a eficiência preditiva foi avaliada por meio do DMA. Uma vez consolidado o algoritmo, foi possível empregá-lo no estudo dos hidratos de gás. Para consolidá-lo foram propostos diversos algoritmos como pode ser observado abaixo.

As modelagens iniciaram-se com a estimativa da pressão de vapor para substâncias puras, como o metano e n-hexano. Na Figura 4.1, pode-se observar o algoritmo empregado para obtenção da curva de saturação destas substâncias.

Figura 4.1 - Algoritmo para estimativa da pressão de vapor (P_b) usando-se a PC-SAFT EOS. Adaptado de Sandler (2006).

Na Figura 4.1, observa-se que, por tratar-se de um composto puro, há a necessidade de apenas uma variável de estado. Na simulação em estudo, forneceu-se a temperatura, o que implica numa busca pela pressão de equilíbrio (pressão de vapor). A regra de fases de Gibbs para sistemas não-reativos está expressa na Equação 4.3. Há apenas um componente presente e duas fases (líquida e vapor), que implica haver um grau de liberdade de apenas uma variável. Isto significa que, para

uma dada temperatura obteremos uma única pressão, e vice-versa, tal princípio é utilizado para construir a curva de pressão de vapor do metano, n-hexano e nitrogênio.

$$F = C - P + 2 \quad (4.3)$$

em que F corresponde ao número de graus de liberdade, C refere-se ao número de componentes, e P o número de fases presente no sistema em análise.

Na Figura 4.1, observa-se que se recomenda como estimativa inicial a própria pressão experimental. Tal instrução deve-se ao tempo de processamento do algoritmo, pois quanto mais distante for a estimativa inicial, maior será o tempo de processamento necessário para se atingir a convergência. Além disso, observa-se que o sistema possui o fator de amortecimento α . Para este sistema, utilizou-se o valor de 0.01. A tolerância para o erro relativo foi de $1,0 \times 10^{-7}$.

Convém salientar ainda que a equação PC-SAFT possui algumas peculiaridades: em algumas situações, ela pode apresentar cinco raízes para o mesmo valor de pressão (sendo que apenas uma ou duas são estáveis, que são as raízes da fase líquida e vapor). Assim, a busca das raízes corretas foi um desafio presente ao longo de toda a simulação. Para resolver esta dificuldade, implementou-se o método da bissecção.

Assim, sabendo-se que para uma temperatura fixa T , existem alguns valores de fração de empacotamento, η , para os quais, obtém-se a equalização de P^{calc} (pressão estimada pela PC-SAFT EOS) com a pressão fixa do sistema, P^{sis} , buscou-se os valores de η que satisfazem a Equação 4.4:

$$f(\eta) = P^{calc}(\eta) - P^{sis} = 0 \quad (4.4)$$

A Figura 4.2 ilustra o comportamento da PC-SAFT EOS para o n-decano considerando-se cinco temperaturas diferentes. Pode-se observar que conforme a temperatura é elevada, as isotermas demonstram um comportamento de formato clássico, onde se observam no máximo dois extremos locais, por exemplo, as isotermas subcríticas T_3 e T_4 , e a isoterma supercrítica T_5 . Entretanto, para a temperatura T_1 o sistema apresenta 4 raízes distintas (PRIVAT et al., 2010).

A fim de satisfazer a equação 4.4, utilizou-se o método da bissecção. De acordo com Gross e Sadowski (2001) um valor adequado para o início da busca das raízes

de líquido é um valor de $\eta = 0,5$ e para a fase vapor um valor de $\eta = 1,0 \times 10^{-10}$. Valores de η maiores que $0,7405 [= \pi/(3\sqrt{2})]$ não tem relevância física. Com a finalidade de satisfazer a Equação 4.4, foram dados como valores iniciais para η os valores de 0,1 e 0,6 (para a fase líquida), e $1,0 \times 10^{-12}$ e $1,0 \times 10^{-2}$ (para a fase vapor).

A etapa seguinte de estudo consistiu no cálculo de pressão de bolha para o desenvolvimento do diagrama de fases para algumas misturas como: n-hexano/n-heptano, metano/n-butano e metano/n-decano.

Na Figura 4.3 observa-se o algoritmo empregado para misturas. Este algoritmo é utilizado para a busca da pressão de bolha da mistura, tendo como entradas a temperatura do sistema (T) e a composição da fase líquida (x_1 e x_2).

Figura 4.2 - Representação das isotermas do n-decano puro no plano P- η usando a PC-SAFT para 5 temperaturas distintas: $T_1 = 135,0$ K, $T_2 = 158,0$ K, $T_3 = 300,0$ K, $T_4 = 600,0$ K e $T_5 = 800,0$ K. As linhas pontilhadas representam o fator de empacotamento de densidade reduzida $\eta \approx 0.74048$ (PRIVAT et al., 2010).

Observando-se a regra de fase de Gibbs, Equação 4.3, pode-se notar que na situação de uma mistura binária, há a presença de dois componentes e duas fases, resultando em dois graus de liberdade. Assim, ao fixarmos a temperatura do sistema e a composição da fase líquida teremos um sistema bem definido.

4.2. Algoritmo para busca da Pressão de Equilíbrio de Misturas

Na Figura 4.3 pode-se notar que, de forma similar ao algoritmo presente na Figura 4.1 tem-se a presença do fator de amortecimento α , além das estimativas iniciais para os valores de entrada (T e x_1, x_2), que são os próprios valores experimentais. Isto reduz o tempo de processamento para a busca de pressão de bolha da mistura (P_b) e a composição mássica da fase vapor (y_1 e y_2). Assim, como no algoritmo anterior, utilizou-se do método da bissecção para convergência da pressão do sistema (P^{sis}). Outro aspecto notável deste algoritmo é a presença de dois *loops*, o que torna a convergência mais longa e o tempo de processamento maior.

Figura 4.3 - Algoritmo para estimativa da pressão de bolha para misturas usando a *PC-SAFT EOS*. Adaptado de Sandler (2006).

Os cálculos de equilíbrio realizados foram desenvolvidos para a pressão de bolha, porém, poderia ter sido estudada a temperatura de bolha. Para isto, é necessário realizar um pequeno ajuste nos algoritmos aqui apresentados. Neste caso, estaremos interessados em T_b e y_i , tendo como entradas x_i e P . A principal alteração do algoritmo seria o segundo loop, que seria dado por $T_b^{i+1} = \frac{T_b^i}{\sum y_i}$.

4.3. Algoritmo para busca da Pressão Equilíbrio do Hidrato

Para se estimar as condições de formação dos hidratos de gás, utilizou-se o algoritmo desenvolvido por Parrish e Prausnitz (1972) e Klauda e Sandler (2000) com algumas alterações. A principal diferença presente neste algoritmo está no fato de se estimar as propriedades da fase vapor e aquosa a partir da *PC-SAFT*, *PR* ou o modelo de Klauda e Sandler (2000) ou *PR*. No trabalho desenvolvido por Parrish e Prausnitz (1972) utilizou-se como *EOS* a equação de Redlich-Kwong. Na Figura 4.4, pode-se visualizar o algoritmo empregado nesta etapa da simulação.

Figura 4.4 - Algoritmo usado para a estimativa das condições de formação do hidrato de gás. Adaptado de Klauda e Sandler (2000).

O algoritmo presente na Figura 4.4 possui duas etapas principais: a modelagem principal, que estima as propriedades da fase hidrato; e a modelagem auxiliar, que consiste no uso das *EOS* para estimar as propriedades da fase fluida. A tolerância utilizada foi de $1,0 \times 10^{-5}$. O algoritmo apresentado é válido apenas para condições de equilíbrio acima da temperatura de gelo da água. Pontos abaixo desta temperatura não são considerados (HERSLUND, 2013). Valores muito distantes do ponto de gelo podem

fornecer alguns erros devido às condições nas quais o potencial químico de referência é ajustado (próxima da temperatura de gelo da água) (KLAUDA, SANDLER, 2000).

De acordo com algoritmo da Figura 4.4, deve-se seguir as etapas de:

a) Especificação das entradas iniciais do sistema

A temperatura utilizada é a experimental, bem como, a estimativa inicial de pressão de equilíbrio (isso reduz o tempo de processamento). Outro parâmetro de entrada do sistema é a solubilidade, esta pode ser obtida a partir de dados experimentais, ou por meio de equações. No presente trabalho utilizou-se a Equação 4.5, sugerida por Perry (1984).

$$\ln x_i = A + \frac{B}{T} + C \log T + DT \quad (4.5)$$

em que x_i é a composição molar, T a temperatura absoluta em Kelvin, e os parâmetros A , B , C e D , que são informados em Perry (1984).

b) Estimativa da constante de Langmuir

A constante de Langmuir, C_{ml} , foi avaliada, levando-se em consideração a cavidade presente nas estruturas SI e SII, conforme a Equação 4.6:

$$C_{ml} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty \exp[-w(r)/kT] r^2 dr \quad (4.6)$$

sendo $w(r)$ o potencial da célula, k a constante de Boltzmann, r o raio da célula e T a temperatura absoluta. Na equação 4.7, tem-se a descrição de $w(r)$.

$$w(r) = 2z\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (4.7)$$

Sendo:

$$\delta^N = \left[\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} \right] / N \quad (4.8)$$

Em que z é o número de coordenação, R o raio da célula ou casca, σ é a distância do núcleo no potencial zero, ϵ é a energia característica, e a o raio do núcleo.

O trabalho original sobre o modelo vdWP assumiu que apenas a primeira casca de moléculas de água era necessária para representar as interações da molécula hospedeira-molécula hóspede (em sua totalidade). Outros trabalhos afirmam que existe uma contribuição significativa da segunda e terceira casca (Klauda, Sandler, 2000). Esses efeitos são levados em consideração na equação 4.9:

$$W(r) = W(r)^{[1]} + W(r)^{[2]} + W(r)^{[3]} \quad (4.9)$$

Para resolver a integral presente na Equação 4.6 utilizou-se da Quadratura Gaussiana de 36 pontos. Porém, ao levar em conta o feito das outras cascas, Equação 4.9, foi utilizado o método de Simpson.

Utilizou-se ainda uma equação empírica, a Equação 4.10, cujos parâmetros encontram-se em Parrish e Prausnitz (1972).

$$C_{ml}(T) = (A_{ml}/T) \exp(B_{ml}/T) \quad (4.10)$$

c) Estimativa das propriedades da fase hidrato (modelagem principal)

Esta etapa consistiu em duas abordagens, a clássica, que utiliza o modelo de vdWP, e outra que utiliza equações com parâmetros ajustados (uma linear e outra quadrática). Ambos métodos estimam a fugacidade da água na fase hidrato. Além disso, dentro da primeira abordagem, há formas distintas de se estimar a constante de Langmuir. Uma delas é considerar o efeito das três cascas, ou ainda o uso da equação empírica.

As Equações 4.11 e 4.12 demonstram a equação utilizada na estimativa da fugacidade da água na fase hidrato:

$$\ln[f_w^{hyd}] = (\alpha_1/T + \alpha_0) \quad (4.11)$$

$$\ln[f_w^{hyd}] = \left(a_2 \left(\frac{1}{T} \right)^2 + a_1 \left(\frac{1}{T} \right) + a_0 \right) \quad (4.12)$$

Tais expressões foram desenvolvidas com base na equação de Clausius-Clapeyron. Tanto a expressão 4.11 e 4.12 são equações exponenciais. Outros formatos também foram avaliados, mas estes, aqui registrados, forneceram os melhores resultados. A equação 4.11 foi denominada de “expressão linear” e a 4.12

de “expressão quadrática”. Os parâmetros destas equações levam em conta o efeito da pressão. Para obtê-los foi utilizado o Solver ® do Excel®. Foram usados como dados de entrada os valores previstos pela PC-SAFT, a partir do algoritmo da Figura 4.4, para a fase fluida. Ou seja, os resultados no ponto de equilíbrio. Assim, a fase hidrato foi forçada a convergir para tais valores.

d) Estimativa das propriedades da fase fluida (modelagem auxiliar)

A fugacidade da água na fase líquida foi estimada usando-se a *PC-SAFT EOS*, *PR EOS*, ou o modelo de Klauda e Sandler (2000). Além da fugacidade, outras propriedades como: volume molar, fator de Poynting, etc, também foram estimadas.

e) Busca da Pressão de equilíbrio

Uma vez calculadas, foi verificado se as fugacidades estavam próximas, e estas foram comparadas com a tolerância admitida. Caso o valor inicial adotado para a pressão (pressão experimental) estivesse distante do valor ideal (valor no qual as fugacidades estão próximas), este valor era corrigido e o processo se reiniciava até que a pressão convergisse.

O procedimento acima descrito é repetido para ambas as estruturas SI e SII de hidratos. Então escolhe-se a estrutura mais estável de acordo com o critério de menor pressão de equilíbrio e, por fim, é retornado ao usuário a pressão de equilíbrio do hidrato formado, e a composição de todas as fases na temperatura especificada. De forma prática, isso era feito manualmente ao escolher o tipo de estrutura no início do programa, isto pode ser observado no código-fonte presente no Apêndice D.

5. Resultados e discussão

Os resultados obtidos para a validação dos algoritmos propostos podem ser observados no Apêndice A e B. Inicialmente, avaliou-se a constante de Langmuir e o efeito das cascas.

5.1. Estimativa da Constante de Langmuir

Conforme Sloan (1990), a constante de Langmuir mede a “atratividade” de uma gaiola para uma espécie de hidrato. Seu cálculo é essencial para o uso do modelo clássico de van der Waals e Platteeuw. Esta constante pode ser obtida a partir da Equação 4.6. A Figura 5.1 apresenta alguns resultados para gaiolas pequenas do hidrato de metano. Onde nota-se a dependência dessa constante em relação à temperatura.

Figura 5.1 - Constante de Langmuir em função da temperatura. Resultados para o hidrato de metano obtidos através da Equação 4.6, via Fortran.

A integral presente na Equação 4.6 foi estimada com auxílio da Quadratura Gaussiana de 36 pontos, assim como realizado no trabalho de Parrish e Prausnitz (1972), de onde foram extraídos os parâmetros Kihara. Estes cálculos foram realizados em programa escrito em Fortran 95.

Entretanto, tais valores para a constante de Langmuir não foram adequados para a estimativa das condições de equilíbrio do hidrato de metano, conforme o algoritmo presente na Figura 4.4. Observou-se que a convergência ocorria bem distante do valor experimental, tanto para a PC-SAFT como para a PR EOS. No trabalho original de Parrish e Prausnitz (1972) a equação de estado utilizada foi a Redlich-Kwong modificada. Posteriormente serão observadas algumas diferenças provenientes do uso de diferentes tipos de EOS para a modelagem auxiliar.

5.2. Efeito das cascas na estimativa de $C_{ml}(T)$

Os valores dos parâmetros Kihara podem ser obtidos a partir do segundo coeficiente do virial ou de dados de viscosidade (Klauda e Sandler, 2000). O trabalho original de vdWP assumiu que apenas a primeira casca de moléculas de água era necessária para representar as interações totais entre as interações hóspede-hospedeiro, ao passo que alguns autores sugerem que há uma contribuição significativa para essas energias de interação devido a adição de uma segunda ou terceira casca (Klauda e Sandler, 2000). Tendo isso em mente, usaram-se os parâmetros Kihara sugeridos no trabalho de Klauda e Sandler (2000).

Quanto maior for valor da constante de Langmuir, maior é a fração de ocupação de cada cavidade. No limite, esse valor tende à unidade, de acordo com a Equação 3.4. Conforme adicionam-se cascas o valor da integral (área sob a função f) eleva-se, como pode ser observado nas Figuras 5.2 e 5.3 para *small* e *large cages*, que por sua vez aumentam o valor da constante de Langmuir, o que está de acordo com a Equação 4.6 e 4.9. Neste caso, a integral foi estimada usando-se o método de Simpson.

Na Figura 5.2, nota-se a influência das cascas na função $f(r)$, de forma pragmática, percebe-se que, para a estimativa da integral pode-se realizar a somatória até $\approx 0,7 \text{ \AA}$, pois após tal valor a função $f(r)$ é praticamente nula (da ordem inferior a $1,0 \times 10^{-17}$), e desconsiderar os valores após este valor reduz o esforço computacional.

Figura 5.2 - Efeito das cascas sobre a função $f(r)$ a 274,3 K. Simulação feita para o hidrato de metano supondo *small cages*. Sendo: r_1, r_2 e r_3 --- r_1 e r_2 - · - r_1 .

Figura 5.3 - Função $f(r)$ a 285,9 K estimada para *large cages* para o hidrato de metano. Sendo: r_1, r_2 e r_3 --- r_1 e r_2 - · - r_1 .

5.3. Avaliação das EOS propostas

O efeito das cascas foi incorporado à modelagem principal e analisou-se o uso das duas EOS aqui estudadas (PC-SAFT e PR), bem como, o uso da correlação proposta por Klauda e Sandler (2000). Estas equações compõem a modelagem da fase fluida. Para a fase hidrato será usado o modelo de vdWP, que compõem a modelagem principal.

Ao se avaliar o efeito das cascas verificou-se um aumento no valor das constantes de Langmuir. Porém, os melhores resultados foram observados para um potencial de célula contendo três camadas. Na Tabela 5.1, pode-se notar o valor das constantes de Langmuir para cada situação, em que w se refere ao potencial de célula. A adição de cascas implica na adição matemática das primeiras, segunda e terceira cascas conforme a Equação 4.9.

Tabela 5.1 - Simulação para o hidrato de metano a 273,7 K e 27,7 bar.

	C_{SL}, bar^{-1}	C_{LL}, bar^{-1}	P_{eq}, bar	Erro relativo, %
<i>Eq. Empírica*</i>	0.2703	1.4834	68.1	145.74
$w=w1$	0.1946	1.3167	78.5	183.50
$w=w1+w2$	0.4451	2.5422	42.7	54.15
$w=w1+w2+w3$	0.7969	4.2379	26.2	5.31

*constante de Langmuir estimada com base na Equação 4.10

Nesta Tabela podem-se observar os valores para a constante de Langmuir para *small e large cage* C_{SL} , C_{LL} . Nota-se ainda a presença da Equação 4.10, que se trata de uma equação empírica para a estimativa da constante de Langmuir. O valor da pressão de equilíbrio foi obtido por meio do algoritmo presente na Figura 4.4, para a modelagem auxiliar, utilizou-se da PC-SAFT EOS. Nota-se que conforme o valor das constantes de Langmuir se eleva, a pressão converge para valores mais próximos do valor experimental (27,7 bar a 273,7 K). A constante de Langmuir mede a “atratividade” da formação de uma gaiola para uma espécie de hidrato (SLOAN, KOH, 2008). Seu valor é nulo para uma molécula grande que não cabe numa pequena cavidade, em contraste, o valor da constante seria elevado para essa mesma molécula dentro de uma grande cavidade (SLOAN, KOH, 2008). Assim, os valores obtidos considerando-se as três cascas forneceram os melhores resultados. O mesmo efeito ocorreu para a PR EOS e o modelo de Klauda e Sandler (2000). Mais adiante estas serão comparadas.

5.3.1. PC-SAFT

A Figura 5.19, apresenta a pressão de equilíbrio do hidrato de metano obtido por meio do algoritmo presente na Figura 4.4, que utiliza o modelo de vdWP (considerando a influência das 3 cascas) e a PC-SAFT EOS (para a fase fluida). Os dados experimentais para o hidrato de metano foram provenientes de Deaton e Frost (1946).

Figura 5.4 - Pressão de equilíbrio para o hidrato de metano, estimada com auxílio da PC-SAFT. Dados de Deaton e Frost (1946). Sendo: $\diamond$ Experimental - - - - PC-SAFT CSMGem .

O DMA para a simulação presente na Figura 5.4, foi de 12,97 % (levando-se em consideração a influência das três cascas e usando-se a PC-SAFT EOS). Observou-se que, com o aumento da temperatura, os pontos simulados afastaram-se dos valores experimentais, aqui nota-se o efeito na falha da predição do volume a partir da PC-SAFT, que implica num erro na estimativa das outras propriedades termodinâmicas. O valor máximo de erro relativo foi de 27,5 % para a temperatura de 285,9 K. Pode-se notar ainda os resultados do software CSMGem. Tais valores foram condizentes com os valores experimentais, com um DMA de 1,29 %.

5.3.2. Modelo de Klauda e Sandler (2000)

De forma similar, utilizou-se do algoritmo presente na Figura 4.4, porém usou-se o modelo de Klauda e Sandler (2000), que é expresso através das Equações 3.62 e 3.63, para estimar as propriedades da fase fluida. Portanto, a fugacidade da água na fase líquida era estimada a partir desta correlação. Para a fase hidrato, utilizou-se do modelo de vdWP e foi levada em conta a influência das três cascas. Os resultados desta simulação encontram-se na Figura 5.21.

Figura 5.5 - Pressão de equilíbrio para o hidrato de metano, estimada com o modelo de Klauda e Sandler. Dados de Deaton e Frost (1946). Sendo:

Na Figura 5.21, tem-se um DMA de 6,69 %, além disso, conforme a temperatura é elevada, a qualidade da predição também melhora. Novamente, observa-se a adequação do resultado oriundo do CSMGem. Nota-se um pequeno *offset* entre os valores preditos pelo modelo de Klauda e Sandler e o CSMGem.

5.3.3. Peng-Robinson

Novamente partiu-se do algoritmo presente na Figura 4.4, mas, dessa vez para a fase fluida utilizou-se da PR EOS para estimativa das propriedades, ao passo que, para a fase hidrato foi mantida o modelo vdWP considerando o efeito das três camadas.

Figura 5.6 - Pressão de equilíbrio para o hidrato de metano estimada com auxílio da PR. Dados de Deaton e Frost (1946). Sendo: ♦ Experimental --- PR EOS CSMGem .

Nota-se o *offset* presente entre os dados experimentais e os valores obtidos via simulação na Figura 5.6, e também os valores gerados via CSMGem. O gráfico para a PR apresenta um comportamento crescente, mas os dados simulados se encontram muito distantes do valor real. Outro aspecto observado é que o erro relativo se reduz com o aumento da temperatura. Esta simulação teve um DMA de 257 %.

5.4. Comparação dos resultados

Nesta seção explica-se algumas das diferenças observadas nas simulações até aqui apresentadas. Utilizando-se do hidrato de metano e seus dados de equilíbrio, foi possível notar que a CSMGem forneceu os melhores resultados, possuindo o menor DMA, seguida pelo modelo de Klauda e Sandler (2000) e PC-SAFT, que apresentava bons resultados a temperaturas baixas, e por fim, a PR que não reproduziu os dados experimentais adequadamente, tal resumo se observa na Tabela 5.2. Nela pode-se observar ainda o resultado previsto pelas Equações 4.11 e 4.12 para o hidrato de metano.

Tabela 5.2 - Comparação de métodos para o Hidrato de Metano.

Método	DMA (%)
“vdWP” + “PC-SAFT” (com cascas)	12,97 %
“vdWP” + “PR EOS” (com cascas)	257 %
“vdWP” + “Modelo de Klauda e Sandler (2000)” (com cascas)	6,69 %
“Ajuste Linear” + “PC-SAFT”	6,64 %
“Ajuste Quadrático” + “PC-SAFT”	1,89 %
“CSMGem”	0,006 %

Para observar o porquê do comportamento observado para cada EOS na simulação do hidrato de metano, estudou-se alguns casos específicos, são eles:

1. Influência do aumento de pressão na relação de volumes (sendo o volume estimado pela *PC-SAFT* ou *PR EOS* em comparação ao volume predito pelo modelo de Klauda e Sandler (2000));
2. Efeito da pressão sobre o fator de Poynting;
3. Relação das fugacidades (fugacidade calculada na pressão do sistema versus fugacidade na condição de saturação).

5.4.1. Relação de Volumes vs Pressão (para hidrato de metano)

Na Figura 5.7, tem-se no eixo das abscissas a pressão do hidrato de metano, enquanto que, para o eixo das ordenadas, tem-se uma relação de volumes molar da molécula de água (estimada pela PC-SAFT e comparada ao valor estimado pelo modelo de Klauda e Sandler (2000)). Observa-se que conforme a pressão é elevada, o desvio entre o volume previsto pela PC-SAFT e o volume predito pelo modelo de Klauda e Sandler (2000) é aumentado. Este valor deveria se manter constante, ou seja, deveria ser igual à unidade. Assim, nota-se que conforme a temperatura é elevada o volume previsto pela PC-SAFT afasta-se do valor mais próximo daquele obtido experimentalmente (via modelo de Klauda e Sandler (2000)).

Figura 5.7 -Avaliação do efeito do volume para a PC-SAFT EOS. Simulação feita para o hidrato de metano. Sendo: — 273.7 K 275.4 K - - - - 279.3 K - - - 281.5 K - - - 285.9 K .

Na Figura 5.8 tem-se o mesmo tipo de análise, trocando-se porém, a PC-SAFT pela PR EOS. Nota-se, de modo geral, que o aumento da pressão tende a reduzir a diferença entre os volumes molares estimados. Entretanto, a diferença entre os volumes estimados para a PR é maior do que os valores estimados usando a PC-SAFT. Isto se reflete no valor da pressão de dissociação estimada para o hidrato de metano, conforme observado nas Figuras 5.6, o valor obtido é quase cinco vezes maior que o valor experimental.

Ou seja, um erro na predição do volume implica numa má estimativa da fugacidade da fase fluida. Para a fase hidrato, o uso da vdWP permanece inalterada. Por outro lado, para a fase fluida, utilizou-se da PC-SAFT, PR e o modelo de Klauda e Sandler (2000), e a última equação foi a que forneceu melhores resultados. Conforme as Equações 3.51 e 3.52, observa-se que a fugacidade depende do cálculo do volume, e o mesmo se observa para a PC-SAFT e PR. A estimativa do volume foi feita de três formas distintas e um erro nessa estimativa é carregado na estimativa da fugacidade da fase fluida.

Figura 5.8 - Avaliação do efeito do volume para a PR EOS. Simulação feita para o hidrato de metano. Sendo : — 273.7 K 275.4 K - - - - 279.3 K - - - - 281.5 K - - - - 285.9 K .

5.4.2. Efeito da pressão sobre o fator de Poynting

Na Figura 5.27 observa-se o fator de Poynting, ou correção de Poynting (CP). Estes resultados foram gerados para o hidrato de metano a 273,7 K. Comparando-se todas as abordagens, percebe-se que elas se afastam da unidade conforme é elevada a pressão do sistema. Este aspecto acontece de forma mais acentuada na PR, seguida pela PC-SAFT, e por último, o modelo de Klauda e Sandler (2000).

O fator de Poynting expressa o aumento da fugacidade devido à pressão do sistema ser maior do que a pressão de vapor do líquido, ou, em outras palavras, ele

expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão. CP é importante a elevadas pressões, pois o volume molar do líquido é geralmente muito menor que o volume molar do gás, tornando o termo $CP \approx 1$. Outra situação onde ele deve ser considerado são os sistemas criogênicos, onde T é muito baixa.

Figura 5.9 - Correção de Poynting para o Hidrato de metano usando-se 3 abordagens a 273.7 K. Onde os menores traços representam a PR, os traços intermediários a PC-SAFT e os maiores traços representam o modelo de Klada e Sandler (2000).

Figura 5.10 - Efeito da temperatura sobre o fator de Poynting usando-se a PC-SAFT (isotermas).

Sendo: ----- 273.7 K 275.4 K ——— 279.3 K — · — 281.5 K — · · — 285.9 K .

De forma particular para a PC-SAFT, a Figura 5.10 ilustra a influência da temperatura sobre o fator de Poynting. Percebe-se que as isotermas são praticamente sobrepostas, o que demonstra que a temperatura tem pouca influência sobre o efeito de Poynting.

5.4.3. Relação das Fugacidades

Na Figura 5.11, avalia-se quão distante estava a fugacidade (na pressão P do sistema) da fugacidade estimada na pressão de saturação, P^{sat} . De acordo com a Figura 5.11, a PR afastou-se mais que a PC-SAFT. Ambas curvas se afastam da unidade conforme aumenta-se o valor da pressão do sistema. Na Figura 5.12 nota-se a influência da temperatura, as isotermas são sobrepostas, o que demonstra que a temperatura não influencia essa relação. Ambas curvas das Figuras 5.11 e 5.12 foram obtidas via simulação no Fortran 95, utilizando um programa similar ao presente no Apêndice D.

Figura 5.11 - Relação de fugacidades para o hidrato de metano a 285,9 K. Sendo:

Figura 5.12 - Influência da temperatura na relação das fugacidades para o hidrato de metano. Sendo:

----- 273.7 K 275.4 K — — — 279.3 K — · — 281.5 K — · · 285.9 K

5.5. Correlação para PC-SAFT e PR (linear e quadrático)

Tendo-se em vista as Equações 4.11 e 4.12, foram definidos os parâmetros para a função linear e a quadrática com auxílio do Excel®. Estes parâmetros foram utilizados para modelar a fase hidrato, ao passo que, para a fase fluida utilizou-se a PC-SAFT e a PR EOS. Esta abordagem facilita a busca da pressão de equilíbrio dos diversos hidratos representados abaixo. Nas Tabelas 5.3 e 5.4 podem-se observar as estruturas dos hidratos e os resultados obtidos via simulações. Além disso, estes componentes estavam em equilíbrio com a água líquida.

Usando-se os parâmetros das Tabelas 5.3 e 5.4, foi possível desenvolver as simulações presentes nas Figuras 5.13 a 5.34, nas quais apresentam-se diversas curvas de equilíbrio, em algumas delas nota-se a simulação desenvolvida no CSMGem (de forma geral, sua predição foi melhor que ambas equações, mas o banco de dados do programa era limitado). Seus resultados encontram-se na Tabela 5.5.

Pode-se afirmar, ainda que a abordagem envolvendo as equações ajustadas forneceu melhores resultados que a abordagem clássica utilizando a vdWP, bem como o software CSMGem, além disso notou-se na Tabela 5.5 que a equação quadrática forneceu melhores resultados que linear.

Tabela 5.3 - Parâmetros para Equação 4.11 e 4.12 usando a PC-SAFT.

Hidrato	Estrutura	Referência	α_0	α_1	DMA (%)	a_2	a_1	a_0	DMA (%)
CH ₄	sl	Deaton e Frost (1946)	15,294	-5536,3	6,64	1584600	-16881	35,596	1,89
C ₂ H ₆	sl	Deaton e Frost (1946)	14,419	-5301,5	0,00	532800	-9108,5	21,219	0,00
N ₂	sII	Van Cleeff e Diepen (1960)	18,141	-6281	0,33	5057800	-43240	85,655	0,33
CO ₂	sl	Larson (1955)	14,474	-5314,4	1,75	539571	-9251,3	21,655	1,38
H ₂ S	sl	Selleck et al., (1952)	14,837	-5395,6	0,086	95650	-6126,5	16,232	0,01
C ₂ H ₂	sl	Suzuki (1956)	14,381	-5290,7	0,00	338850	-7719,4	18,732	0,03
CO	sl	Mohammadi et al., (2005)	20,019	-6812,6	1,59	6395800	-52535	101,72	0,13
Xe	sl	Ewing et al., (1974)	14,118	-5219,4	11,74	-23929,4	-5047,9	13,811	0,00
O ₂	sII	Van Cleeff e Diepen (1965)	19,899	-6778,1	3,88	7471480	-60450,4	116,283	0,62
C ₃ H ₈	sII	Deaton e Frost (1946)	14,229	-5249,5	0,77	287882,2	-7342,32	18,032	0,60
SO ₂	sl	Van Berkum e Diepen (1979)	63,491	-19304,5	4,44	84424619	-606528	1084,601	2,09
Média					2,84	Média			0,64

Tabela 5.4 - Parâmetros para Equação 4.11 e 4.12 usando a PR.

Hidrato	Estrutura	Referência	α_0	α_1	DMA (%)	a_2	a_1	a_0	DMA (%)
CH ₄	sl	Deaton e Frost (1946)	16,553	-5972,5	6,11	1598500	-17416	37,033	5,83
C ₂ H ₆	sl	Deaton e Frost (1946)	15,595	-5715,3	9,12	451962	-8944,7	21,363	3,13
N ₂	sII	Van Cleeff e Diepen (1960)	19,727	-6803,9	1,20	5397100	-46241	91,770	1,36
CO ₂	sl	Larson (1955)	15,723	-5748,2	1,23	461294	-9114	21,862	0,57
H ₂ S	sl	Selleck et al. (1952)	16,243	-5869,2	0,51	-7534,8	-5811,7	16,133	0,09
C ₂ H ₂	sl	Suzuki (1956)	15,563	-5706,2	5,19	241373	-7436,2	18,662	1,11
CO	sl	Mohammadi et al. (2005)	21,708	-7365,2	4,74	6872800	-56498	109,50	1,91
Xe	sl	Ewing et al. (1974)	152,790	-5629,0	23,12	-153962	-4525,7	13,302	2,99
O ₂	sII	Van Cleeff e Diepen (1965)	21,591	-7331,2	3,79	8044154	-65117,4	125,36	1,84
C ₃ H ₈	sII	Deaton e Frost (1946)	15,445	-5674,6	0	186731,0	-7032,0	19,912	6,16
SO ₂	sl	Van Berkum e Diepen (1979)	69,580	-21126,0	4,29	93516000	-21126	1200,7	18,89
Média					5,39	Média			3,99

Tabela 5.5 - Resultados do CSMGem (DMA %).

Hidrato	DMA _{CSMGem}	DMA _{PC-SAFT} (linear)	DMA _{PC-SAFT} (quadrático)	DMA _{PR} (linear)	DMA _{PR} (quadrático)
CH ₄	1,29	6,64	1,89	6,11	5,83
C ₂ H ₆	0,48	0,00	0,00	9,12	3,13
N ₂	2,59	0,33	0,33	1,20	1,36
CO ₂	3,61	1,75	1,38	1,23	0,57
Xe	3,45	11,74	0,00	23,12	2,99
C ₃ H ₈	7,97	0,77	0,60	0,00	6,16
Média	3,23	3,54	0,70	6,80	3,34

Observando-se as Tabelas 5.3 e 5.4 pode-se notar que os termos ajustáveis são semelhantes e pouco diferem um do outro em ordem de grandeza, com exceção do Xenônio. De modo geral, pode-se aferir que o ajuste feito a partir da PC-SAFT é melhor que o ajuste promovido pela PR, tanto para o ajuste linear como para o ajuste quadrático. Além disso, os resultados relatados são válidos apenas para a faixa experimental aqui reproduzida, estas equações não foram testadas para uma faixa maior do que a experimental.

Figura 5.13 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de metano a partir da PC-SAFT. Sendo: ♦ Deaton e Frost (1946) — — Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem .

Na Figura 5.13 nota-se que o ajuste quadrático produziu melhores resultados. Aqui considerou-se um hidrato tipo sl, que está coerente com as condições experimentais. Os resultados oriundos do CSMGem são melhores que àqueles provenientes das equações ajustáveis. Observa-se ainda que a Figura 5.14 possui o mesmo comportamento observado na Figura 5.13.

Figura 5.14 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de metano a partir da PR. Sendo:

◆ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam os resultados para o hidrato de etano. Para esse hidrato considerou-se estrutura sl. Para a simulação envolvendo a PC-SAFT verificou-se que ambas equações ajustáveis modelaram os pontos experimentais adequadamente, ao passo que, o CSMGem foi inferior em qualidade nesse caso. Porém, a modelagem do CSMGem apresentou um DMA de apenas 0,48 % (menor dentro todas as simulações). A predição baseada na PR foi a que apresentou os resultados mais afastados, dentre as equações aqui comparadas, e observou-se que a equação quadrática foi melhor que a linear.

As Figuras 5.17 e 5.18 ilustram os resultados para o hidrato de propano, que foi estudado como sendo um hidrato do tipo sII. Curiosamente, nesta situação a pior modelagem foi obtida através do CSMGem. O ajuste linear oriundo da PR linear forneceu os melhores resultados, seguidos dos resultados da PC-SAFT.

Figura 5.15 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de etano a partir da PC-SAFT. Sendo:

Figura 5.16 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de etano a partir da PR. Sendo:

Figura 5.17 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de propano a partir da PC-SAFT. Sendo:

◆ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

Figura 5.18 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de propano a partir da PR. Sendo:

◆ Deaton e Frost (1946) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

As Figuras 5.19 e 5.20 demonstram os resultados para o hidrato de nitrogênio, cuja estrutura considerada foi sII. Aqui, o CSMGem forneceu os resultados mais distantes dentre os métodos usados, e os resultados obtidos via PR foram

ligeiramente melhores que aqueles obtidos via PC-SAFT. Para o hidrato de nitrogênio o programa CSMGem apresenta um fenômeno que pode ser observado em torno de 273,5 K, ocorre a transição entre a estrutura sII e a estrutura sI, por isso esse valor se torna um ponto de inflexão, onde há alteração da derivada primeira da pressão em relação a temperatura, isso não ocorre experimentalmente, mas na simulação observou-se tal situação.

Figura 5.19 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de nitrogênio a partir da PC-SAFT. Sendo:

◆ van Cleeff e Diepen (1960) — — Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem .

As curvas das Figuras 5.21 e 5.22 apresentam os resultados para o hidrato de dióxido de carbono, que forma um hidrato do tipo sI. As equações ajustáveis foram melhores que o CSMGem. Além disso, o ajuste quadrático foi melhor que o linear para ambas EOS analisadas.

Nas Figuras 5.23 e 5.24 visualiza-se os resultados para o hidrato de xenônio, que foi simulado como um hidrato do tipo sI. A PC-SAFT forneceu melhores resultados que a PR (sendo que o ajuste quadrático simulou os pontos experimentais com exatidão). Além disso, o CSMGem apresentou bons resultados para esse hidrato (melhores resultados que a PR). Para esse conjunto experimental não se recomenda o uso do ajuste linear da PR.

Figura 5.20 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de nitrogênio a partir da PR. Sendo:

♦ van Cleeff e Diepen (1960) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

Figura 5.21 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de carbono a partir da PC-SAFT. Sendo:

♦ Larson (1955) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

Figura 5.22 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de carbono a partir da PR. Sendo:

Figura 5.23 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de xenônio a partir da PC-SAFT. Sendo:

Figura 5.24 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de xenônio a partir da PR. Sendo:

◆ Ewing (1974) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

As Figuras 5.25 e 5.26 apresentam o hidrato de sulfeto de hidrogênio, que foi avaliado como um hidrato do sl. Ambas EOS forneceram bons resultados cujos DMA foram inferiores a 1 %. Porém, os resultados do CSMGem não tiveram sentido físico, as pressões obtidas foram da ordem de $1,0 \times 10^{-1}$, o que não se observa experimentalmente. Tal comportamento deve ser estudado em particular.

As Figuras 5.27 e 5.28 demonstram os resultados para o hidrato de dióxido de enxofre, que foi considerado um hidrato tipo sl. O CSMGem não possui tal composto em seu banco de dados. O ajuste quadrático forneceu melhores resultados que o linear para a PC-SAFT. O oposto ocorre para a PR EOS, sendo o ajuste quadrático a pior simulação dentre estas, ou seja, a menos indicada para simular o hidrato de dióxido de enxofre.

Figura 5.25 -Curvas de equilíbrio para o hidrato de sulfeto de hidrogênio a partir da PC-SAFT. Sendo:

◆ Selleck (1952) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

Figura 5.26 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de sulfeto de hidrogênio a partir da PR. Sendo:

◆ Selleck (1952) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático CSMGem

Figura 5.27 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de enxofre a partir da PC-SAFT. Sendo:

Figura 5.28 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de dióxido de enxofre a partir da PR. Sendo:

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam os resultados para o hidrato de oxigênio, cuja estrutura considerada foi sl. Tanto a PC-SAFT quanto a PR forneceram ótimos resultados, sendo que a PR foi levemente superior.

Figura 5.29 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de oxigênio a partir da PC-SAFT. Sendo:

◆ van Cleeff (1965) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático

Figura 5.30 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de oxigênio a partir da PR. Sendo:

◆ van Cleeff (1965) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático

As Figuras 5.31 e 5.32 apresentam os resultados para o hidrato de acetileno, cuja estrutura foi sl. A PC-SAFT apresentou excelente predição, já a PR foi um pouco inferior.

Figura 5.31 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de acetileno a partir da PC-SAFT. Sendo:

Figura 5.32 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de acetileno a partir da PR. Sendo:

Nas Figuras 5.33 e 5.34 nota-se os resultados da simulação feita para o hidrato de monóxido de carbono, que foi considerado um hidrato do tipo sl. Observou-se que a predição da PC-SAFT foi melhor que a realizada pela PR, sendo o ajuste quadrático o melhor deles.

Figura 5.33 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de monóxido de carbono a partir da PC-SAFT.

Sendo: $\diamond$ Muhammadi (2005) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático

Figura 5.34 - Curvas de equilíbrio para o hidrato de monóxido de carbono a partir da PR. Sendo:

$\diamond$ Muhammadi (2005) - - - Ajuste Linear - - - - Ajuste Quadrático

6. Conclusões

No presente trabalho foi possível estudar diversos sistemas envolvidos no processo de formação de hidratos de gás. O trabalho foi dividido em duas frentes: o desenvolvimento da modelagem principal, que envolveu o estudo da formação dos hidratos de gás baseando-se na modelagem desenvolvida por van der Waals e Platteeuw, e a modelagem auxiliar (ou secundária), que envolve o estudo do equilíbrio líquido-vapor baseando-se no uso das EOS.

A modelagem desenvolveu-se com base em algumas modificações nos algoritmos de equilíbrio propostos por Parrish e Prausnitz (1972) e Klauda e Sandler (2000), sua execução foi realizada no FORTRAN 95, os algoritmos propostos foram validados partindo-se de sistemas simples a sistemas mais complexos. Em especial, o algoritmo para a PC-SAFT foi validado para diversos sistemas, os resultados podem ser vistos no Apêndice A.

Tendo-se consolidado o algoritmo proposto, após testá-lo com diversos sistemas, foram feitas diversas análises para alguns sistemas de hidratos. Inicialmente, avaliou-se o hidrato de metano e comparou-se a modelagem da fase fluida baseando-se nas equações de estado PC-SAFT, PR e o uso do modelo de Klauda e Sandler (2000), que forneceu os melhores resultados. Observou-se que a PR não é recomendada para o hidrato de metano, já a PC-SAFT foi capaz de representar parte dos conjuntos experimentais satisfatoriamente. Tais resultados foram obtidos levando-se em conta a adição das cascas ao potencial celular.

Observou-se que as equações usadas falhavam na estimativa do volume da fase aquosa. Para tanto, comparou-se o volume previsto pela PC-SAFT e PR frente ao predito pelo modelo de Klauda e Sandler (2000). Constatou-se que a pressão e temperatura interferem no volume predito de forma que este se afasta do valor experimental conforme aumenta-se a pressão e a temperatura do sistema em estudo. Além disso, avaliou-se o efeito da pressão e temperatura sobre o fator de Poynting e fugacidade, que também corroboram para as conclusões supracitadas.

Outra abordagem adotada foi a proposição de duas equações ajustáveis, uma linear e outra quadrática. Os parâmetros destas equações foram obtidos a partir de dados de equilíbrio usando-se a PC-SAFT e a PR. De modo geral, a PC-SAFT

forneceu melhores resultados que a PR. Utilizou-se ainda do software CSMGem para alguns compostos, cuja modelagem foi satisfatória em comparação as equações aqui propostas, com exceção daquela realizada para o hidrato de sulfeto de hidrogênio.

Por fim, para estudos posteriores sugere-se que este banco de dados seja ampliado a fim de aumentar a aplicabilidade desta pesquisa. Bem como, analisar a eficiência de outras possíveis EOS para fase fluida, por exemplo outras equações da família SAFT e a equação GERG-Water.

7. Sugestões de Estudo

- Estudar novos compostos através da mesma metodologia, ou seja, ampliar o banco de dados, o que permite aumentar a aplicabilidade deste trabalho.
- Avaliar outras EOS, para modelar a fase fluida, como por exemplo: outras equações da família SAFT ou a equação GERG-Water.

Referências Bibliográficas

ABOLALA, M.; KARAMODDIN, M.; VARAMINIAN, F. Fluid Phase Equilibria Thermodynamic modeling of phase equilibrium for gas hydrate in single and mixed refrigerants by using sPC-SAFT equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 370, p. 69–74, 2014.

AMEZQUITA, N.; GABRIEL, O. **Interfacial properties and phase equilibria for mixtures relevant in the oil and gas industry**.[s.l.] Technischen Universitat Berlin, 2014.

ANDERSON, F. E. MUTUAL SOLUBILITIES AND VAPOR PRESSURES FOR BINARY AND TERNARY AQUEOUS SYSTEMS CONTAINING BENZENE, TOLUENE, m-XYLENE, THIOPHENE AND PYRIDINE IN THE REGION 100-200°C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 32, n. 32, p. 63–76, 1986.

AVLONITIS, D.; VAROTSIS, N. Modelling gas hydrate thermodynamic behaviour: theoretical basis and computational methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 123, n. 123, p. 107–130, 1996.

BABAKHANI, S.M.; BOUILLOT, B.; DOUZET, S. J.; HO-VAN, S.; HERRI, J.M. A new approach of studying mixed gas hydrates involving propane at non-equilibrium conditions and final state: An experimental study and modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 179, p. 150-160, 2018.

BALLARD, L.; SLOAN JR, E. D. The next generation of hydrate prediction IV: A comparison of available hydrate prediction programs. **Fluid Phase Equilibria**, v. 216, p. 257–270, 2004

BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation theory and equation of state for fluids II.A successful theory of liquids. **J. Chem. Phys.**, p. 4714-21, 1967.

CAO, Z.; TESTER, J. W.; SPARKS, K.; TROUT, B. L. Molecular Computations Using Robust Hydrocarbon-Water Potentials for Predicting Gas Hydrate Phase Equilibria. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 105, p. 10950-10960, 2001.

Center for Hydrate Research. CHR at CSM – Software. Disponível em: <<http://hydrates.mines.edu/CHR/Software.html>>. Acesso em: 26 Dez. 2017.

CHAPMAN, W. G.; JACKSON, G.; GUBBINS, K. E. Phase equilibria of associating fluids. **Molecular Physics**.v.65, p. 1057-1079, 1988.

CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. PureFluids. **Ber.Bunsen-Ges.** v. 81, p. 1048-1052, 1977.

CHERIC. Disponível em: <<https://www.cheric.org/>>. Acesso em: Jan. 2016.

CLARKE, M. A.; 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**, v. 211, n. 211, p. 51–60, 2003.

DELAVAR, H.; HAGHTALAB, A. Prediction of hydrate formation conditions using GE-EOS and UNIQUAC models for pure and mixed-gas systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 369, p. 1–12, 2014.

DELAVAR, H.; HAGHTALAB, A. Fluid Phase Equilibria Thermodynamic modeling of gas hydrate formation conditions in the presence of organic inhibitors , salts and their mixtures using UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 394, p. 101–117, 2015.

DIAMANTONIS, N. I. et al. Chemical Engineering Research and Design Thermodynamic and transport property models for carbon capture and sequestration (CCS) processes with emphasis on CO₂ transport. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 10, p. 1793–1806, 2013.

EL, M. J. et al. Chemical Engineering Research and Design Thermodynamic and transport property models for carbon capture and sequestration (CCS) processes with emphasis on CO₂ transport. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 10, p. 1793–1806, 2013.

GHAVERPOUR, M.; GHAVERPOUR, N.; CHITSAZAN, M.; NAJIBI, S.H. Experimental study of natural gas hydrates and a novel use of neural network to predict hydrate formation conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 264–273, 2013.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. **Vapor-liquid equilibrium data collection**. DECHEMA, 1996.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT : An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. p. 1244–1260, 2001.

GUDMUNDSSON, J. S.; PARLAKTUNA, M.; KHOKHAR, A. A. Storing natural gas as frozen hydrates. **SPE Production & Facilities**. p. 69–73, 1994

HAN, S. J.; LIN, H. M.; CHAO, K. C. Vapor-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. **Chemical Engineering Science**. v. 43, p. 2327–2367, 1988.

HENDRIKS, E.; MEIJER, H. **Chapter 11 : An Introduction to Modeling of Gas Hydrates**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 2004. v. 19.

HERSLUND, et P. J. al. Fluid Phase Equilibria Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to model the fluid phase behaviour of binary mixtures of water and tetrahydrofuran. **Fluid Phase Equilibria**, v. 356, n. 356, p. 209–222, 2013.

HOLDER, G. D.; CORBH, G.; PAPADOPOULOS, K. D. Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 19, n. 2, p. 282–286, 1980.

HOLDER, G.D.; ZETTS, S.P.; PRADAHAN, N. Phase behavior in systems containing clathrate hydrates: a review. **Reviews in Chemical Engineering**, v.5, p. 1–70, 1988.

HUANG S.H.; RADOSZ, Equation of State, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. M. **Ind. Eng. Chem. Res.** 29, 2284–2294 (1990).

- KANG, K. C. et al. Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions. **Desalination**, n. October, p. 84–90, 2014.
- KLAUDA, J. B.; SANDLER, S. I. A Fugacity Model for Gas Hydrate Phase Equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 3377–3386, 2000.
- KLEINER, M.; GROSS, J. An equation of state contribution for polar components: polarizable dipoles. **AIChE**, 52(5):1951–1961, 2006.
- KLEINER, M.; TUMAKAKA, F.; SADOWSKI, G. Molecular Thermodynamics of Complex Systems. In: XIAOHUA LU, Y. H. (Ed.). **Structure and Bonding**. [s.l.]Springer, 2008. p. 76–104.
- KOH, C. A.; SUM, A. K.; SLOAN, E. D. State of the art: Natural gas hydrates as a natural resource. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 8, p. 132–138, 2012.
- KOH, C. A. et al. Fundamentals and Applications of Gas Hydrates. **Chem. Biomol. Eng.**, p. 237–259, 2011.
- KVENVOLDEN, K. A.; GINSBURG, G. D.; SOLOVIEV, V. A. Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates. **Geo-Marine Letters**, v. 13, p. 32–40, 1993.
- LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Determining gas hydrate kinetic inhibitor effectiveness using emulsions. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 180–184, 2009.
- LEE, S.-Y.; D. HOLDER, G. Methane hydrates potential as a future energy source. **Fuel Processing Technology - FUEL PROCESS TECHNOL**, v. 71, p. 181–186, 2001.
- LEGGETT, J.K. The nature of greenhouse threat. In: Global Warming – The Greenpeace Report. Oxford Report Press, Oxford, p. 14–43, 1990.
- MACLAREN, N. **Why (and Why Not) to Use Fortran**. Disponível em: <http://www.fortran.bcs.org/2012/nm_talk.pdf>. Acesso em: 5 maio 2015.
- MAKOGON, Y. F.. **Hydrates of Natural Gas**. 1974.
- MAKOGON, Y. F. Natural gas hydrates – A promising source of energy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 49–59, 2010.
- NAKAMURA, T. et al. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane — structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis -1, 2-dimethylcyclohexane. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 269–273, 2003.
- NG, Heng-Joo., ROBINSON, D. B. The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water Systems. **Ind. Eng. Chem. Fundamen**, v.14, p.293–298, 1976.
- NIST Standard Reference Data. NIST Standard Database 156. Disponível em: <<http://www.nist.gov/srd/nist156.cfm>>. Acesso em: Set. 2015

- OGAWA, T. et al. Development of a novel hydrate-based refrigeration system : A preliminary overview. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, p. 2157–2167, 2006.
- OYAMA, A. A Review of the Methane Hydrate Program in Japan. 2017.
- OHN, V.; PAPADOPOULOS, K.; HOLDER, G. D. A. A Generalized Model for Prediction Equilibrium Conditions for Gas Hydrate. **AIChE Journal**, v. 31, p. 252–259, 1985.
- PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.**, v. 11, p. 26–35, 1972.
- PENG, D.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Ind. Eng. Chem.**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- PRIVAT, R.; GANI, R.; JAUBERT, J. N. Are safe results obtained when the PC-SAFT equation of state is applied to ordinary pure chemicals? **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, n. 1, p. 76–92, 2010.
- SANDLER, S. I. Equilibrium and Stability in One-Component Systems. In: **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. 4. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc, 2006. p. 305–306.
- SENOL, I. Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions. **AIChE Journal**. v. 5, n. 11, p. 926–934, 2011.
- SHAHNAZAR, S.; HASAN, N. Fluid Phase Equilibria Gas hydrate formation condition : Review on experimental and modeling approaches. **Fluid Phase Equilibria**, v. 379, p. 72–85, 2014.
- SLOAN, D. E.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, 3rd ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis Group, LLC, 2008.
- SUM, A. K. WORKSHOP GAS HYDRATE IN FLOW ASSURANCE, 1., 2015, Curitiba. Paraná: UTFPR, 2015. Hydrate in Flow Assurance.
- SUN, C.-Y.; CHEN, G.-J. Modelling the hydrate formation condition for sour gas and mixtures. **Chemical Engineering Science - CHEM ENG SCI**, v. 60, p. 4879–4885, 2005.
- SUN, Z. et al. Effect of surfactants and liquid hydrocarbons on gas hydrate formation rate and storage capacity. **International Journal of Energy Research**. v. 756, n. October 2002, p. 747–756, 2003.
- TIHIC, A. **Group Contribution sPC-SAFT Equation of State**. 2008. 254f. Tese – Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark. 2008
- XU, C. G. et al. CO₂ (carbon dioxide) separation from CO₂ e H₂ (hydrogen) gas mixtures by gas hydrates in TBAB (tetra-n-butyl ammonium bromide) solution and Raman spectroscopic analysis. **Energy**, v. 59, p. 719–725, 2013.

WOLBACH, J. P.; SANDLER, S. I. Using Molecular Orbital Calculations To Describe the Phase Behavior of Cross-associating Mixtures. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 5885, n. 97, p. 2917–2928, 1998.

ZHANG, Y. et al. Accurate prediction of clathrate hydrate phase equilibria below 300 K from a simple model. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 51, p. 45–53, 2006.

ZHITAO CAO. Modeling of gas hydrates from first principles. 2005.

APÊNDICE A – Substâncias não-associativas

Substancias puras não-associativas

Inicialmente, avaliou-se a PC-SAFT EOS para substâncias puras não-associativas, obtendo-se assim, a curva de saturação para substâncias puras. Utilizando-se do algoritmo presente na Figura 4.1 e com auxílio do FORTRAN 95 foi possível obter a Figura A.1, A.2 e A.3, que ilustram a pressão de vapor do metano, n-hexano e nitrogênio, respectivamente. Os dados experimentais são oriundos do CHERIC.

Figura A.1 - Pressão de vapor do metano obtida pela *PC-SAFT EOS*. Dados oriundos do CHERIC. O DMA é inferior a 0,40 %. As linhas tracejadas representam a simulação da PC-SAFT, os círculos são os dados experimentais.

Figura A.2 - Pressão de vapor do n-hexano obtida pela *PC-SAFT EOS*. Dados oriundos do CHERIC. O DMA é inferior a 3,80 %. As linhas tracejadas representam a simulação da PC-SAFT, os círculos são os dados experimentais.

Figura A.3 - Pressão de vapor do nitrogênio obtida pela PC-SAFT EOS. Dados oriundos do CHERIC. O DMA é inferior a 0,33 %. As linhas tracejadas representam a simulação da PC-SAFT, os círculos são os dados experimentais.

Para a Figura A.1, observou-se um desvio médio absoluto (DMA) inferior a 0,40 % para a simulação do metano. Na simulação presente na Figura A.2 observou-se um DMA inferior a 3,80 % para o n-hexano. Por fim, na Figura A.3, tem-se a simulação da pressão de vapor do nitrogênio cujo DMA foi de 0,33 %. Estes resultados confirmam a qualidade do algoritmo empregado que se encontra na Figura 4.1.

Misturas não-associativas

Utilizando-se dos dados do DECHEMA foi possível estudar o comportamento das misturas binária n-Hexano/n-Heptano, Metano/n-Butano e Metano/n-Decano. Para tanto, utilizou-se o algoritmo da Figura 4.3 e a programação em FORTRAN 95 para se obter os resultados aqui fornecidos.

Foram estudadas duas temperaturas distintas para o binário n-Hexano/n-Heptano, 303,15 K e 323,15 K. Para a primeira temperatura, foi obtido um DMA de 4,68 %, ao passo que, para 323,15 K, o DMA foi de 2,81 %. Os resultados obtidos por meio da simulação encontram-se na Figura A.4, onde é possível notar as duas regiões de ELV para as temperaturas estudadas. Ademais, considerou-se que o parâmetro

de interação binária k_{ij} , para este sistema, era nulo, o que é razoável, tendo em vista a semelhança destas duas moléculas. A precisão requerida pelo termo $\left|1 - \frac{f_i^{liq}}{f_i^{vap}}\right|$, no primeiro *loop* do algoritmo presente na Figura A.4, foi de $1,0 \times 10^{-7}$.

Figura A.4 - Diagrama P-x-y para mistura n-hexano/n-heptano a 303,15 K e 323,15 K, obtido pela *PC-SAFT EOS*. Dados oriundos do DECHEMA. Sendo o losango referente ao ponto de bolha e o triângulo referente ao ponto de orvalho, ambos a 303,15 K. O quadrado se refere ao ponto de bolha e círculo refere-se ao ponto de orvalho, ambos a 323,15 K. A linha tracejada refere-se a simulação de bolha, e o tracejado com ponto a simulação das condições de orvalho, ambos a 323,15 K. A linha tracejada mais fina trata-se da simulação nas condições de orvalho, e a linha com dois pontos refere-se a condição de bolha, ambas a 303,15 K.

Além disso, o erro relativo máximo para este caso foi de $\approx 5,5\%$. Ou seja, pode-se afirmar que esta simulação está bem coerente, o que pode ser corroborado pelo baixo valor de DMA ($2,81\%$ a 323,15 K).

Os resultados para a mistura metano/n-butano podem ser observados na Figura A.5. Similarmente ao realizado para a mistura n-hexano/n-heptano, utilizou-se o algoritmo presente na Figura 4.3 para misturas. A simulação foi realizada para uma mistura a 277,6 K.

A mistura metano/n-butano é uma mistura crítica. Do ponto de vista da simulação, não há nenhuma alteração significativa no algoritmo até aqui empregado. Um aspecto importante a notar é que, para esta mistura, utilizou-se o parâmetro de

interação binária k_{ij} , sugerido no trabalho de Gross e Sadowski (2001), ou seja, $k_{ij}=0,022$. Para esta simulação, foi obtido um DMA (%) de 2,65 %. Assim como feito para a mistura n-hexano/n-heptano, a precisão requerida pelo termo $\left|1 - \frac{f_i^{liq}}{f_i^{vap}}\right|$, no primeiro *loop* do algoritmo presente na Figura 4.3, foi de $1,0 \times 10^{-7}$. Além destes fatos, observou-se um aumento no número de iterações necessárias para a convergência dos dois *loops* presentes na Figura 4.3.

Figura A.5 - Diagrama P-x-y para mistura metano /n-butano a 277,6 K, obtido pela PC-SAFT EOS. Dados oriundos do DECHEMA. Os círculos são pontos de orvalho experimentais, os quadrados pontos de bolha experimentais e as linhas tracejada é a simulação do ponto de bolha, e a linha interrompida por um ponto trata-se da simulação do ponto de orvalho.

A Figura A.6 apresenta os resultados para a mistura metano/n-decano, que se trata de outra mistura crítica. Esta mistura encontra-se em pressão elevada. O valor máximo experimental foi de aproximadamente 276 bar. Esse resultado foi obtido usando o algoritmo da Figura 4.3. É notável que este sistema não fornece bons resultados para a curva de bolha. O valor do DMA (%) para este sistema foi de 52,83 %, o que demonstra a má predição da simulação para este tipo de sistema. Além disso, usou-se valor de $k_{ij}=0,056$, porém, este não forneceu bons resultados. Esta simulação demonstra onde a equação falha, embora o algoritmo seja estável e convirja para valores de pressão distantes do experimental. Para corrigir essa situação

deve-se buscar o valor correto do parâmetro de interação binária. Isto não foi realizado por não ser o objetivo deste trabalho.

Figura A.6 - Diagrama P-x-y para mistura metano /n-decano a 277.6 K, obtido pela *PC-SAFT EOS*. Dados provenientes do DECHEMA. Os círculos são pontos de orvalho experimentais, os quadrados pontos de bolha experimentais e as linhas tracejada é a simulação do ponto de bolha, e a linha interrompida por um ponto trata-se da simulação do ponto de orvalho.

O que tem sido avaliado em todas estas análises é a eficiência do algoritmo proposto presente nas Figuras 4.1 e 4.3. Sabe-se por meio dos trabalhos de Gross e Sadowski (2000) que a PC-SAFT fornece bons resultados para todos estes sistemas aqui estudados. Portanto, não é necessário corrigir os resultados para o sistema metano/n-decano, já que esta mistura não foi estudada no contexto dos hidratos de gás.

APÊNDICE B - Substâncias associativas

Substâncias puras

A partir dos dados do CHERIC foi possível obter as curvas de pressão de vapor para o metanol e etanol, presentes nas Figuras B.1 e B.2. Estes resultados foram obtidos usando-se o algoritmo da Figura 4.3 com a inserção do termo associativo às equações. Os compostos alcoólicos foram considerados como tendo dois sítios de associação (modelo 2B). De forma que, para a estimativa da pressão de vapor do metanol foi obtido um DMA de 6,90 % e para o etanol foi obtido um DMA de 6,68 %.

Figura B.1 - Pressão de vapor do metanol obtida pela PC-SAFT EOS. Dados provenientes do CHERIC. O DMA é inferior a 6,90 %. Linhas tracejadas equivalem a simulação da PC-SAFT, e os círculos são os valores experimentais.

Figura B.2- Pressão de vapor do etanol obtida pela PC-SAFT EOS. Dados provenientes do CHERIC. O DMA é inferior a 6,68 %. Linhas tracejadas equivalem a simulação da PC-SAFT, e os círculos são os valores experimentais.

Misturas associativas

○ *Propano/ Etanol*

Figura B.3 - Mistura Propano(1)/Etanol(2) a 325 K. Dados provenientes do DECHEMA. Considerou-se $k_{ij}=0$. Os círculos são dados experimentais para a curva de orvalho, os losangos equivalem a dados experimentais da curva de bolha. A linha tracejada é a simulação de bolha, já a outra curva é a de orvalho, ambas foram obtidas via PC-SAFT.

Para a mistura propano/etanol, que consiste em um composto não-associativo (propano) e um associativo (etanol), foram gerados resultados usando-se o algoritmo presente na Figura 4.3 e dados experimentais do DECHEMA a 325 K. Ao observar a Figura B.3, pode-se notar que o comportamento da mistura está representado de forma correta. Para tanto, o etanol foi considerado com dois sítios de associação (esquema 2B). Além disso, o parâmetro de interação binária k_{ij} foi considerado nulo. O DMA dessa simulação foi de 8,27 %.

○ *Etanol/n-propanol*

Figura B.4 - Mistura Etanol⁽¹⁾/n-propanol⁽²⁾ a 313,15 K. Dados provenientes do DECHEMA. Considerou-se $k_{ij}=0$. Os círculos são dados experimentais para a curva de orvalho, os losangos equivalem a dados experimentais da curva de bolha. A linha tracejada é a simulação de bolha, já a outra curva é a de orvalho, ambas foram obtidas via PC-SAFT.

Para a mistura etanol/n-propanol, que consiste de dois compostos associativos, foi simulada a partir de dados do DECHEMA a 313,15 K. Para tanto, foi usado o algoritmo presente na Figura 4.3. Observando a Figura B.4, nota-se que o comportamento da simulação está adequado, mas existe um pequeno *offset*. Para corrigir isto, deve-se usar um parâmetro de interação binária mais adequado. O valor de k_{ij} utilizado foi nulo. O DMA dessa simulação foi de 5,77 %.

○ *Hexano/ Etanol*

Para a mistura hexano (composto não-associativo) e etanol (composto associativo), tem-se um azeótropo. Para a simulação utilizou-se o algoritmo da Figura 4.3 e dados provenientes do DECHEMA. Na Figura B.5 observa-se os resultados da

simulação, onde tem-se um *offset*, mas, apesar disso, o comportamento do gráfico está adequado. O parâmetro de interação binária, k_{ij} , foi considerado nulo. Assim, para melhorar o desempenho da simulação basta corrigir o valor do termo k_{ij} utilizado. Usando-se 0 para o mesmo, foi obtido um DMA de 13,23 %.

Figura B.5 - Mistura Hexano⁽¹⁾/etanol⁽²⁾ a 293,15 K. Dados provenientes do DECHEMA. Considerou-se $k_{ij}=0$. Os círculos são dados experimentais para a curva de orvalho, os losangos equivalem a dados experimentais da curva de bolha. A linha tracejada é a simulação de bolha, já a outra curva é a de orvalho, ambas foram obtidas via PC-SAFT.

Água pura

A molécula de água foi estudada de forma particular, pois ela é fundamental no estudo do equilíbrio de hidratos de gás. É por meio da estimativa da fugacidade da água presente nos estados sólido, líquido e gasoso que é possível estimar a pressão de dissociação dos hidratos. Foram avaliados dois esquemas possíveis 2B e 4C. Os resultados podem ser observados nos gráficos presentes na Figura B.6, que foram gerados a partir do algoritmo presente na Figura 4.1. O DMA foi de 3,48 % e 6,22 % para o esquema 2B e 4C, respectivamente. Ou seja, o modelo 2B forneceu melhores

resultados, outra motivação para usá-lo está no menor esforço computacional que este exige. Sendo assim, o esquema 2B foi escolhido para a molécula de água.

Figura B.6 - Pressão de vapor para a água obtida via PC-SAFT usando-se o esquema 2B e 4C. Dados do CHERIC.

Misturas envolvendo a molécula de água

○ *Metano/ Água (Esquema 2B)*

A Figura B.7 foi obtida por meio do algoritmo presente na Figura 4.3. Para tanto utilizou-se de dados de Frost et al. (2013). O esquema usado para a água foi o 2B. O parâmetro de interação binária, k_{ij} , foi avaliado e foram estudados diversos valores (mas apenas os melhores resultados encontram-se representados na Figura B.7 e na Tabela B.1). O melhor valor foi de k_{ij} igual a -0,015 (com um DMA de 7,59 %), os demais valores podem ser visualizados na Tabela B.1.

Figura B.7 - Pressão de Bolha para mistura $\text{CH}_4^{(1)}/\text{H}_2\text{O}^{(2)}$ a 298.31 K. Dados experimentais de Frost et al. (2013). A curva de menores pontos representa $k_{ij}=-0,020$; a curva traço ponto $k_{ij}=-0,015$; a curva contínua $k_{ij}=-0,010$ e os círculos são os pontos experimentais. As curvas foram obtidas via PC-SAFT.

Tabela B.1 - DMA da mistura $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ para diversos k_{ij} (metano/água – 2B)

k_{ij}	DMA (%)
-0,015	7,59
-0,010	8,52
-0,020	12,21

○ *Mistura $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Esquema 2B e 4C)*

Partindo-se dos dados experimentais de Briones et al. (1987) para a mistura $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, avaliou-se os esquemas 2B e 4C, bem como os melhores valores para o parâmetro de interação binária, k_{ij} . Os resultados se encontram na Figura B.8 e B.9 e Tabela B.2, tais resultados foram obtidos a partir do algoritmo da Figura 4.3.

Figura B.8 - Pressão de bolha da mistura $\text{CO}_2^{(1)}/\text{H}_2\text{O}^{(2)}$, usando esquema 2B, a 323,15 K. Dados provenientes de Briones et al. (1987). A curva de menores pontos representa $k_{ij}=0,00250$; a curva traço ponto $k_{ij}=0,00375$, a curva contínua $k_{ij}=0,00500$ e os círculos são os pontos experimentais. As curvas foram obtidas via PC-SAFT.

Usando-se o esquema 2B, o melhor resultado foi obtido para o k_{ij} de 0,00375, com um DMA de 5,88 %. Os demais valores podem ser observados na Tabela B.2. Para o esquema 4C o melhor resultado foi para $k_{ij}=0,026$, cujo DMA foi de 6,82 %. Novamente, pode-se notar na Tabela B.2 que o esquema 2B tem fornecido melhores resultados.

Tabela B.2 - DMA para diversos k_{ij} ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$)

2B		4C	
k_{ij}	DMA / %	k_{ij}	DMA / %
0,00500	11,21	0,030	26,25
0,00375	5,88	0,026	6,82
0,00250	9,65	0,025	9,66

Figura B.9 - Pressão de bolha da mistura $\text{CO}_2^{(1)}/\text{H}_2\text{O}^{(2)}$ usando esquema 4C a 323.15 K. Dados provenientes de Briones et al. (1987). A curva de menores pontos representa $k_{ij}=0,025$; a curva traço ponto $k_{ij}=0,026$; a curva contínua $k_{ij}=0,030$ e os círculos são os pontos experimentais. As curvas foram obtidas via PC-SAFT.

Dessa forma, verificou-se que os algoritmos presentes nas Figuras 4.1 e 4.2 forneceram bons resultados para os diversos sistemas até aqui estudados. Para algumas das misturas os resultados possuíam um *offset*, mas isso pode ser corrigido encontrando-se o melhor valor do parâmetro de interação binária, k_{ij} , como foi realizado para a mistura $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$.

APÊNDICE C - Tabelas com parâmetros

Tabela C.1 - Fração de moléculas não ligadas ao sítio A (X^A) para diferentes tipos de ligações. Com base em Huang e Radosz (1990)

tipo	Δ (aproximação)	X^A (aproximação)	X^A
1	$\Delta^{AA} \neq 0$		$\frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta}$
2A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} \neq 0$	$X^A = X^B$	$\frac{-1 + (1 + 8\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$
2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B$	$\frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta}$
3A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$	$\frac{-1 + (1 + 12\rho\Delta)^{1/2}}{6\rho\Delta}$
3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	$X^A = X^B$ $X^C = 2X^A - 1$	$\frac{-(1 - \rho\Delta) + ((1 + \rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$
4A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$ $\Delta^{CC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$ $= X^D$	$\frac{-1 + (1 + 16\rho\Delta)^{1/2}}{8\rho\Delta}$
4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD}$ $= 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$ $X^D = 3X^A - 2$	$\frac{-(1 - 2\rho\Delta) + ((1 + 2\rho\Delta)^2 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{6\rho\Delta}$
4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C$ $= X^D$	$\frac{-1 + (1 + 8\rho\Delta)^{1/2}}{4\rho\Delta}$

Tabela C.2 - Parâmetros para solubilidade em água para Equação 4.5 de acordo com Perry (1984).

Composto	A	B	C	D
Metano	-338,217	13282,1	51,9144	-0,0425831
Etano	-250,812	12695,6	34,7413	0
Acetileno	-156,51	8160,2	21,403	0
Propano*	-102,044	144,345	39,4740	0
Nitrogênio	-181,587	8632,13	24,7981	0
Monóxido de Carbono	-171,764	8296,9	23,3376	0
Dióxido de Carbono	-159,854	8741,68	21,6694	-1,1026E-3
Dióxido de Enxofre*	-25,2629	45,7552	5,6855	0
Sulfeto de hidrogênio	-24,912	3477	0.3993	0,0157
Oxigênio	-171,2542	8391,24	23,24323	0
Xenônio	-74,7398	105,210	27,4664	0

*Nesses casos deve-se dividir a temperatura por 100 K.

Tabela C.3 - Parâmetros para PC-SAFT de alguns dos compostos estudados (Tihic, 2008)

Componente	m_i	σ_i (Å)	ϵ_i/k (K)	κ^{AiBi}	ϵ^{AiBi}/K
Metano	1,0000	3,7039	150,03	0	0
Etano	1,6069	3,5206	191,42	0	0
Acetileno	2,4870	2,7578	156,17	0	0
Propano	2,0020	3,6184	208,11	0	0
Hexano	3,0576	3,7983	236,77	0	0
Nitrogênio	1,2053	3,3130	90,96	0	0
Monóxido de Carbono	1,3097	3,2507	92,15	0	0
Dióxido de Carbono	2,0729	2,7852	169,21	0	0
Dióxido de Enxofre	2,8611	2,6826	205,35	0	0
Sulfeto de hidrogênio	1,6941	3,0214	226,79	0	0
Oxigênio	1,1217	3,2098	114,96	0	0
Xenônio	0,9025	4,0892	239,69	0	0
Metanol	1,5255	3,2300	188,90	0,035176	2899,5
Etanol	2,3827	3,1771	198,24	0,032384	2653,4
Água (2B)	1,0656	3,0007	366,51	0,034868	2500,7
Água (4C)*	2,1945	2,229	141,66	0,2039	1804,17

*Diamontanis et al. (2011)

Tabela C.4 -Parâmetros para PR de alguns dos compostos estudados (Tihic, 2008)

Componente	T _C / K	P _C /bar	ω
Metano	190,4	46,0	0,001
Etano	305,4	48,8	0,099
Acetileno	308,3	61,4	0,190
Propano	369,8	42,5	0,153
Hexano	507,5	30,1	0,299
Nitrogênio	126,2	33,9	0,039
Monóxido de Carbono	132,9	35,0	0,066
Dióxido de Carbono	304,1	73,8	0,239
Dióxido de Enxofre	430,8	78,8	0,256
Sulfeto de hidrogênio	373,2	89,4	0,081
Oxigênio	154,6	50,4	0,025
Xenônio	289,7	58,4	0,008
Metanol	512,6	80,9	0,556
Etanol	513,9	61,4	0,644
Água	647,3	221,2	0,344

APÊNDICE D – Código-fonte do programa

Aqui busca-se a pressão de equilíbrio para o hidrato de propano usando o ajuste linear e a PC-SAFT EOS:

```

1  !=====!
2  !
3  !     ESCOLA POLITECNICA DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO
4  !     DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA
5  !     GRUPO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS
6  !     PREDICAO DO EQUILIBRIO DO HIDRATO DE PROPANO
7  !
8  !=====!
9
10 !Programa que busca a pressao de equilibrio do hidrato de propano
11 !Contem: C3H8(1)e Water (2) ELV.
12 ! Vanderlei S. Rocha (Janeiro 2018)
13 !
14 !
15 !-----!
16 ! Este modulo contem os programas auxiliares (aqui se
17 ! encontra a modelagem secundaria)
18 !-----!
19
20 module Tools
21 contains
22
23
24 !-----!
25 ! subrotina que estima a fracao molar das moleculas nao
26 ! ligadas ao sitio A
27 !-----!
28
29 subroutine Xi(x1,x2,rho,Delta11,Delta12,Delta21,Delta22,XA1,XA2,XB1,XB2)
30 !Usa a Eliminacao de Gass com escalonamento e pivoteamento
31 !declaracao de variaveis
32 implicit none
33
34 double precision rho,x1,x2,Delta11,Delta12,Delta21,Delta22
35 double precision erro,tol,XA1,XA2,XB1,XB2,erro1,erro2,erro3,erro4
36 integer, parameter :: n=4
37 double precision a(n,n), b(n), x(n)!, t,k,y
38 integer i,j
39
40 tol=1d-5 !tolerancia
41
42 XA1= 0.1d0 !estimativa inicial
43 XA2= 0.1d0 !estimativa inicial
44 XB1= 0.1d0 !estimativa inicial
45 XB2= 0.1d0 !estimativa inicial
46
47 !Funcao Objetivo
48 erro1=XA1+XA1*rho*(x1*XB1*Delta11+x2*XB2*Delta12)-1
49 erro2=XA2+XA2*rho*(x1*XB1*Delta21+x2*XB2*Delta22)-1
50 erro3=XB1+XB1*rho*(x1*XA1*Delta11+x2*XA2*Delta12)-1
51 erro4=XB2+XB2*rho*(x1*XA1*Delta21+x2*XA2*Delta22)-1
52

```

```

53 erro=1d0 !valor maximo de todos os erros
54 i=1 !contador
55
56 do while (erro > tol) !loop que encontra os valores de Xa,Xb,Xc e Xd
57 !que satisfazem a funcao objetivo

58 b(1)= -erro1
59 b(2)= -erro2
60 b(3)= -erro3
61 b(4)= -erro4
62
63 !Matriz Jacobiana
64 a(1,1)= 1+rho*(x1*XB1*Delta11+x2*XB2*Delta12)
65 a(1,2)= 0.d0
66 a(1,3)= XA1*rho*x1*Delta11
67 a(1,4)= XA1*rho*x2*Delta12
68
69 a(2,1)= 0.d0
70 a(2,2)= 1+rho*(x1*XB1*Delta21+x2*XB2*Delta22)
71 a(2,3)= XA2*rho*x1*Delta21
72 a(2,4)= XA2*rho*x2*Delta22
73
74 a(3,1)= XB1*rho*x1*Delta11
75 a(3,2)= XB1*rho*x2*Delta12
76 a(3,3)= 1+rho*(x1*XA1*Delta11+x2*XA2*Delta12)
77 a(3,4)= 0.d0
78
79 a(4,1)= XB2*rho*x1*Delta21
80 a(4,2)= XB2*rho*x2*Delta22
81 a(4,3)= 0.d0
82 a(4,4)= 1+rho*(x1*XA1*Delta21+x2*XA2*Delta22)
83
84 call gauss_2(a,b,x,n) !chama o metodo de Gauss
85
86 XA1=x(1)+XA1 !valor corrigido
87 XA2=x(2)+XA2 !valor corrigido
88 XB1=x(3)+XB1 !valor corrigido
89 XB2=x(4)+XB2 !valor corrigido
90
91 !Correcao dos novos valores. Necessario se sitio for maior que 1
92 !ou negativo.
93 if (XA1>1) then
94 XA1=XA1/2
95 end if
96 if (XA2>1) then
97 XA2=XA2/2
98 end if
99 if (XB1>1) then
100 XB1=XB1/2
101 end if
102 if (XB2>1) then
103 XB2=XB2/2
104 end if
105 if (XA1<0) then
106 XA1=(XA1+1)/2
107 end if
108 if (XA2<0) then
109 XA2=(XA2+1)/2
110 end if
111 if (XB1<0) then
112 XB1=(XB1+1)/2
113 end if
114 if (XB2<0) then

```

```

115 XB2=(XB2+1)/2
116 end if
117
118 erro1=XA1+XA1*rho*(x1*XB1*Delta11+x2*XB2*Delta12)-1
119 erro2=XA2+XA2*rho*(x1*XB1*Delta21+x2*XB2*Delta22)-1
120 erro3=XB1+XB1*rho*(x1*XA1*Delta11+x2*XA2*Delta12)-1
121 erro4=XB2+XB2*rho*(x1*XA1*Delta21+x2*XA2*Delta22)-1

122 !valor maximo dos erros
123 erro=max(abs(erro1),abs(erro2),abs(erro3),abs(erro4))
124
125 end do
126
127 end subroutine Xi
128
129 !-----!
130 ! Esta subrotina soluciona o sistema linear de equacoes do tipo A*x=b      !
131 ! Usa o metodo de eliminacao de Gauss (com escalonamento e pivoteamento)!
132 !-----!
133
134
135 subroutine gauss_2(a,b,x,n)
136
137 !Autor: Alex G. (November 2009)
138
139 ! input ...
140 ! a(n,n) - array of coefficients for matrix A
141 ! b(n)   - array of the right hand coefficients b
142 ! n      - number of equations (size of matrix A)
143 ! output ...
144 ! x(n)   - solutions
145 ! coments ...
146 ! the original arrays a(n,n) and b(n) will be destroyed
147 ! during the calculation
148 !-----!
149
150 implicit none
151 integer n
152 double precision a(n,n), b(n), x(n)
153 double precision s(n)
154 double precision c, pivot, store
155 integer i, j, k, l
156
157 ! step 1: begin forward elimination
158 do k=1, n-1
159
160 ! step 2: "scaling"
161 ! s(i) will have the largest element from row i
162 do i=k,n
163 ! loop over rows
164 s(i) = 0.0
165 do j=k,n
166 ! loop over elements of row i
167 s(i) = max(s(i),abs(a(i,j)))
168 end do
169 end do
170
171 ! step 3: "pivoting 1"
172 ! find a row with the largest pivoting element
173 pivot = abs(a(k,k)/s(k))
174 l = k
175 do j=k+1,n
176 if(abs(a(j,k)/s(j)) > pivot) then
177 pivot = abs(a(j,k)/s(j))
178 l = j
179 end if

```

```

178 end do
179
180 ! Check if the system has a singular matrix
181 if(pivot == 0.0) then
182   write(*,*) ' The matrix is singular '
183   return
184 end if
185
186 ! step 4: "pivoting 2" interchange rows k and l (if needed)
187 if (l /= k) then
188   do j=k,n
189     store = a(k,j)
190     a(k,j) = a(l,j)
191     a(l,j) = store
192   end do
193   store = b(k)
194   b(k) = b(l)
195   b(l) = store
196 end if
197
198 ! step 5: the elimination (after scaling and pivoting)
199 do i=k+1,n
200   c=a(i,k)/a(k,k)
201   a(i,k) = 0.0
202   b(i)=b(i)- c*b(k)
203   do j=k+1,n
204     a(i,j) = a(i,j)-c*a(k,j)
205   end do
206 end do
207 end do
208
209 ! step 6: back substitution
210 x(n) = b(n)/a(n,n)
211 do i=n-1,1,-1
212   c=0.0
213   do j=i+1,n
214     c= c + a(i,j)*x(j)
215   end do
216   x(i) = (b(i)- c)/a(i,i)
217 end do
218
219 end subroutine gauss_2
220 !-----!
221 ! Subrotina que encontra "eta" que retorna a Psis para a mistura. !
222 ! "a" e "b" sao as estimativas iniciais de eta. !
223 ! Esta subrotina usa o metodo da Bisseccao. !
224 !-----!
225
226 subroutine bisec(x1,x2,T,Psis,a,b,c)
227
228
229 implicit none
230 double precision a,b,c,Psis,x1,x2,T,y1,Pcalc1,Pcalc2,Pcalc3,Zvapa,Zvapb
231 double precision f1vapa,f1vapb
232 double precision f2vapa,f2vapb,t1,t2,t3,Zvapc,f1vapc,f2vapc,error
233 integer i
234
235 call fug(T,x1,x2,a,Pcalc1,Zvapa,f1vapa,f2vapa)
236 call fug(T,x1,x2,b,Pcalc2,Zvapb,f1vapb,f2vapb)
237
238 t1=Pcalc1-Psis
239 t2=Pcalc2-Psis
240

```

```

241 if (t1*t2>0) then
242   !print*, 'Wrong interval choice of initial guess'
243 else
244   c = (a + b)/2
245   !print*, 'c', c
246
247   call fug(T,x1,x2,c,Pcalc3,Zvapc,f1vapc,f2vapc)
248   t3=Pcalc3-Psis
249   error = abs(t3)
250   i=0
251   do while (error > 1.d-7)
252     if (t1*t3<0 ) then
253       b = c
254     else
255       a = c
256   end if
257   c = (a + b)/2
258
259   call fug(T,x1,x2,c,Pcalc3,Zvapc,f1vapc,f2vapc)
260   t3=Pcalc3-Psis
261   error = abs(t3)
262   i=i+1
263   !print*, i
264   end do
265 end if
266 !print*, 'c', c
267
268 end subroutine bisec
269
270 !-----!
271 ! Esta e a principal subrotina da PC-SAFT.      !
272 ! nela estao contidos as principais equacoes de acordo      !
273 ! com Gross e Sadowski (2000).      !
274 ! INPUTS: Temperatura, T em [K]; composicao molar, x1 e x2;      !
275 !   fracao de empacotamento, eta; Pressao do sistema, P em [atm];      !
276 !   OUTPUTS: Fator de compressibilidade, Z;      !
277 ! e fugacidades do componente 1 (f1) e 2 (f2), em [atm].      !
278 !-----!
279
280
281 subroutine fug(T,x1,x2,eta,Pcalc,Z,f1,f2)
282
283 !Subrotina que retorna a fugacidade da fase em analise.
284 !(tanto fase vapor como fase liquida)
285
286 double precision T,tol,m1,m2,sigma1,sigma2,epsilon1,epsilon2,k12,mbarra
287 double precision sigma12,epsilon12kb,d1,d2,m2_epsilon2_sigma3,a00,a01
288 double precision kb,eta,pi,x1,x2,y1,y2,er,m2_epsilon_sigma3,,a02,a03,a04
289 double precision a11,a12,a13,a14,a15,a16,a20,a21,a22,a23,a24,a25,a26,b00
290 double precision b01,b02,b03,b04,b05,b06,b10,b11,b12,b13,b14,b15,b16,a05
291 double precision b20,b21,b22,b23,b24,b25,b26,a0,a1,a2,a3,a4,a5,a6,b0,b1
292 double precision b2,b3,b4,b5,b6,rhocalc,csi0,csi1,csi2,csi3,d12,d11,d22
293 double precision a06,a10,rhodghsdrho22,soma,Zhc,C1,Q,C2,deta1deta
294 double precision g11hs,g12hs,g22hs,Zhs,rhodghsdrho11,rhodghsdrho12
295 double precision b2new1,b3new1,b4new1,b5new1,b6new1
296 double precision l1,ahs,ahc,adisp,ares,csi0new1,csi1new1,csi2new1,Zdisp
297 double precision csi3new1,dahsdx1,dadispx1,daresdx1,,deta12deta,l2
298 double precision dghs12dx1,dghs11dx1,dghs22dx1,m2_epsilon2_sigma3new1
299 double precision m2_epsilon_sigma3new1,l1new1,l2new1,b0new1,b1new1
300 double precision C1new1,a0new1,a1new1,a2new1,a3new1,a4new1,a5new1,a6new1
301
302 double precision csi0new2,csi1new2,csi2new2,csi3new2,dahsdx2,dghs12dx2
303 double precision dghs11dx2,dghs22dx12dx2,l1new2,l2new2,dadispx2,f2

```

```

304 double precision m2_epsilon2_sigma3new2,m2_epsilon_sigma3new2,C1new2
305 double precision a0new2,a1new2,a2new2,a3new2,a4new2,a5new2,a6new2,b0new2
306 double precision b1new2,b2new2,b3new2,b4new2,b5new2,b6new2,daresdx2
307
308 double precision Z,Pcalc,mires1kbT,mires2kbT,lnphi1,phi1,f1,lnphi2,phi2
309
310 !termos associativos
311 double precision kappaA1B1,kappaA2B2,epsilonA1B1k,epsilonA2B2k,Delta22
312 double precision epsilonA1B2k,kappaA1B2,Delta11,Delta12,Delta21,M1ass
313 double precision Xa1,Xa2,Xb1,Xb2,Zassoc,aassoc,daassocdx1,daassocdx2
314 double precision soma2,soma3,soma4,soma5,soma6,soma7,soma8,somadax1
315 double precision M2ass,somadax2,somadlnax1,somadlnax2
316 integer:: i
317
318 !constantes
319 kb= 8.314d0/6d+23 !Boltzmann constant (kb=R/Nav) == [J/K]
320 pi=4*atan(1.d0) !pi
321
322 !PC-SAFT parameters
323 m1=2.0020d0 !(for C3H8)
324 sigma1=3.6184d0 !(for C3H8)
325 epsilon1=208.11d0 !(for C3H8)
326 kappaA1B1=0 !(for C3H8)
327 epsilonA1B1k=0 !(for C3H8)
328
329 m2=1.0656d0 !(for water)
330 sigma2=3.0007d0 !(for water)
331 epsilon2=366.51d0 !(for water)
332 kappaA2B2=0.034868d0 !(for water)
333 epsilonA2B2k=2500.7d0 !(for water)
334
335 M1ass=1d0 !(number of o sites of component i)
336 M2ass=1d0
337
338 !Binary interaction parameter kij
339
340 k12=0.240d0 !(According to Danilo's paper)
341
342 mbarra= x1*m1+x2*m2
343 sigma12= (sigma1+sigma2)/2
344 epsilon12kb= sqrt(epsilon1*epsilon2)*(1-k12)
345
346 !Temperature-dependent segment diameter
347 d1=sigma1*(1-0.12d0*exp(-3d0*epsilon1/T))
348 d2=sigma2*(1-0.12d0*exp(-3d0*epsilon2/T))
349
350 epsilonA1B2k= (epsilonA1B1k+epsilonA2B2k)/2
351 kappaA1B2= sqrt(kappaA1B1*kappaA2B2)
352 kappaA1B2= kappaA1B2*(sqrt(sigma1*sigma2)*2/(sigma1+sigma2))**3
353
354 er=1 !erro inicial
355 i=0 !contador
356
357 m2_epsilon_sigma3
      x1**2*m1**2*(epsilon1/T)*sigma1**3+2*x1*x2*m1*m2*(epsilon12kb/T)*sigma12**3
358 m2_epsilon_sigma3= m2_epsilon_sigma3+x2**2*m2**2*(epsilon2/T)*sigma2**3
359
360 m2_epsilon2_sigma3 = x1**2*m1**2*(epsilon1/T)**2*sigma1**3
361 m2_epsilon2_sigma3= m2_epsilon2_sigma3+ 2*x1*x2*m1*m2*(epsilon12kb/T)**2*sigma12**3
362 m2_epsilon2_sigma3= m2_epsilon2_sigma3+x2**2*m2**2*(epsilon2/T)**2*sigma2**3
363
364
365 !Coefficients ai and bi

```

```

366 a00=0.9105631445
367 a01=0.6361281449
368 a02=2.6861347891
369 a03=-26.547362491
370 a04=97.7592087840
371 a05=-159.59154087
372 a06=91.2977740840
373 a10=-0.3084016918
374 a11=0.1860531159
375 a12=-2.5030047259
376 a13=21.4197936290
377 a14=-65.25588533
378 a15=83.3186804810
379 a16=-33.74692293
380 a20=-0.0906148351
381 a21=0.4527842806
382 a22=0.5962700728
383 a23=-1.7241829131
384 a24=-4.1302112531
385 a25=13.776631870
386 a26=-8.6728470368
387 b00=0.7240946941
388 b01=2.2382791861
389 b02=-4.0025849485
390 b03=-21.003576815
391 b04=26.855641363
392 b05=206.55133841
393 b06=-355.60235612
394 b10=-0.5755498075
395 b11=0.6995095521
396 b12=3.8925673390
397 b13=-17.215471648
398 b14=192.67226447
399 b15=-161.82646165
400 b16=-165.20769346
401 b20=0.0976883116
402 b21=-0.2557574982
403 b22=-9.1558561530
404 b23=20.642075974
405 b24=-38.804430052
406 b25=93.626774077
407 b26=-29.666905585
408
409 a0=a00+(mbarra-1)/mbarra*a10+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a20
410 a1=a01+(mbarra-1)/mbarra*a11+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a21
411 a2=a02+(mbarra-1)/mbarra*a12+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a22
412 a3=a03+(mbarra-1)/mbarra*a13+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a23
413 a4=a04+(mbarra-1)/mbarra*a14+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a24
414 a5=a05+(mbarra-1)/mbarra*a15+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a25
415 a6=a06+(mbarra-1)/mbarra*a16+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*a26
416
417 b0=b00+(mbarra-1)/mbarra*b10+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b20
418 b1=b01+(mbarra-1)/mbarra*b11+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b21
419 b2=b02+(mbarra-1)/mbarra*b12+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b22
420 b3=b03+(mbarra-1)/mbarra*b13+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b23
421 b4=b04+(mbarra-1)/mbarra*b14+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b24
422 b5=b05+(mbarra-1)/mbarra*b15+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b25
423 b6=b06+(mbarra-1)/mbarra*b16+(mbarra-1)/mbarra*(mbarra-2)/mbarra*b26
424
425 !numero total da densidade de moleculas calculado
426 rhocalc= 6/pi*eta*(x1*m1*d1**3+x2*m2*d2**3)**(-1)
427

```

```

428 csi0= pi/6*rhocalc*(x1*m1+x2*m2)
429 csi1= pi/6*rhocalc*(x1*m1*d1+x2*m2*d2)
430 csi2= pi/6*rhocalc*(x1*m1*d1**2+x2*m2*d2**2)
431 csi3= eta
432
433 !Radial distribution function gijhs of the hard-sphere fluid
434 d12=d1*d2/(d1+d2)
435 d11=d1*d1/(d1+d1)
436 d22=d2*d2/(d2+d2)
437 g11hs=1/(1-csi3)+d11**3*csi2/(1-csi3)**2+d11**2**2*csi2**2/(1-csi3)**3
438 g12hs=1/(1-csi3)+d12**3*csi2/(1-csi3)**2+d12**2**2*csi2**2/(1-csi3)**3
439 g22hs=1/(1-csi3)+d22**3*csi2/(1-csi3)**2+d22**2**2*csi2**2/(1-csi3)**3
440
441 !Residual Contribution on the Hard-sphere fluid
442 Zhs=csi3/(1-csi3)+3*csi1*csi2/csi0/(1-csi3)**2
443 Zhs=Zhs+(3*csi2**3-csi3*csi2**3)/csi0/(1-csi3)**3
444
445
446 rhodghsdrho12=csi3/(1-csi3)**2+d12*(3*csi2/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3/(1-csi3)**3)
447 rhodghsdrho12=rhodghsdrho12+d12**2*(4*csi2**2/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3/(1-csi3)**4)
448 rhodghsdrho11=csi3/(1-csi3)**2+d11*(3*csi2/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3/(1-csi3)**3)
449 rhodghsdrho11=rhodghsdrho11+d11**2*(4*csi2**2/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3/(1-csi3)**4)
450 rhodghsdrho22=csi3/(1-csi3)**2+d22*(3*csi2/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3/(1-csi3)**3)
451 rhodghsdrho22=rhodghsdrho22+d22**2*(4*csi2**2/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3/(1-csi3)**4)
452
453 soma= x1*(m1-1)/g11hs*rhodghsdrho11+x2*(m2-1)/g22hs*rhodghsdrho22
454
455 Zhc=mbarra*Zhs-soma
456
457 C1=(1+mbarra*(8*eta-2*eta**2)/(1-eta)**4+(1-mbarra)*(20*eta-27*eta**2+12*eta**3-2*eta**4)/((1-eta)*(2-eta))**2)**(-1)
458
459
460 !Coefficient C2
461 Q=mbarra*(-4*eta**2+20*eta+8)/(1-eta)**5+(1-mbarra)*(2*eta**3+12*eta**2-48*eta+40)/((1-eta)*(2-eta))**3
462 C2=-C1**2*Q
463
464 ! !Dispersion contribution zdisp
465
466 deta1deta=a0+a1**2*eta+a2**3*eta**2+a3**4*eta**3+a4**5*eta**4+a5**6*eta**5+a6**7*eta**6
467 deta2deta=b0+b1**2*eta+b2**3*eta**2+b3**4*eta**3+b4**5*eta**4+b5**6*eta**5+b6**7*eta**6
468
469 l2=b0+b1*eta+b2*eta**2+b3*eta**3+b4*eta**4+b5*eta**5+b6*eta**6
470
471 Zdisp= -2*pi*rhocalc*deta1deta*m2_epsilon_sigma3
472 Zdisp= Zdisp -pi*rhocalc*mbarra*(C1*deta2deta+C2*eta*l2)*m2_epsilon2_sigma3
473
474
475 !Associating parameters and properties estimation
476 !*****!
477 !Fraction of molecules not bonded at site Ai
478 !Estimativa da fracao molar de moleculas i nao ligadas ao sitio A
479
480 Delta11= ((d1+d1)/2)**3*g11hs*kappaA1B1*(exp(epsilonA1B1k/T)-1)
481 Delta12= ((d1+d2)/2)**3*g12hs*kappaA1B2*(exp(epsilonA1B2k/T)-1)
482 Delta21= ((d1+d2)/2)**3*g12hs*kappaA1B2*(exp(epsilonA1B2k/T)-1)
483 Delta22= ((d2+d2)/2)**3*g22hs*kappaA2B2*(exp(epsilonA2B2k/T)-1)
484
485
486 !*****!
487 !Chama subrotina que estima Xi
488 call Xi(x1,x2,rhocalc,Delta11,Delta12,Delta21,Delta22,Xa1,Xa2,Xb1,Xb2)

```



```

489
490 soma= x1*Xa1*(x1*Xb1*Delta11*(1+rhodghsdrho11/g11hs))
491 soma= soma+x1*Xb1*(x1*Xb1*Delta11*(1+rhodghsdrho11/g11hs))
492 soma= soma+x1*Xa1*(x2*Xb2*Delta12*(1+rhodghsdrho12/g12hs))
493 soma= soma+x1*Xb1*(x2*Xb2*Delta12*(1+rhodghsdrho12/g12hs))
494 soma= soma+x2*Xa2*(x1*Xb1*Delta21*(1+rhodghsdrho12/g12hs))
495 soma= soma+x2*Xb2*(x1*Xb1*Delta21*(1+rhodghsdrho12/g12hs))
496 soma= soma+x2*Xa2*(x2*Xb2*Delta22*(1+rhodghsdrho22/g22hs))
497 soma= soma+x2*Xb2*(x2*Xb2*Delta22*(1+rhodghsdrho22/g22hs))
498
499 Zassoc= -rhocalc*soma/2
500
501
502 !-----!
503 ! Estimation of compressibility factor and Estimated Pressure(Pcalc)!
504 !-----!
505
506 Z=1+Zhcz+Zdisp+Zassoc
507 Pcalc=Z*kb*T*rhocalc*(1e30)/1e5 !bar
508
509 l1=a0+a1*eta+a2*eta**2+a3*eta**3+a4*eta**4+a5*eta**5+a6*eta**6
510
511 !-----!
512 ! Estimation of fugacity coefficient !
513 !-----!
514
515 !Hard-chain reference contribution
516 ahs=1/csi0*(3*csi1*csi2/(1-csi3)+csi2**3/(csi3*(1-csi3)**2)+(csi2**3/csi3**2-csi0)*log(1-csi3))
517 ahc=mbarra*ahs-(x1*(m1-1)*log(g11hs)+x2*(m2-1)*log(g22hs))
518
519 !Dispersion contribution
520 adisp= -2*pi*rhocalc*l1*m2_epsilon_sigma3-pi*rhocalc*mbarra*C1*l2*m2_epsilon2_sigma3
521
522 !Association contribution
523
524 aassoc=x1*(log(Xa1)-Xa1/2+M1ass/2)
525 aassoc= aassoc+x1*(log(Xb1)-Xb1/2+M1ass/2)
526 aassoc= aassoc+x2*(log(Xa2)-Xa2/2+M2ass/2)
527 aassoc= aassoc+x2*(log(Xb2)-Xb2/2+M2ass/2)
528
529 ares=ahc+adisp+aassoc
530
531 !-----!
532 ! Estimation of daresdx1 and daresdx2 !
533 !-----!
534 !For substance 1 (propane)
535
536 !"Newcsis"
537 csi0new1=pi/6*rhocalc*m1
538 csi1new1=pi/6*rhocalc*m1*d1
539 csi2new1=pi/6*rhocalc*m1*d1**2
540 csi3new1=pi/6*rhocalc*m1*d1**3
541
542 !Hard-Chain Reference Contribution
543
544 soma=3*(csi1new1*csi2+csi1*csi2new1)/(1-csi3)+3*csi1*csi2*csi3new1/(1-
    csi3)**2+3*csi2**2*csi2new1/(csi3*(1-csi3)**2)
545 soma=soma+csi2**3*csi3new1*(3*csi3-1)/csi3**2/(1-csi3)**3
546 soma=soma+((3*csi2**2*csi2new1*csi3-2*csi2**3*csi3new1)/csi3**3-csi0new1)*log(1-csi3)
547 soma=soma+(csi0-csi2**3/csi3**2)*csi3new1/(1-csi3)
548
549 dahsdx1=-csi0new1/csi0*ahs+1/csi0*soma
550

```

```

551 dghs12dx1=csi3new1/(1-csi3)**2+d12*(3*csi2new1/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3new1/(1-csi3)**3)
552 dghs12dx1=dghs12dx1+d12**2*(4*csi2*csi2new1/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3new1/(1-csi3)**4)
553 dghs11dx1=csi3new1/(1-csi3)**2+d11*(3*csi2new1/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3new1/(1-csi3)**3)
554 dghs11dx1=dghs11dx1+d11**2*(4*csi2*csi2new1/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3new1/(1-csi3)**4)
555 dghs22dx1=csi3new1/(1-csi3)**2+d22*(3*csi2new1/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3new1/(1-csi3)**3)
556 dghs22dx1=dghs22dx1+d22**2*(4*csi2*csi2new1/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3new1/(1-csi3)**4)
557
558 dahcdx1=m1*ahs+mbarra*dahsdx1-(x1*(m1-1)/g11hs*dghs11dx1+x2*(m2-1)/g22hs*dghs22dx1)-(m1-
1)*log(g11hs)
559
560 !Dispersion Contribution
561
562 m2_epsilon2_sigma3new1=2*m1*(x1*m1*(epsilon1/T)**2*sigma1**3+x2*m2*(epsilon12kb/T)**2*sigma
12**3)
563 m2_epsilon_sigma3new1=2*m1*(x1*m1*(epsilon1/T)*sigma1**3+x2*m2*(epsilon12kb/T)*sigma12**3)
564
565 C1new1=C2*csi3new1-C1**2*(m1*(8*eta-2*eta**2)/(1-eta)**4-m1*(20*eta-27*eta**2+12*eta**3-
2*eta**4)/((1-eta)*(2-eta)**2))
566
567 a0new1= m1/mbarra**2*a10+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a20
568 a1new1= m1/mbarra**2*a11+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a21
569 a2new1= m1/mbarra**2*a12+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a22
570 a3new1= m1/mbarra**2*a13+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a23
571 a4new1= m1/mbarra**2*a14+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a24
572 a5new1= m1/mbarra**2*a15+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a25
573 a6new1= m1/mbarra**2*a16+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a26
574 b0new1= m1/mbarra**2*b10+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b20
575 b1new1= m1/mbarra**2*b11+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b21
576 b2new1= m1/mbarra**2*b12+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b22
577 b3new1= m1/mbarra**2*b13+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b23
578 b4new1= m1/mbarra**2*b14+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b24
579 b5new1= m1/mbarra**2*b15+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b25
580 b6new1= m1/mbarra**2*b16+m1/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b26
581
582 l1new1=
a0new1+a1*csi3new1+a1new1*eta+a2**2*csi3new1*eta+a2new1*eta**2+a3**3*csi3new1*eta**2
583 l1new1=l1new1+a3new1*eta**3+a4**4*csi3new1*eta**3+a4new1*eta**4+a5**5*csi3new1*eta**4
584 l1new1=l1new1+a5new1*eta**5+a6**6*csi3new1*eta**5+a6new1*eta**6
585 l2new1=
b0new1+b1*csi3new1+b1new1*eta+b2**2*csi3new1*eta+b2new1*eta**2+b3**3*csi3new1*eta**2
586 l2new1=l2new1+b3new1*eta**3+b4**4*csi3new1*eta**3+b4new1*eta**4+b5**5*csi3new1*eta**4
587 l2new1=l2new1+b5new1*eta**5+b6**6*csi3new1*eta**5+b6new1*eta**6
588 dadispdx1=-2*pi*rhocalc*(l1new1*m2_epsilon_sigma3+l1*m2_epsilon_sigma3new1)
589 dadispdx1=dadispdx1-
pi*rhocalc*((m1*C1*I2+mbarra*C1new1*I2+mbarra*C1*I2new1)*m2_epsilon2_sigma3+mbarra*C1*I2*m
2_epsilon2_sigma3new1)
590
591 !Estimativa do termo associativo!
592 somalndax1=log(Xa1)+log(Xb1)
593 somadax1= x1*Xa1*(x1*Xb1*Delta11*(dghs11dx1/g11hs)) !g11
594 somadax1= somadax1+x1*Xb1*(x1*Xb1*Delta11*(dghs11dx1/g11hs)) !g11
595 somadax1= somadax1+x1*Xa1*(x2*Xb2*Delta12*(dghs12dx1/g12hs)) !g12
596 somadax1= somadax1+x1*Xb1*(x2*Xb2*Delta12*(dghs12dx1/g12hs)) !g12
597 somadax1= somadax1+x2*Xa2*(x1*Xb1*Delta21*(dghs12dx1/g12hs)) !g21
598 somadax1= somadax1+x2*Xb2*(x1*Xb1*Delta21*(dghs12dx1/g12hs)) !g21
599 somadax1= somadax1+x2*Xa2*(x2*Xb2*Delta22*(dghs22dx1/g22hs)) !g22
600 somadax1= somadax1+x2*Xb2*(x2*Xb2*Delta22*(dghs22dx1/g22hs)) !g22
601 daassocdx1= somalndax1-rhocalc*somadax1/2
602
603 daresdx1=dahcdx1+dadispdx1+daassocdx1
604
605 !-----
606

```

```

607 !For substance 2 (water)
608 !"Newcsis"
609
610 csi0new2=pi/6*rhocalc*m2
611 csi1new2=pi/6*rhocalc*m2*d2
612 csi2new2=pi/6*rhocalc*m2*d2**2
613 csi3new2=pi/6*rhocalc*m2*d2**3
614
615 !Hard-Chain Reference Contribution
616
617 soma=3*(csi1new2*csi2+csi1*csi2new2)/(1-csi3)+3*csi1*csi2*csi3new2/(1-
    csi3)**2+3*csi2**2*csi2new2/(csi3*(1-csi3)**2)
618 soma=soma+csi2**3*csi3new2*(3*csi3-1)/csi3**2/(1-csi3)**3
619 soma=soma+((3*csi2**2*csi2new2*csi3-2*csi2**3*csi3new2)/csi3**3-csi0new2)*log(1-csi3)
620 soma=soma+(csi0-csi2**3/csi3**2)*csi3new2/(1-csi3)
621
622 dahsdx2=-csi0new2/csi0*ahs+1/csi0*soma
623 dghs12dx2=csi3new2/(1-csi3)**2+d12*(3*csi2new2/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3new2/(1-csi3)**3)
624 dghs12dx2=dghs12dx2+d12**2*(4*csi2*csi2new2/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3new2/(1-csi3)**4)
625 dghs11dx2=csi3new2/(1-csi3)**2+d11*(3*csi2new2/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3new2/(1-csi3)**3)
626 dghs11dx2=dghs11dx2+d11**2*(4*csi2*csi2new2/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3new2/(1-csi3)**4)
627 dghs22dx2=csi3new2/(1-csi3)**2+d22*(3*csi2new2/(1-csi3)**2+6*csi2*csi3new2/(1-csi3)**3)
628 dghs22dx2=dghs22dx2+d22**2*(4*csi2*csi2new2/(1-csi3)**3+6*csi2**2*csi3new2/(1-csi3)**4)
629
630 dahcdx2=m2*ahs+mbarra*dahsdx2-(x1*(m1-1)/g11hs*dghs11dx2+x2*(m2-1)/g22hs*dghs22dx2)-(m2-
    1)*log(g22hs)
631
632 !Dispersion Contribution
633
634 m2_epsilon2_sigma3new2=2*m2*(x1*m1*(epsilon12kb/T)**2*sigma12**3+x2*m2*(epsilon2/T)**2*sigm
    a2**3)
635 m2_epsilon2_sigma3new2=2*m2*(x1*m1*(epsilon12kb/T)*sigma12**3+x2*m2*(epsilon2/T)*sigma2**3)
636
637 C1new2=C2*csi3new2-C1**2*(m2*(8*eta-2*eta**2)/(1-eta)**4-m2*(20*eta-27*eta**2+12*eta**3-
    2*eta**4)/((1-eta)*(2-eta)**2))
638
639 a0new2= m2/mbarra**2*a10+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a20
640 a1new2= m2/mbarra**2*a11+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a21
641 a2new2= m2/mbarra**2*a12+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a22
642 a3new2= m2/mbarra**2*a13+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a23
643 a4new2= m2/mbarra**2*a14+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a24
644 a5new2= m2/mbarra**2*a15+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a25
645 a6new2= m2/mbarra**2*a16+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*a26
646 b0new2= m2/mbarra**2*b10+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b20
647 b1new2= m2/mbarra**2*b11+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b21
648 b2new2= m2/mbarra**2*b12+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b22
649 b3new2= m2/mbarra**2*b13+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b23
650 b4new2= m2/mbarra**2*b14+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b24
651 b5new2= m2/mbarra**2*b15+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b25
652 b6new2= m2/mbarra**2*b16+m2/mbarra**2*(3-4/mbarra)*b26
653
654 l1new2=
    a0new2+a1*csi3new2+a1new2*eta+a2*2*csi3new2*eta+a2new2*eta**2+a3*3*csi3new2*eta**2
655 l1new2=l1new2+a3new2*eta**3+a4*4*csi3new2*eta**3+a4new2*eta**4+a5*5*csi3new2*eta**4
656 l1new2=l1new2+a5new2*eta**5+a6*6*csi3new2*eta**5+a6new2*eta**6
657 l2new2=
    b0new2+b1*csi3new2+b1new2*eta+b2*2*csi3new2*eta+b2new2*eta**2+b3*3*csi3new2*eta**2
658 l2new2=l2new2+b3new2*eta**3+b4*4*csi3new2*eta**3+b4new2*eta**4+b5*5*csi3new2*eta**4
659 l2new2=l2new2+b5new2*eta**5+b6*6*csi3new2*eta**5+b6new2*eta**6
660
661 dadispdx2=-2*pi*rhocalc*(l1new2*m2_epsilon2_sigma3+l1*m2_epsilon2_sigma3new2)

```

```

662 dadispdx2=dadispdx2-
    pi*rhocalc*((m2*C1*I2+mbarra*C1new2*I2+mbarra*C1*I2new2)*m2_epsilon2_sigma3+mbarra*C1*I2*m
    2_epsilon2_sigma3new2)
663
664 !Contribuicao do termo associativo
665
666 somalndax2=log(Xa2)+log(Xb2)
667
668 somadax2= x1*Xa1*(x1*Xb1*Delta11*(dghs11dx2/g11hs)) !g11
669 somadax2= somadax2+x1*Xb1*(x1*Xb1*Delta11*(dghs11dx2/g11hs)) !g11
670 somadax2= somadax2+x1*Xa1*(x2*Xb2*Delta12*(dghs12dx2/g12hs)) !g12
671 somadax2= somadax2+x1*Xb1*(x2*Xb2*Delta12*(dghs12dx2/g12hs)) !g12
672 somadax2= somadax2+x2*Xa2*(x1*Xb1*Delta21*(dghs12dx2/g12hs)) !g21
673 somadax2= somadax2+x2*Xb2*(x1*Xb1*Delta21*(dghs12dx2/g12hs)) !g21
674 somadax2= somadax2+x2*Xa2*(x2*Xb2*Delta22*(dghs22dx2/g22hs)) !g22
675 somadax2= somadax2+x2*Xb2*(x2*Xb2*Delta22*(dghs22dx2/g22hs)) !g22
676
677 daassocdx2= somalndax2-rhocalc*somadax2/2
678 daresdx2=dahcdx2+dadispdx2+daassocdx2
679
680 !-----!
681 !Fugacity coefficient estimation
682
683 !For substance 1 (propane)
684
685 mires1kbT=ares+(Z-1)+daresdx1-(x1*daresdx1+x2*daresdx2)
686 lnphi1= mires1kbT-log(Z)
687
688 phi1=exp(lnphi1)
689
690 f1=Pcalc*phi1*x1
691
692 !For substance 2 (water)
693 mires2kbT=ares+(Z-1)+daresdx2-(x1*daresdx1+x2*daresdx2)
694 lnphi2= mires2kbT-log(Z)
695 phi2=exp(lnphi2)
696
697 f2=Pcalc*phi2*x2
698
699 end subroutine fug
700
701 !Fim das subrotinas, ou seja fim da modelagem auxiliar.
702 end module Tools
703
704
705 !-----!
706 !   Este e o program principal e contem a modelagem da fase hidrato !
707 !   (este programa utiliza a PC-SAFT e a equacao de ajuste linear   !
708 !   para a fase hidrato).           !
709 !-----!
710
711 program Hydrate
712
713 use Tools !name of the module
714
715 implicit none
716
717 integer, parameter :: n=10
718 double precision , dimension (1:n) :: Paxis,Pchart,yaxis, yaxis2,CP,CPcor,fugdiv
719 double precision Vchart
720 double precision gama,beta,f0,P0,T0,gama0,gama1
721 double precision a0,a1,a2
722 double precision T,Psis,P,f,Z,pi,kb,Pexp,R,RR,V,VLw,fvap,fliq,er1,etavap

```

```

723 double precision xw,A,B,C,D,yw,fwH,Cml,fwsat,f1vap
724 double precision NwaterI,NcavitySI,NcavityLI,DcelSI,DcelLI,CoordnSI,CoordnLI
725 double precision NwaterII,NcavitySII,NcavityLII,DcelSII,DcelLII,CoordnSII,CoordnLII
726 double precision Cmls,CmII,Amls,AmlI,Bmls,BmlI,Pr,Ar,Br,Cr,Tquad
727 double precision Agbeta,Bgbeta,Cgbeta,Dgbeta,VwBetaI,Na,f1,f2,Pest,Pcalc,etaliq,f2liq,x1
728 double precision XX,YY,zed,theta,fwliq,xwexp,Vwl,x2,fpure,f1liq,Vvap,Vliq,Zvap,Zliq
729 double precision alphaV,BetaV,GamaV,CsaoV,V0,Psat,error,tol,alpha,f10h,f10w
730 integer:: i,h
731
732
733 ! C3H8 Hydrate Experimental Data from Muhammadi (2005)
734
735 T=273.4d0
736 P=1.81d0
737
738 T=273.6d0
739 P=1.92d0
740
741 T=273.8d0
742 P= 1.93d0
743
744 T=273.9d0
745 P=2.05d0
746
747 T=275.5d0
748 P=2.91d0
749
750 T=276.9d0
751 P=4.02d0
752 T=273.8d0
753 P= 2.00d0
754
755
756 Pexp=P
757 Psis=P
758
759 !Parametros para estimativa da solubilidade do propano em agua
760 A=-102.044d0
761 B=144.345d0
762 C=39.4740d0
763 D=0
764
765 x1=exp(A+B/T*100+C*log(T/100)+D*T/100)
766 !This is the amount of C3H8(solute) present in the water
767
768 print*, '-----'
769 print*, 'this is X-Propane',x1
770 print*, '-----'
771
772 xw=1-x1!Amount of water content
773 xwexp=xw
774
775 !-----!
776 !   Program Starts Here           !
777 !-----!
778
779 !Constantes
780 pi=4*atan(1.d0)
781 !kb= 8.314d0/6d+23 !Boltzmann constant (kb=R/Nav) == [J/K]
782 kb= 8.314d0/6.022d23 !Boltzmann constant (kb=R/Nav) == [J/K]
783 Na=6.022d23 !Avogrado's number
784 R=8.314 !m3.Pa/k/mol
785

```

```

786
787 !for structure I
788 !Nw=Number of water molecules
789 NwaterI=46d0 !Check if this is should be an integer
790 NcavitySI=2d0
791 NcavityLI=6d0
792 DcelSI=7.95d0
793 DcelLI=8.60d0
794 CoordnSI=20d0
795 CoordnLI=24d0
796
797 Psis=P
798
799 !-----!
800 !  WATER FUGACITY ON HYDRATE PHASE !
801 !-----!
802
803 !parametros da Tabela 5.5 para o Hidrato de Propano
804 gama0=14.22850d0
805 gama1=-5249.50340d0
806
807 !parametros da Tabela 5.5 para o Hidrato de Propano
808 !a2=287882.24470d0
809 !a1=-7342.31860d0
810 !a0=18.03200d0
811
812 !fugacidade estimada a partir da equacao linear
813 fwH=exp(gama1*(1/T)+gama0)
814
815 !fugacidade estimada a partir da equacao quadratica
816 !fwH=exp(a2*(1/T)**2+a1*(1/T)+a0)
817
818 print*, 'this is fwH', fwH
819
820 !-----!
821 !  WATER FUGACITY ON LIQUID PHASE !
822 !-----!
823
824 Psis=P
825 x1=1-xwexp !x1=C3H8
826 x2=1-x1
827
828 !-----!
829 ! for Liquid Phase  !
830 !-----!
831
832 !Valores iniciais para "eta"
833 a=1.d-1 != 0.1 - 1
834 b=7.d-1
835
836 !chama-se a subrotina "bisec" para se estimar o valor de "eta" que fornece a Psis
837 call bisec(x1,x2,T,Psis,a,b,etaliq)
838 print*, 'etaliq', etaliq
839
840 !Sabendo-se de "eta" estima-se a fugacidade da fase liquida (f2liq)
841 call fug(T,x1,x2,etaliq,Pcalc,Z,f1liq,f2liq) !f2liq=water fugacity in the mixture
842
843 print*, 'f2liq,Z,Pcalc for mix', f2liq,Z,Pcalc
844
845
846 fwliq=f2liq
847 print*, '-----'
848 print*, 'fwliq in bar from PC-SAFT', fwliq

```

```

849 print*, '-----'
850
851 f10w=fwliq
852
853 !avaliacao do desvio devido ao valor dado na estimativa inicial para a Psis.
854 error=abs(1-fwliq/fwH)
855
856 i=0 !contador
857 tol=1d-5 !tolerancia
858
859 !loop para convergencia das fugacidades conforme algoritmo da Figura 4.4
860 do while (error > tol)
861
862 !valor corrigido de Psis
863 Psis=Psis*(1-error)**(-1)**alpha
864 print*, 'P i+!(new)', Psis
865 P=Psis
866
867 i=i+1
868 print*, 'i', i
869
870
871 !-----!
872 !  WATER FUGACITY ON HYDRATE PHASE !
873 !-----!
874
875 fwH=exp(gama1*(1/T)+gama0)
876 !fwH=exp(a2*(1/T)**2+a1*(1/T)+a0)
877
878 !-----!
879 !  WATER FUGACITY ON LIQUID PHASE !
880 !-----!
881
882 !water mixture
883 x1=1-xwexp !x1=metano
884 x2=1-x1
885
886 a=1.d-1
887 b=7.d-1
888 call bisec(x1,x2,T,Psis,a,b,etaliq)
889 call fug(T,x1,x2,etaliq,Pcalc,Z,f1liq,f2liq) !f2liq=water fugacity in the mixture
890 fwliq=f2liq
891
892 error=abs(1-fwliq/fwH)
893 print*, 'error', error
894
895 end do
896
897 print*, '*****RESULTS*****'
898 print*, 'Temperature', T
899 print*, 'fugacities difference', abs(fwliq-fwH)
900 print*, 'final fugacities', fwliq, fwH
901 print*, 'error final', error
902 print*, 'Psis, Pexp', Psis, Pexp
903 print*, 'x-C3H8', 1-xwexp
904 print*, 'iteracoes', i
905 print*, 'Desvio', abs((Psis-Pexp)/Pexp*100)
906
907 print*, 'The End- Program Developed by Vanderlei S. Rocha'
908
909 end program Hydrate
910
911

```