



# **SIMULAÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS ORGÂNICOS E SALINOS**

**Luana de Souza Gaspar**

**Monografia em Engenharia Química**

**Orientadores**

**Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.  
Iuri Soter Viana Segtovich, D. Sc.**

**Janeiro de 2020**

# **SIMULAÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS ORGÂNICOS E SALINOS**

*Luana de Souza Gaspar*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D. Sc.

---

Leandro Saraiva Valim, M. Sc.

Orientado por:

---

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.

---

Iuri Soter Viana Segtovich, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2020

Gaspar, Luana S.

Simulação de formação de hidratos de gás natural na presença de inibidores termodinâmicos orgânicos e salinos / Luana de Souza Gaspar. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020.

xi, 49 p.; il.

Monografia - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020. Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Iuri Soter Viana Segtovich.

1. Hidrato. 2. Inibidor Termodinâmico. 3. Equilíbrio de Fases. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Frederico Wanderley Tavares e Iuri Soter Viana

*Somos aquilo que fazemos consistentemente.  
Assim, a excelência não é um ato, mas sim um hábito.*

Aristóteles

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer meus orientadores por todo o apoio que me deram. Sua ajuda foi imprescindível para o desenvolvimento desse projeto.

Agradeço também a minha família por terem sempre me incentivado a utilizar o máximo do meu potencial. Em especial, agradeço minha avó Bernardete por sempre torcer por mim e acreditar no meu sucesso.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **SIMULAÇÃO DE FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL NA PRESENÇA DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS ORGÂNICOS E SALINOS**

Luana de Souza Gaspar

Janeiro, 2020

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares, D. Sc.  
Iuri Soter Viana Segtovich, D. Sc.

Hidratos de gás natural ou clatratos hidratos de gás natural são estruturas sólidas formadas por moléculas de água estabilizadas por ligação de hidrogênio e por moléculas de gás natural como hóspedes das cavidades formadas. Dentre as estruturas possíveis, as principais são SI, SII e SH.

A formação natural desse sólido se tornou de interesse industrial e de pesquisadores por ser capaz de bloquear parcialmente ou totalmente tubulações, como de transporte de gás natural. Esse entupimento compromete a segurança e a viabilidade financeira da operação.

Uma forma de prevenir um incidente desse tipo nas condições de pressão e temperatura da tubulação é utilizando inibidores termodinâmicos, como sais ou cosolventes. Esse tipo de substância interage com moléculas de água, diminuindo a concentração e atividade de moléculas livres, o que dificulta a formação de hidratos. Com isso, seria necessário pressões mais altas e/ou temperaturas mais baixas para ocorrer essa formação.

De modo a conseguir estimar a quantidade necessária de inibidor, é preciso modelar as fases hidrato, líquida e gasosa para poder prever o ponto a partir do qual ocorre a formação de hidrato. Esse trabalho de conclusão de curso foca em comparar abordagens de Jager (2003) e de Pitzer (1991), e as correlações HLS [3] e NRTL [4] como formas de modelar a fase líquida, utilizando o modelo de Van der Waals e Platteeuw (1959) para a fase sólida e a equação de estado de Peng Robinson para a fase gasosa. Todos os cálculos foram realizados por meio de um código desenvolvido em Python e mostram a maior aproximação do método de Jager (2003) aos pontos experimentais.

Palavras Chaves: hidrato, inibidor termodinâmico, equilíbrio de fases.

## ÍNDICE

<b>CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
I.1 OBJETIVO	1
I.2 ESTRUTURA DO TRABALHO	1
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>3</b>
II.1 HIDRATOS	3
II.1.1 Hidrato na prática	5
<b>CAPÍTULO III - MODELAGEM TERMODINÂMICA</b>	<b>9</b>
III.1 TERMODINÂMICA NO EQUILÍBRIO DE FASES	9
III.1.1 Regra das fases	9
III.1.2 Importância do potencial químico no equilíbrio	10
III.1.3 Fugacidade	11
III.1.4 Propriedades em excesso e coeficiente de atividade	12
<b>CAPÍTULO IV - DESENVOLVIMENTO</b>	<b>14</b>
IV.1 SIMPLIFICAÇÕES	14
IV.2 EQUILÍBRIO DE MISTURAS	15
IV.3 CÁLCULO DO POTENCIAL DA ÁGUA	16
IV.3.1 Fase Hidrato	16
IV.3.2 Fase Gasosa	18
IV.3.3 Fase Aquosa	21
IV.4 MÉTODO DE RESOLUÇÃO	28
<b>CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>36</b>
<b>ANEXO I: CÓDIGO UTILIZADO</b>	<b>38</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Célula unitária de cada estrutura [7]	4
Figura 2 – Exemplo de tubulação offshore e sua entrada na região de formação de hidratos dependendo da quantidade de inibidor [6]	6
Figura 3 - Diagrama de fases para formação de hidratos [6]	14
Figura 4 - Previsão de inibição de hidrato com 2% em mol de NaCl e quantidades variáveis de MeOH, usando dados de Jager (2003)	30
Figura 5 - Previsão de inibição de hidrato com 4% em mol de NaCl e quantidades variáveis de MeOH, usando dados de Jager (2003)	31
Figura 6 - Comparação entre métodos NRTL [4] e Jager (2003) para o metanol	32
Figura 7 - Comparação entre métodos de Pitzer (1991) e Jager (2003) para o NaCl	33
Figura 8 - Comparação entre métodos de Hun (2017) e Jager (2003) para o NaCl	34
Figura 9 - Código de cálculo de variação de potencial com ocupação de cavidades	38
Figura 10 - Código com definição de variáveis e cálculo de pressão	39
Figura 11 - Código com cálculo dos parâmetros $a_{ii}$ , $a_{ij}$ , $b_i$ , $b_{mix}$ e $a_{mix}$	40
Figura 12 - Código para cálculo do volume e do coeficiente de fugacidade	41
Figura 13 - Código de cálculo de variação de potencial com a solidificação de água líquida	42
Figura 14 - Código de cálculo da atividade da água por Jager (2003) – Parte 1/3	43
Figura 15 - Código de cálculo da atividade da água por Jager (2003) – Parte 2/3	44
Figura 16 - Código de cálculo da atividade da água por Jager (2003) – Parte 3/3	45
Figura 17 - Código de cálculo da atividade da água por Renon (1969)	46
Figura 18 - Código de cálculo dos vetores de pressão e temperatura para o modelo NRTL [4]	47
Figura 19 - Modificação no código de cálculo dos vetores de pressão e temperatura para o modelo de Jager (2003)	48

Figura 20 - Modificação no código de cálculo dos vetores de pressão e temperatura para o modelo de Pitzer (1991)	48
Figura 21 - Código de chamada de módulos e propriedades do metano	48
Figura 22 - Código de chamada de função de cálculo dos vetores P e T por NRTL [4]	49
Figura 23 - Código de chamada de função de cálculo dos vetores P e T por Jager (2003) e Pitzer (1991)	49
Figura 24 - Código de chamada de função de cálculo dos vetores P e T por Hu (2017)	50
Figura 25 - Código para construção dos eixos vertical e horizontal	50
Figura 26 - Código para importar dados experimentais em arquivo de texto	51
Figura 27 - Código para exibição no gráfico dos pontos experimentais	51
Figura 28 - Código para formatação do gráfico	52

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Fator de proporcionalidade para cada tipo de cavidade [7]	16
Tabela 2 - Parâmetros $A_{i,j}$ e $B_{i,j}$ para cada cavidade [7]	17
Tabela 3 - Propriedades termodinâmicas de formação para estrutura sl [12]	18
Tabela 4 - Parâmetros para a EdE de Peng-Robinson [7]	20
Tabela 5 - Parâmetros dos termos que representam interações de curta distância (parte 1) [1]	23
Tabela 6 - Parâmetros dos termos que representam interações de curta distância (parte 2) [1]	23
Tabela 7 - Parâmetros da constante dielétrica [1]	24
Tabela 8 - Parâmetros de interação entre moléculas e entre molécula e íons [1]	24
Tabela 9 - Parâmetros de interação binário $a_{i,j}$ [15]	25
Tabela 10 - Parâmetros de interação binário $b_{i,j}$ [15]	26
Tabela 11 - Parâmetros de interação binário $c_{i,j}$ [15]	26
Tabela 12 - Parâmetros para a correlação que relaciona atividade da água a fração molar efetiva [3]	28
Tabela 13 - Quantidades de MeOH utilizadas para comparação	32
Tabela 14 - Quantidades de NaCl utilizadas para comparação	33

## NOMENCLATURA

### LETRAS LATINAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$F$	Graus de liberdade
$N$	Número de Componentes
$G$	Energia de Gibbs
$n$	Número de mols
$P$	Pressão
$T$	Temperatura
$R$	Constante universal dos gases
$S$	Entropia
$H$	Entalpia
$f_i$	Fugacidade do componente $i$
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente $i$ em solução
$y_i$	Fração molar na fase gás
$x_i$	Fração molar na fase líquida
$C_{i,j}$	Constante de Langmuir
$C_p$	Capacidade calorífica
$a$	Atividade
$m$	Molalidade
$I$	Força iônica
$X$	Fração molar efetiva
$z_i$	Carga nuclear efetiva do íon
$A_{DH}$	Constante de Dabye-Huckel
$N_A$	Constante de Avogadro
$e$	Carga eletrônica

## LETRAS GREGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$\mu$	Potencial químico
$\phi_i$	Coeficiente de Fugacidade
$\gamma$	Coeficiente de atividade
$\theta_{ij}$	Fração de ocupação das cavidades
$\rho$	Massa específica
$\epsilon$	Constante dielétrica
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\pi$	Fase

## ÍNDICES

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>
$c$	Condição crítica
$w$	Água
$EL$	Estrutura vazia ( <i>empty lattice</i> )
$L$	Líquido
$Aq$	Solução Aquosa
$H$	Hidrato
$E$	Propriedade em excesso
$\alpha, \beta$	Fases
$id$	Solução ideal
$o$	Referência
$mix$	Mistura
$a$	Ânion
$c$	Cátion



## **CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO**

Hidratos são sólidos de estrutura cristalina compostos de uma combinação de água com certas substâncias leves. Eles são principalmente formados em condições de pressões altas e/ou temperaturas baixas. Com isso, são encontrados no fundo de oceanos ou em solos congelados na região do ártico.

Esse sólido pode ser formado a partir de gás natural em tubulações de extração de petróleo offshore, causando bloqueio da produção do óleo. Esse fenômeno, além de comprometer a segurança da operação, acarreta em um custo elevado para a empresa. Por isso, companhias de óleo e gás fazem pesquisas para encontrar formas de prevenir ou retardar sua formação.

### **I.1 OBJETIVO**

O presente trabalho tem o objetivo de criar um programa que consiga construir a linha de equilíbrio que define as condições a partir das quais há a formação de hidratos em um diagrama pressão versus temperatura. Considera-se, como gás hóspede, somente o metano e, como fase líquida, água com diferentes concentrações de inibidores termodinâmicos, como metanol e NaCl.

Neste trabalho, foi feita principalmente a implementação do modelo de Jager (2003) para cálculo da atividade da água e do modelo HLS de Hu et al. (2017) para cálculo da variação da temperatura de formação de hidratos com a adição de sais à água. Além disso, foram adaptados os códigos para outros modelos de cálculo da atividade da água como o NRTL de Renon e Prausnitz (1969) e o proposto por Pitzer (1991). Todos esses modelos foram comparados para verificar qual se aproxima mais dos dados experimentais.

O programa foi criado majoritariamente na linguagem Python por ser uma linguagem mais simples e versátil e a parte do código que descreve o modelo de Pitzer (1991) foi adaptada de uma referência que escolheu a linguagem Fortran.

### **I.2 ESTRUTURA DO TRABALHO**

Esse trabalho é dividido em seis capítulos. O segundo capítulo abordará uma definição do composto hidrato, apresentando suas principais estruturas e aplicações práticas mais relevantes. No Capítulo 3, será feita uma definição das propriedades termodinâmicas necessárias para o equacionamento utilizado no código. Posteriormente, no Capítulo 4, descreve-se a modelagem das fases hidrato, gasosa

e líquida. Após isso, serão mostrados os resultados obtidos com a execução do código no Capítulo 5 e as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são externadas no Capítulo 6. Por fim, serão exibidas as referências utilizadas e o código desenvolvido.

## CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 HIDRATOS

Hidratos são sólidos cristalinos e não estequiométricos compostos por água e substâncias leves (gases). Essa estrutura é composta por diversas cavidades formadas por ligação de hidrogênio entre moléculas de água, que são estabilizadas a partir da presença de moléculas pequenas de determinado gás (hóspede). O tamanho e o tipo da molécula hóspede poderá influenciar a estrutura admitida por esse composto e a temperatura e pressão de estabilidade do mesmo. [6]

Os hidratos de gás natural ou clatratos de gás natural são formados quando água líquida entra em contato com gás natural, a temperaturas baixas e pressões altas. As moléculas mais comuns de se encontrar nas estruturas são metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) e gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ). [6]

As estruturas de hidrato são formadas por repetidas células unitárias compostas por cavidades assimétricas grandes e pequenas. As mais comuns são as estruturas I, II e H. [6]

A estrutura sI é composta de 46 moléculas de água, formando 2 pequenas e 6 grandes cavidades. Essas cavidades são ocupadas normalmente por moléculas de metano, etano,  $\text{CO}_2$  ou ácido sulfídrico como únicos ocupantes. [7][3]

Enquanto isso, a estrutura sII é formada por 136 moléculas de água, formando 16 pequenas e 8 grandes cavidades. Esses sistemas são normalmente ocupados por moléculas pequenas como nitrogênio e hidrogênio, ou moléculas maiores, como propano e i-butano. Já para estruturas sH, o sistema é preenchido por moléculas maiores, como iso-pentano e 2,2-dimetilbutano, em presença de alguma molécula menor como o metano. [6]

Como mostrado na Figura 1, a base dessas estruturas admitidas pelo hidrato é um dodecaedro com faces pentagonais, que representa a cavidade pequena. Para estrutura sI, forma-se um tetradecaedro com 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais ( $5^{12}6^2$ ). Para sII, é um hexadecaedro com 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais ( $5^{12}6^4$ ). Por fim, a estrutura sH forma duas gaiolas: uma de 12 faces

pentagonais e 8 faces hexagonais ( $5^{12}6^8$ ), e outra de 3 faces tetragonais, 6 faces pentagonais e 3 faces hexagonais ( $4^35^66^3$ ). [7]

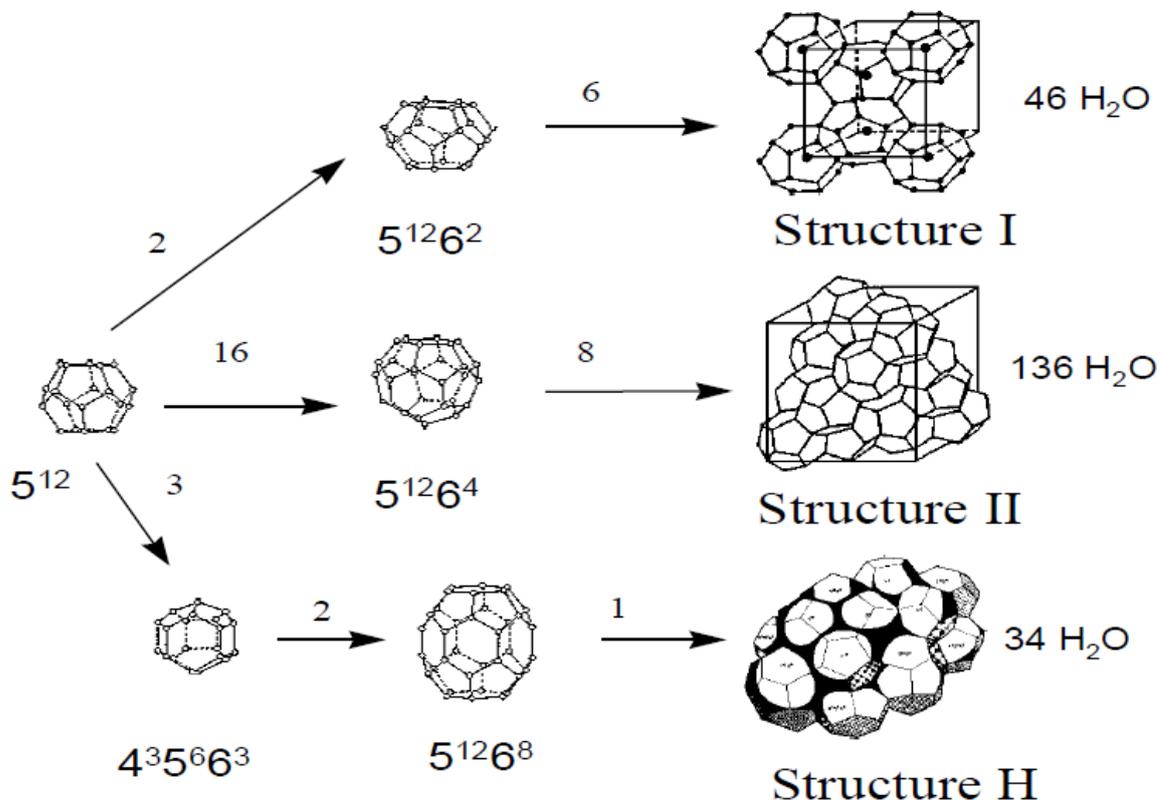


Figura 1 - Célula unitária de cada estrutura [7]

Hidratos foram inicialmente observados em 1811 por Sir Humphrey Davy em um sistema de água e cloro. Após essa descoberta, o foco dos pesquisadores da época era identificar os compostos capazes de formar hidratos, suas composições e propriedades físicas. A quantidade de artigos publicados, contudo, era ínfima, já que o interesse em hidratos era puramente acadêmico. [6]

Em 1934, Hammerschmidt descobriu que hidratos formados naturalmente estavam bloqueando tubulações de transporte de gás natural. Com isso, aumentou-se o interesse em estudar os gases naturais e isso refletiu num aumento grande de artigos publicados. [6]

Dentre os focos dos pesquisadores, esteve a determinação da estrutura dos hidratos e a previsão de suas propriedades termodinâmicas. Para isso, muitos modelos foram formulados. Esse trabalho focará no modelo baseado em termodinâmica estatística proposto originalmente por Van der Waals e Platteeuw (1959) e será descrito no capítulo IV.

### II.1.1 Hidrato na prática

Para que hidratos se formem, é essencial ter moléculas hóspedes, água e determinadas condições de temperatura e pressão. No caso de tubulações de extração de petróleo offshore, é muito provável que tenham pontos na tubulação dependentes da profundidade atingida em que as condições se tornarão ideais para que ocorra a formação de hidratos, como mostrado na Figura 2.

Para prevenir que isso aconteça, busca-se formas de reduzir a água livre ou aumentar a temperatura do sistema, já que retirar as moléculas de gás seria o mesmo que retirar o objetivo da operação e a redução da pressão tornaria a extração economicamente inviável por diminuir a vazão de óleo. Formas possíveis de serem utilizadas para prevenção são o aquecimento do sistema, com isolamento, óleo ou água quente e aquecimento elétrico; e a redução da quantidade de água livre.

Essa redução pode ser feita de forma direta, com o uso de métodos de separação e secagem do gás com trietileno glicol ou peneiras moleculares, ou por métodos indiretos, com o uso de inibidores cujas moléculas poderiam se ligar por meio de ligações de hidrogênio a moléculas de água. O último método reduz a atividade da água por diminuir a quantidade de moléculas de água livres para se conectarem, fazendo com que temperaturas mais baixas e pressões mais altas sejam necessárias para a formação do hidrato. Esse caso é ilustrado na Figura 2 a partir do deslocamento da curva de formação de hidrato com a introdução de quantidades diferentes do inibidor metanol. [6]

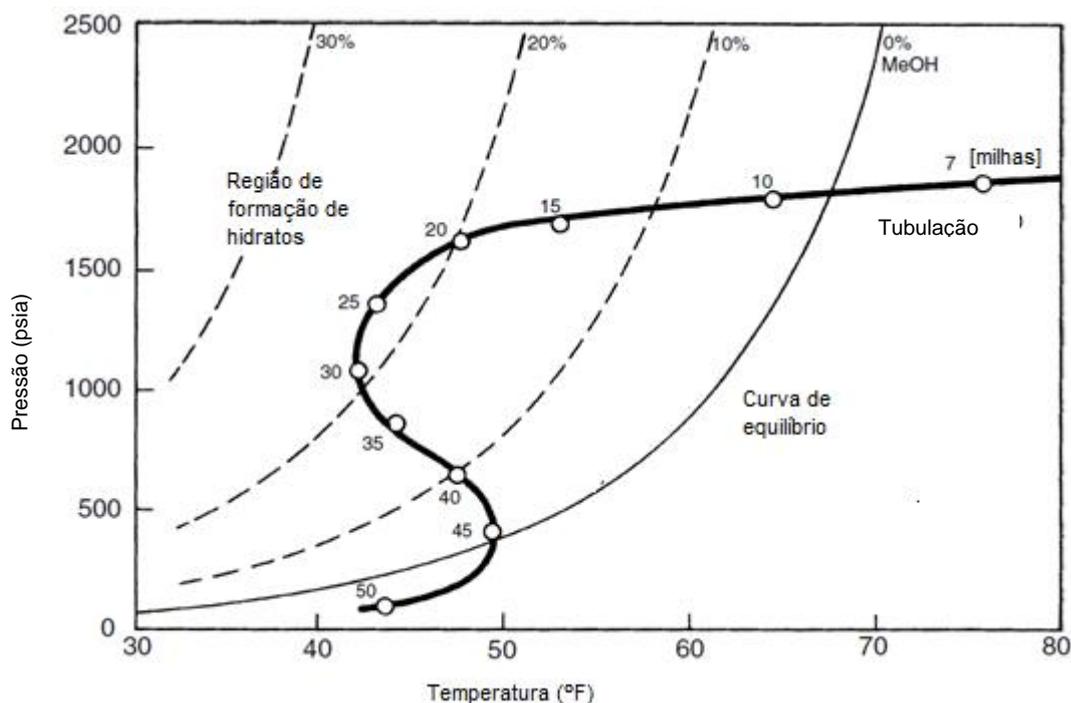


Figura 2 – Exemplo de tubulação offshore e sua entrada na região de formação de hidratos dependendo da quantidade de inibidor [6]

Os principais inibidores podem ter uma abordagem termodinâmica ou uma abordagem cinética. Os primeiros alteram condições termodinâmicas de temperatura e pressão da formação de hidratos e a abordagem cinética se pauta no uso de inibidores cinéticos, que atrasam a formação do hidrato, ou no uso de antiaglomerantes. [6]

Inibidores cinéticos são polímeros de baixo peso molecular que são injetados com um solvente carreador. Essas moléculas se ligam à superfície do hidrato atrasando sua formação ou a evolução do tamanho das partículas por um período maior do que a permanência da água na tubulação. [6]

Os inibidores termodinâmicos movem a linha de equilíbrio em que formam os hidratos para temperaturas mais baixas e pressões mais altas. Com isso, não haverá formação nas condições da tubulação. Os inibidores mais usados são sais inorgânicos, como NaCl, KCl e CaCl<sub>2</sub>; e cosolventes, como metanol e monoetileno glicol (MEG). [3]

A inibição com sais ocorre, pois, devido a forças eletrostáticas, as moléculas de água hidratam os íons provenientes do sal dissolvido em detrimento de fazer ligações de hidrogênio com outras moléculas de água. A desvantagem dessa substância é que, se utilizada em quantidades excessivas, pode precipitar, causar

corrosão na tubulação e se depositar em regiões quentes como de trocadores de calor. [3]

Além da formação natural de hidrato em tubulações de transporte de gás natural, a descoberta de reservas de hidratos fez com que estes fossem considerados como fonte alternativa de energia para o futuro. Foram descobertas reservas de hidratos naturalmente formados, principalmente constituídos de metano, em camadas de sedimentos após o piso do mar e no pergelissolo, solo encontrado na região do ártico. [6]

O metano encapsulado nessas estruturas de hidrato se encontra num estado 164 vezes mais concentrado do que na fase gasosa e a energia necessária para dissociar o hidrato seria menos de 15% do total de energia recuperada. Estima-se que a quantidade de metano nesses hidratos seja maior do que toda a quantidade encontrada em reservatórios de petróleo já conhecidos no mundo. [6]

Para a dissociação desse hidrato, são estudados três principais modelos: despressurização, injeção de inibidores, principalmente metanol, ou injeção de energia térmica, com o objetivo de aquecer o reservatório. Com isso, o metano preso nessa estrutura poderia ser extraído. O modelo de despressurização é o mais barato desses três, já que depende de um menor gasto energético e não depende de outros produtos químicos. [6]

Apesar disso, os hidratos são fonte de outra preocupação na extração de petróleo offshore em grandes profundidades. Se a rota de passagem das tubulações que transportam o petróleo extraído do poço para o local de estoque passar por cima de uma camada de hidratos subterrânea ao piso do oceano, o calor da tubulação pode fazer com que o hidrato dissocie. Com isso, o volume ocupado por essa camada será menor e o solo cederá, podendo causar o rompimento da tubulação, liberando o conteúdo dela no oceano. [7]

Por fim, a formação de hidratos está sendo estudada, também, como um método eficiente de dessalinização de água, já que a água solidifica na sua forma pura. Para reduzir os gastos energéticos necessários para atingir condições ideais para que haja a formação de hidratos, recomenda-se o uso de refrigerantes como HFCs de modo a facilitar essa solidificação da água. [8]



## CAPÍTULO III - MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para conseguir modelar um sistema com possível formação de hidratos, é necessário entender as variáveis termodinâmicas envolvidas. Nesses cálculos, foi essencial ter um conhecimento sobre equilíbrio de fases para misturas e substâncias puras. Além disso, utilizou-se de conceitos de fugacidade, propriedade em excesso e de atividade. Esses conceitos serão explorados nesse Capítulo, tendo como base o livro de Introdução a Termodinâmica de Engenharia Química de Van Ness (2007) [9].

### III.1 TERMODINÂMICA NO EQUILÍBRIO DE FASES

Um sistema está em equilíbrio quando não tem tendência de mudança de suas propriedades macroscópicas com o tempo, ou seja, há ausência de forças motrizes que pudessem ocasionar qualquer modificação. Essas forças motrizes podem ser uma diferença entre forças mecânicas, entre temperaturas ou entre potenciais químicos.

No nível microscópico, entretanto, continuam ocorrendo transferências de moléculas entre fases. A quantidade que entra, porém, é igual à quantidade que sai, gerando uma transferência total nula. Assim, a temperatura, pressão e as composições das fases se mantêm inalteradas.

Para modelar sistemas em equilíbrio, é essencial utilizar a regra das fases como um primeiro passo.

#### III.1.1 Regra das fases

A regra das fases é utilizada para calcular o número de graus de liberdade de um sistema em equilíbrio, ou seja, o número de variáveis intensivas independentes que devem ser especificadas para determinar seu estado intensivo. Essas variáveis devem ser intensivas, isto é, independem do tamanho do meio, e individuais de cada fase, que são regiões homogêneas da matéria.

Para caracterização intensiva de um sistema em equilíbrio, é necessário saber a temperatura, pressão e  $N-1$  frações molares de cada uma das fases ( $\pi$ ), já que uma fração molar pode ser calculada a partir do fato de o somatório das frações ser igual a 1. Ademais, no equilíbrio, a temperatura e a pressão são as mesmas em todas as fases. Assim, tem-se  $2+(N-1)\pi$  variáveis independentes.

Por outro lado, é possível escrever uma equação de equilíbrio para cada componente relacionando sua composição em cada uma das fases independentes ( $\pi$ -

1). Com isso, tem-se  $(\pi-1)N$  equações linearmente independente que descrevem o sistema.

O número de graus de liberdade ( $F$ ) é calculado a partir da diferença entre número de variáveis e o número de equações independentes. Assim, a equação fica da seguinte forma:

$$F = 2 + (N - 1)\pi - (\pi - 1)N, \quad (\text{III. 1})$$

Simplificando a equação:

$$F = 2 - \pi + N, \quad (\text{III. 2})$$

Nesse trabalho, utilizaremos três componentes, que são água, metano e um inibidor, e 3 fases, hidrato, gasosa e líquida. Com isso, o número de graus de liberdade é igual a 2. Já que serão dadas a fração molar de inibidor na fase líquida e a pressão, o sistema estará completamente determinado e, assim, será possível determinar os valores de temperatura.

### III.1.2 Importância do potencial químico no equilíbrio

A energia de Gibbs é uma propriedade muito utilizada na termodinâmica por depender somente da temperatura, pressão e do número de mols das espécies químicas presentes. Essas variáveis específicas são diretamente medidas e controladas, e são essenciais para o conhecimento completo do sistema.

Em um sistema aberto, a equação da diferencial total dessa propriedade ( $dnG$ ) é da seguinte forma:

$$d(nG) = \left[ \frac{\partial nG}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[ \frac{\partial nG}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[ \frac{\partial nG}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i, \quad (\text{III. 3})$$

A pressão é representada por  $P$ , temperatura por  $T$  e número de mols de cada componente  $i$  como  $n_i$ . As duas primeiras derivadas parciais são iguais ao volume ( $nV$ ) e ao valor negativo da entropia ( $nS$ ), respectivamente. Além disso, o termo da derivada da energia de Gibbs com relação a variação do número de mols do componente  $i$ , mantendo temperatura, pressão e as quantidades dos outros componentes constantes, é definida como o potencial químico.

Assim, a equação pode ser representada por:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (\text{III. 4})$$

Para um sistema fechado, não há variação de mols se não houver reação química. Logo, o último termo é zero.

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT, \quad (\text{III. 5})$$

No caso de um sistema fechado com duas fases, por exemplo, cada fase é considerada como aberta, já que permite a transferência de massa entre si. Com isso, o termo de energia de Gibbs total é calculado a partir da Equação (III.5) e a diferencial da energia de Gibbs para cada fase ( $d(nG)^n$ ) pela Equação (III.4).

Já que a energia de Gibbs global é a soma da energia de cada fase e, no equilíbrio, a temperatura e a pressão são uniformes no sistema, encontra-se a equação:

$$d(nG) = (nV) dP - (nS) dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta, \quad (\text{III. 6})$$

Para que essa equação seja equivalente a Equação (III.5), a soma dos últimos dois termos deve ser zero.

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0, \quad (\text{III. 7})$$

Por conservação de massa,  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$ . Com isso:

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0, \quad (\text{III. 8})$$

Já que  $dn_i^\alpha$  é um termo independente, a única forma dessa equação ser zero é se os potenciais químicos para cada componente  $i$  forem iguais em cada fase. Assim:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \forall i \quad (\text{III. 9})$$

Essa restrição pode ser expandida para infinitas fases.

Portanto, só há equilíbrio se o potencial químico de um mesmo componente for igual em todas as fases.

### III.1.3 Fugacidade

A fugacidade ( $f_i$ ) é uma propriedade que, no caso de gases ideais, é numericamente igual à pressão do sistema, mas, no caso de substâncias puras em geral, pode ser definida pela seguinte equação:

$$G_i - G_i^{gi} = RT \ln \frac{f_i}{P}, \quad (\text{III. 10})$$

$G_i$  é a energia de Gibbs para o componente  $i$  puro e a diferença  $G_i - G_i^{gi}$  é chamada de propriedade residual ( $G_i^R$ ). Essa equação também pode ser escrita como:

$$G_i^R = RT \ln \phi_i, \quad (\text{III. 11})$$

O termo  $\phi_i$  é o coeficiente de fugacidade para substâncias puras e é definido pela Equação III.12:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}, \quad (\text{III. 12})$$

Para espécies não puras, a fugacidade da espécie  $i$  em solução  $\hat{f}_i$  pode ser definida pela seguinte equação:

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}, \quad (\text{III. 13})$$

No caso, o termo  $\bar{G}_i$  é a propriedade parcial molar da energia de Gibbs, ou seja, é a resposta da energia de Gibbs para variações na quantidade de mols do componente  $i$ , mantendo  $T$ ,  $P$  e  $n$  dos outros componentes constantes. Além disso, o termo  $y_i$  é a fração molar do componente na fase gasosa e o coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  em uma mistura é definido por:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}, \quad (\text{III. 14})$$

#### III.1.4 Propriedades em excesso e coeficiente de atividade

As propriedades em excesso são relativas à diferença entre o valor real da propriedade e o valor que teria em uma solução ideal nas mesmas temperatura, pressão e composição. A relação fundamental de propriedades em excesso é dada por:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT} dn_i, \quad (\text{III. 15})$$

Nessa equação,  $H^E$  é a entalpia em excesso e  $V^E$  é o volume em excesso. A energia de Gibbs em excesso ( $G^E$ ) é importante para determinar o coeficiente de atividade em soluções aquosas a partir da equação abaixo:

$$\frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}}{RT} = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}, \quad (\text{III. 16})$$

O coeficiente de atividade é um termo dependente da temperatura e da composição da fase líquida, que é utilizado para levar em conta o desvio da idealidade da fase líquida. Ele é definido por:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}, \quad (\text{III.17})$$

Para uma solução ideal, a propriedade da energia de Gibbs em excesso é igual a zero ( $\bar{G}_i^E=0$ ) e, portanto, o coeficiente de atividade é igual a 1.

Já que a propriedade molar da energia de Gibbs é igual ao potencial químico, outra forma de representar a Equação III.17 é da seguinte forma:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^{id}}{RT} = \ln \gamma_i, \quad (\text{III.18})$$

Substituindo a Equação III.16 e Equação III.17 na Equação III.15:

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i, \quad (\text{III.19})$$

Dessa equação pode-se tirar que:

$$\left[ \frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_i} = \ln \gamma_i, \quad (\text{III.20})$$

No âmbito desse trabalho, o cálculo da energia de Gibbs em excesso é essencial para a determinação do equilíbrio de um sistema com água, inibidores e metano. No próximo capítulo, serão demonstradas algumas formas diferentes de calcular o potencial químico da fase aquosa a partir de modelos para o cálculo de energia de Gibbs em excesso, além de mostrar os modelos de cálculo do potencial químico para a fase hidrato propostos por Van der Waals e Platteeuw (1959).

## CAPÍTULO IV - DESENVOLVIMENTO

A modelagem implementada em Python (Anexo I) foi toda pautada em determinar o diagrama de fases P,T de um sistema no qual haveria formação de hidrato no caso de uma mistura entre água e hidrocarboneto com ou sem inibidores, como mostrado na Figura 3. Esse cálculo depende do equilíbrio entre as fases aquosa, gasosa e hidrato.

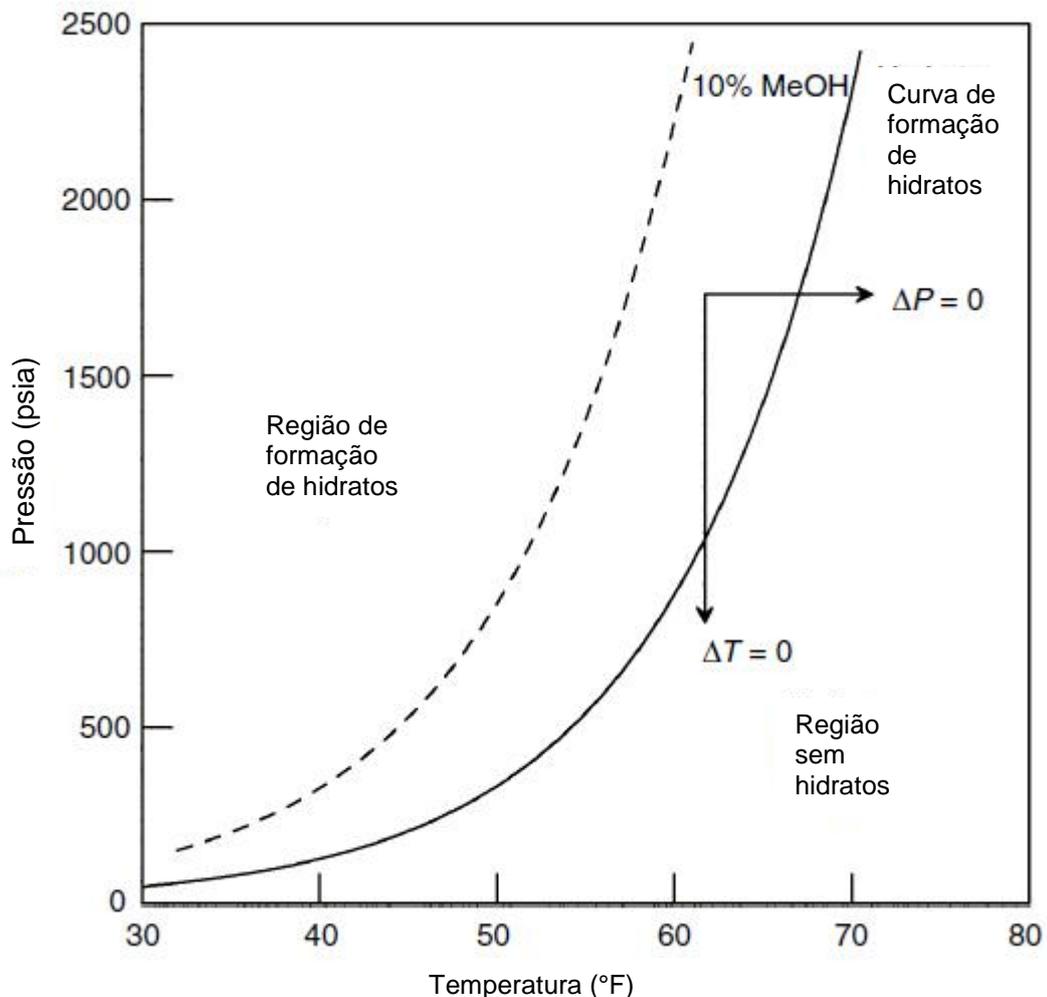


Figura 3 - Diagrama de fases para formação de hidratos [6]

### IV.1 SIMPLIFICAÇÕES

Para simplificar os cálculos feitos nesse trabalho, foram feitas as seguintes hipóteses:

- A fase gasosa é composta somente de metano;
- Hidrocarboneto não é solúvel na fase aquosa e não há água na forma de vapor;

## IV.2 EQUILÍBRIO DE MISTURAS

Para que haja a formação de hidrato, é necessário que haja equilíbrio entre as fases aquosa, hidrato e gasosa. Da definição de equilíbrio, retira-se que o potencial químico ( $\mu$ ) de determinada substância deve ser igual para todas as fases em que ela se encontra. Já que foi considerado que a água não se encontra na fase gás e o hidrocarboneto não é solúvel em água, ficamos com duas equações:

$$\mu_w^L = \mu_w^H, \quad (IV.1)$$

$$\mu_g^G = \mu_g^H, \quad (IV.2)$$

Nessas equações, as fases líquida, gasosa e hidrato são representadas pelos símbolos  $L$ ,  $G$  e  $H$ , respectivamente. Além disso, a água é denotada por  $w$  e a molécula ocupante de cavidades do hidrato (guest) é denotado por  $g$ .

A Equação IV.2 é equivalente a igualar a fugacidade do hóspede na fase gás e na fase hidrato. Isso pode ser deduzido a partir de manipulações na Equação III.13, considerando a fração molar do elemento gasoso na fase gasosa igual a 1. Na fase gás, esse cálculo é feito a partir da equação de estado (EdE) de Peng-Robinson.

Com relação à água, não é tão simples calcular o potencial químico da água na fase líquida ou na fase hidrato. É mais fácil, entretanto, calcular a diferença de potencial causada pela ocupação de uma cavidade (*empty lattice*) e a diferença de potencial proveniente da transformação de água líquida pura em uma estrutura de hidrato “vazia”. Com isso, a equação (IV.1) se transforma em:

$$\mu_w^{Lw} - \mu_w^{EL} = \mu_w^H - \mu_w^{EL}, \quad (IV.3)$$

Os símbolos  $Lw$  e  $EL$  denotam água pura líquida (*liquid water*) e cavidade vazia (*empty lattice*). A equação (IV.3) também pode ser escrita como:

$$\Delta\mu_w^{H-EL} + \Delta\mu_w^{EL-Lw} = 0, \quad (IV.4)$$

Na parte inicial do projeto, foi considerada a fase aquosa como sendo somente água pura, porém depois a mesma modelagem foi feita com soluções salinas e com cosolventes. O cálculo do potencial químico, então, precisa considerar essa mudança de potencial na fase líquida. Com isso, adiciona-se um termo à Equação IV.4, que remete à diferença de potencial referente à solubilidade dessas substâncias em água ( $\Delta\mu_w^{Lw-Aq}$ ) [10]. Assim, a equação fica dessa forma:

$$\Delta\mu_w^{H-EL} + \Delta\mu_w^{EL-Lw} + \Delta\mu_w^{Lw-Aq} = 0, \quad (IV.5)$$

De forma equivalente:

$$\frac{\Delta\mu_w^{H-EL}}{RT} + \frac{\Delta\mu_w^{EL-Lw}}{RT} + \frac{\Delta\mu_w^{Lw-Aq}}{RT} = 0, \quad (IV.6)$$

Com o objetivo de chegar até essa equação, foram calculadas cada uma dessas diferenças de potencial, usando os modelos apresentados a seguir.

### IV.3 CÁLCULO DO POTENCIAL DA ÁGUA

#### IV.3.1 Fase Hidrato

De modo a obter o valor de potencial químico da água nessa estrutura, adotou-se uma abordagem da termodinâmica estatística, que é o modelo de Van der Waals e Platteeuw (1959). Esse modelo considera cavidades como locais aos quais moléculas são adsorvidas, seguindo hipóteses equivalentes à adsorção de Langmuir.

##### IV.3.1.1 Estrutura hidrato ocupada

O potencial químico da água na estrutura de hidrato ocupada ( $\mu_w^H$ ) depende principalmente da fração de cavidades do tipo  $j$  que são ocupadas por moléculas do tipo  $i$  ( $\theta_{ij}$ ). [1]

$$\frac{\Delta\mu_w^{H-EL}}{RT} = \sum_j \left( v_j \ln \left( 1 - \sum_i \theta_{ij} \right) \right), \quad (IV.7)$$

Já que o termo  $\theta_{ij}$  é calculado a partir da divisão entre cavidade do tipo  $j$  ocupadas por moléculas do tipo  $i$  e o número total de cavidade desse tipo, seu valor será sempre menor do que 1, tornando o logaritmo natural sempre menor que zero. Portanto, o potencial da estrutura ocupada será sempre menor do que o potencial dela vazia.

É possível perceber também que, quanto maior o número de cavidades ocupadas, menor será o potencial da água e, então, mais termodinamicamente estável será a estrutura. Contudo, ao se aproximar de 100% de ocupação, o potencial do hóspede aumentará tanto que tornará improvável esse nível de ocupação. [7]

O termo  $v_j$  é o fator de proporcionalidade entre o número de cavidade do tipo  $j$  e o número de moléculas de água na fase sólida. Os valores para a estrutura SI estão na Tabela 1.

$$v_j = \frac{N_j}{N_w}, \quad (IV.8)$$

Tabela 1 - Fator de proporcionalidade para cada tipo de cavidade [7]

Estrutura	$\nu$ Cavidade pequena	$\nu$ Cavidade grande
sl	2/46	6/46

Calcula-se a fração de ocupação de cavidades ( $\theta_{ij}$ ) a partir da fugacidade do hóspede e das constantes de Langmuir.

$$\theta_{ij} = \frac{C_{i,j} \widehat{f}_{i,H}}{1 + \sum_k (C_{k,j} \widehat{f}_{k,H})}, \quad (\text{IV. 9})$$

O termo  $f_{i,H}$  é a fugacidade do componente  $i$  no hidrato. Entretanto, no equilíbrio, a fugacidade do componente é igual em todas as fases. Então, pode-se calcular a partir da fugacidade do componente na fase gás.

As constantes de Langmuir ( $C_{i,j}$ ), por sua vez, descrevem a relação potencial entre a molécula hóspede e as moléculas de água nos arredores da cavidade. O termo depende da temperatura e das constantes  $A_{i,j}$  e  $B_{i,j}$ .

$$C_{i,j} = \frac{A_{i,j}}{T} \exp\left(\frac{B_{i,j}}{T}\right), \quad (\text{IV. 10})$$

Os parâmetros  $A_{i,j}$  e  $B_{i,j}$  utilizados para o metano na estrutura sl estão dispostos na Tabela a seguir.

Tabela 2 - Parâmetros  $A_{i,j}$  e  $B_{i,j}$  para cada cavidade [7]

Ocupante	Estrutura	Cavidade Pequena		Cavidade Grande	
		$10^8 A$ (K Pa <sup>-1</sup> )	B (K)	$10^8 A$ (K Pa <sup>-1</sup> )	B (K)
Metano	sl	0,7228	3187	23,350	2653

#### IV.3.1.2 Formação do hidrato

Para o cálculo da diferença de potencial da água entre a estrutura de hidrato não ocupada e a fase líquida pura na temperatura e pressão desejadas, utiliza-se a fórmula apresentada por Saito *et al* (1964). Nela, a variação de potencial químico em condições de temperatura e pressão determinadas é conhecida. Dessa forma, é necessário corrigir esse potencial com relação à pressão, utilizando o fator de Poynting, e com relação à temperatura.

$$\Delta\mu_w^{EL-Lw} = RT \left( \frac{\Delta\mu_w^{EL-Lw}|_{T_0, P_0}}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_w^{EL-Lw}|_{P_0}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^{EL-Lw}|_{T_0}}{RT} dP \right), \quad (\text{IV. 11})$$

No caso,  $\Delta\mu_w^{EL-LW}|_{T_0, P_0}$  é a diferença de potencial a uma temperatura ( $T_0$ ) e pressão ( $P_0$ ) de referência.  $\Delta H_w^{EL-LW}|_{P_0}$  e  $\Delta V_w^{EL-LW}|_{T_0}$  são a variação de entalpia e volume nas condições de referência, respectivamente.

A entalpia na pressão de referência pode ser encontrada a partir do ajuste de temperatura realizado com a utilização da capacidade calorífica de referência ( $\Delta c p_w^{EL-LW}$ ).

$$\Delta H_w^{EL-LW}|_{P_0} = \Delta H_w^{EL-LW}|_{T_0, P_0} + \Delta c p_w^{EL-LW}(T - T_0), \quad (IV. 12)$$

Para solucionar a equação IV.11, resolve-se as integrais do volume, mantendo a temperatura constante, e da entalpia, considerando pressão constante. Além disso, aproxima-se que o volume é independente da pressão, já que seu efeito em fases condensadas é pequeno.

$$\frac{\Delta\mu_w^{EL-LW}}{RT} = \left( \begin{array}{c} \frac{\Delta\mu_w^{EL-LW}|_{T_0, P_0}}{RT_0} \\ - \left( \frac{\Delta H_w^{EL-LW}|_{P_0} - T_0 \Delta c p_w^{EL-LW}}{R} \right) \times \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \\ - \left( \frac{\Delta c p_w^{EL-LW}}{R} \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) \right) \\ + \frac{\Delta V_w^{EL-LW}|_{T_0}}{RT} \Delta P \end{array} \right), \quad (IV. 13)$$

Utilizou-se como referência  $T_0 = 273,18$  K e  $P_0 = 612,62$  Pa. Nessas condições, foram utilizadas diferenças de propriedades entre estrutura de hidrato “vazia” e água líquida apresentadas por Munck *et al.* (1988).

Tabela 3 - Propriedades termodinâmicas de formação para estrutura si [12]

Propriedade termodinâmica de formação	Unidade	Estrutura si
$\Delta\mu_w^{EL-LW} _{T_0, P_0}$	(J.mol <sup>-1</sup> )	1264
$\Delta H_w^{EL-LW} _{P_0}$	(J.mol <sup>-1</sup> )	-4858
$\Delta c p_w^{EL-LW}$	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	-39,16
$\Delta V_w^{EL-LW} _{T_0}$	10 <sup>-6</sup> (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	4,6

### IV.3.2 Fase Gasosa

O estudo da fase gasosa é importante para determinar a fugacidade do hóspede na estrutura hidrato. Esse termo é essencial para o cálculo da fração de

ocupação de cavidades, que faz parte da equação da variação de potencial químico ao ocupar as cavidades vazias do hidrato.

A fugacidade ( $\hat{f}$ ) pode ser determinada a partir do coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) e da fração molar ( $y$ ) do componente  $i$  na fase gasosa, como é mostrado abaixo:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P, \quad (\text{IV. 14})$$

O coeficiente de fugacidade pode ser determinado, dentre outras formas, a partir de equações de estado. Para esse trabalho, escolheu-se trabalhar com a EdE de Peng-Robinson para misturas.

$$P = \frac{RT}{V - b_{mix}} - \frac{a_{mix}}{V^2 + 2b_{mix}V - b_{mix}^2}, \quad (\text{IV. 15})$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  da mistura podem ser determinados a partir de regras de mistura empíricas. As expressões realísticas utilizadas nesse trabalho para relacionar os parâmetros da mistura com os parâmetros das espécies puras são as seguintes:

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^c y_i b_i, \quad (\text{IV. 16})$$

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j a_{ij}, \quad (\text{IV. 17})$$

Sendo  $b_i$  o parâmetro para o componente puro  $i$  e que depende da temperatura crítica ( $T_c$ ) e da pressão crítica ( $P_c$ ) do elemento.

$$b_i = \Omega \frac{R T_{c_i}}{P_{c_i}}, \quad (\text{IV. 18})$$

Além disso, o termo para componente puro ( $a_{ii}$ ) e o parâmetro cruzado ( $a_{ij}$ ) criado a partir de regras de combinação são determinados assim:

$$a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}} (1 - k_{ij}), \quad (\text{IV. 19})$$

$$a_{ii} = \frac{\Psi \alpha(T_{R_i}) R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}, \quad (\text{IV. 20})$$

As constantes para resolução dessas equações estão na Tabela abaixo.

Tabela 4 - Parâmetros para a EdE de Peng-Robinson [7]

Constante	Valor
$\alpha(T_{R_i})$	$[1 + (0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2) (1 - Tr^{1/2})]^2$
$k_{ij}$	0
$\omega$	0,008
$\Omega$	0,07780
$\Psi$	0,45724
$\sigma$	$1 + \sqrt{2}$
$\epsilon$	$1 - \sqrt{2}$

Para o cálculo do volume, a equação fica ligeiramente diferente.

$$V^3 + \left(b_{mix} - \frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a_{mix}}{P} - 3b_{mix}^2 - \frac{2b_{mix}RT}{P}\right)V + \frac{RTb_{mix}^2}{P} + b_{mix}^3 - \frac{b_{mix}a_{mix}}{P} = 0, \quad (IV.21)$$

A partir dessa equação são retiradas três raízes para determinados valores de pressão e temperatura. Duas raízes podem ser complexas, mas as raízes com significado físico devem ser reais, positivos e maiores do que  $b$  (volume mínimo que pode ser assumido). Para uma temperatura menor do que a temperatura crítica do composto e pressão menor do que a pressão crítica, a equação fornece três raízes reais. A menor raiz corresponde a um volume de líquido, a maior raiz corresponde a um volume de vapor e a raiz localizada entre essas duas não apresenta significado. A maior raiz, então, será o volume considerado para o metano.

Conhecendo a temperatura e a pressão e calculando o volume, é possível determinar o coeficiente de fugacidade.

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[ \begin{array}{l} \frac{b_i}{b_{mix}} \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) - \ln \left( \frac{P(V - b_{mix})}{RT} \right) \\ - \frac{a_{mix}}{RT} \left( \frac{2 \sum_j z_j a_{ij}}{a_{mix}} - \frac{b_i}{b_{mix}} \right) \left( \frac{1}{b_{mix}(\epsilon - \sigma)} \right) \ln \left( \frac{V + \epsilon b_{mix}}{V + \sigma b_{mix}} \right) \end{array} \right], \quad (IV.22)$$

A fugacidade será determinada com o uso da equação (III.14).

### IV.3.3 Fase Aquosa

Nesse trabalho, a fase aquosa foi trabalhada de diversas formas diferentes. Inicialmente, foi criado um código capaz de modelar o sistema para soluções de água com metanol e/ou NaCl com o auxílio da metodologia apresentada por Jager (2003) que calcula a atividade da água a partir de relações de interação de curto e longo alcance entre íons e moléculas.

Para a solução de água com o cosolvente metanol, os resultados obtidos foram comparados com a metodologia apresentada por Renon (1969). Esse método conhecido como NRTL calcula o coeficiente de atividade a partir da energia de Gibbs em excesso e seu código foi adaptado a partir do apresentado por Segtovich (2017).

Já para misturas de água com o sal NaCl, comparou-se os resultados com os obtidos com o modelo de Pitzer (1991), que relaciona a atividade da água à teoria de eletrólitos e teve seu código adaptado de Segtovich (2020). Comparou-se também com a correlação HLS de Hu et al. (2017), que calcula diretamente a mudança na temperatura de equilíbrio a partir da fração molar efetiva de inibidores salinos e teve seu código inteiramente desenvolvido nesse trabalho.

Para os modelos que descrevem uma nova forma de encontrar a atividade da água em determinada solução, utiliza-se a seguinte fórmula para determinar a diferença de potencial a partir da atividade dependendo da fração molar de água na solução aquosa ( $x_w^{Aq}$ ) e do coeficiente de atividade ( $\gamma_w^{Aq}$ ).

$$\frac{\Delta\mu_w^{Lw-Aq}}{RT} = -\ln(x_w^{Aq} \gamma_w^{Aq}), \quad (IV.23)$$

O coeficiente de atividade depende da atividade ( $a$ ) da seguinte forma:

$$\gamma_w^{Aq} = \frac{a_w^{Aq}}{x_w^{Aq}}, \quad (IV.24)$$

#### IV.3.3.1 Modelagem de solução aquosa de Jager (2003)

No trabalho de Jager et al. (2003), escolhe-se uma abordagem de ter equações de estado separadas para a fase com hidrocarbonetos e a aquosa. Já que não era mais necessário que uma mesma EdE descrevesse duas fases diferentes, foi possível escolher uma EdE mais específica para a fase aquosa que admitisse uma condição de alta não idealidade nessa fase. Por isso, esse modelo pode ser usado com misturas de cosolvente e sal.

O malefício de realizar essa divisão entre EdE é a perda da continuidade entre as duas fases. Além disso, deve-se assumir que a fase aquosa é majoritariamente constituída por água. Para esse trabalho, foi necessário utilizar solução com fração molar de água acima de 0,65.

A EdE escolhida pelo autor para descrever a fase aquosa é a de Helgeson acoplada com o modelo de atividade de Bromley por considerar tanto moléculas de álcool quanto moléculas de sal. Enquanto a EdE de Helgeson descreve um estado de diluição infinita, o modelo de Bromley calcula o desvio utilizando a atividade molal assimétrica. Nesse trabalho, focaremos somente no cálculo de atividade da água nessa solução.

A atividade da água leva em conta a contribuição tanto das espécies moleculares ( $m$ ) quanto iônicas ( $i$ ).

$$\ln a_w^{Aq} = \left\{ \frac{\sum_c \sum_a (m_c m_a z_c^2 z_a^2 \gamma_{Ica})}{\sum_a (m_a z_a^2) \sum_c (m_c z_c^2)} - M_w \left[ \sum_{j=i,m} \sum_{k=i,m} \left[ m_j m_k \left( \gamma_{P1_{jk}} - \frac{\gamma_{P2_{jk}}}{2I} \right) \right] + \sum_{j=m} m_j \right] \right\}, \quad (IV.25)$$

A Equação IV.25 depende da interação entre moléculas ( $\gamma_{P1_{jk}}$ ) e entre molécula e íon ( $\gamma_{P2_{jk}}$ ), também da molalidade ( $m$ ), que é o número de mols sobre a massa de água em kilograma, e da carga nuclear ( $z$ ) tanto dos cátions ( $c$ ) quanto dos ânions ( $a$ ). No caso de soluções com NaCl, o módulo das cargas nucleares dos íons é 1. A massa molar da água ( $M_w$ ) foi considerada como sendo  $18 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$ . Além disso, a contribuição iônica para a atividade da água  $\gamma_{Ica}$  é expressa por:

$$\gamma_{Ica} = -M_w \left( \frac{2I}{|z_c z_a|} + \gamma_{DH} + \gamma_{Bca} \right), \quad (IV.26)$$

O termo  $I$  significa a força iônica da solução, o  $\gamma_{Bca}$  é a interação iônica de curta distância e o termo  $\gamma_{DH}$  é a interação iônica de longa distância.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{k=i} z_k^2 m_k, \quad (IV.27)$$

O termo de curta distância depende dos parâmetros  $B_{ca}$ ,  $C_{ca}$  e  $D_{ca}$ , que representam interações de curta distância entre cátions e ânions.

$$\gamma_{Bca} = \left\{ \frac{((0,13816 + 0,6B_{ca}) I |z_c z_a|)^{3/2}}{\left[ \frac{1 + (3I/|z_c z_a|)}{(1 + (3I/2|z_c z_a|))^2} - \frac{\ln(1 + (3I/2|z_c z_a|))}{3I/2|z_c z_a|} \right]} + \frac{2}{|z_c z_a|} \left( \frac{1}{2} B_{ca} I^2 + \frac{2}{3} C_{ca} I^3 + \frac{3}{4} D_{ca} I^4 \right) \right\}, \quad (IV. 28)$$

Os parâmetros para o NaCl são calculados da seguinte forma:

$$B_{jk} = b_1 + b_2 T + b_3 T^2, \quad (IV. 29)$$

$$C_{jk} = c_1 + c_2 T + c_3 T^2, \quad (IV. 30)$$

$$D_{jk} = d_1 + d_2 T + d_3 T^2, \quad (IV. 31)$$

Eles dependem de constantes que estão na Tabela 5 e na Tabela 6:

Tabela 5 - Parâmetros dos termos que representam interações de curta distância (parte 1) [1]

b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	c <sub>1</sub>
-0,554860699	4,2795×10 <sup>-3</sup>	-6,529×10 <sup>-6</sup>	-0,016131327

Tabela 6 - Parâmetros dos termos que representam interações de curta distância (parte 2) [1]

c <sub>2</sub>	c <sub>3</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>
-1,25089×10 <sup>-5</sup>	5,89×10 <sup>-8</sup>	-1,12161×10 <sup>-3</sup>	2,49474×10 <sup>-5</sup>	-4,603×10 <sup>-8</sup>

Já o termo de longa distância depende da constante de Debye-Hückel ( $A_{DH}$ ).

$$\gamma_{DH} = -2 A_{DH} \left( \frac{1 - (1 + \sqrt{I})^2}{1 + \sqrt{I}} + 2 \ln(1 + \sqrt{I}) \right), \quad (IV. 32)$$

O termo  $A_{DH}$  é dado por:

$$A_{DH} = \left( \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon RT} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} \sqrt{2p_s}, \quad (IV. 33)$$

Nessa equação,  $e$  é a carga eletrônica ( $1,60218 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,85419 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/Nm<sup>2</sup>),  $p_s$  é a densidade da água por ser o solvente da fase aquosa (997 kg/m<sup>3</sup>) e  $N_A$  é a constante de Avogadro ( $6,0222045 \times 10^{23}$  moléculas/mol). A constante dielétrica ( $\epsilon$ ) pode ser descrita pela fórmula abaixo:

$$\varepsilon = \sum_{n=0}^2 (a_{1n} + a_{2n}P + a_{3n}P^2)T^n, \quad (\text{IV. 34})$$

Os parâmetros para cálculo da constante estão na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros da constante dielétrica [1]

	n = 0	n = 1 (K <sup>-1</sup> )	n = 2 (K <sup>-2</sup> )
$a_{1n}$	243,9576	-0,7520846	6,60648×10 <sup>-4</sup>
$a_{2n}$ (bar <sup>-1</sup> )	0,039037	-2,12309×10 <sup>-4</sup>	3,18021×10 <sup>-7</sup>
$a_{3n}$ (bar <sup>-2</sup> )	-1,01261×10 <sup>-5</sup>	6,04961×10 <sup>-8</sup>	-9,33341×10 <sup>-11</sup>

Para completar o cálculo da atividade da água, faltou especificar os termos de interação entre moléculas ( $\gamma_{P1,jk}$ ) e entre molécula e íon ( $\gamma_{P2,jk}$ ). As equações estão a seguir.

$$\gamma_{P1,jk} = \beta_{0jk} + \frac{\beta_{1jk}}{2I} \left[ 1 - (1 + 2\sqrt{I})e^{-2\sqrt{I}} \right], \quad j = m, \quad (\text{IV. 35})$$

$$\gamma_{P2,jk} = \beta_{1jk} \left[ 1 - (1 + 2\sqrt{I} + 2I)e^{-2\sqrt{I}} \right], \quad j = i, m, \quad (\text{IV. 36})$$

Os parâmetros  $\beta_{0jk}$  e  $\beta_{1jk}$  estão na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros de interação entre moléculas e entre molécula e íons [1]

Pares de Espécies	Parâmetros de interação			
	$\beta_o = a + bT + cP$			$\beta_1$
	a	b	c	
CH <sub>3</sub> OH–CH <sub>3</sub> OH	-0,02214	7,4×10 <sup>-5</sup>	-2,6×10 <sup>-6</sup>	0
CH <sub>3</sub> OH–Na <sup>+</sup>	0	0	0	0
CH <sub>3</sub> OH–Cl <sup>-</sup>	0	0	0	0

#### IV.3.3.2 Modelo Non Random Two Liquids (NRTL) [4]

Ao contrário do modelo proposto por Jager (2003), o modelo para dois líquidos não randômicos (*Non Random Two Liquids – NRTL*) calcula o coeficiente de atividade da água a partir da energia de Gibbs em excesso. Para pressões moderadas e

temperatura constante, as funções em excesso dependem somente da composição do líquido. [4]

A equação do NRTL pode ser utilizada para soluções totalmente ou parcialmente miscíveis e apresenta parâmetros que são ajustados para diferentes condições. Para uma solução com  $n$  componentes, a fórmula é a seguinte:

$$\frac{\bar{G}^E}{RT} = \sum_{i=1}^n \left[ x_i \frac{\sum_{j=1}^n (\tau_{j,i} G_{j,i} x_j)}{\sum_{k=1}^n (G_{k,i} x_k)} \right], \quad (\text{IV. 37})$$

Nesse caso, os termos  $G_{j,i}$  e  $\tau_{j,i}$  podem ser descritos por:

$$G_{j,i} = \exp(-c_{ji} \tau_{j,i}), \quad (\text{IV. 38})$$

A constante empírica ( $c_{ji}$ ) tem sua origem na característica de não aleatoriedade da mistura e não depende da temperatura.

$$\tau_{j,i} = \frac{\bar{G}_{ji} - \bar{G}_{ii}}{RT} = \frac{A_{i,j}}{T} = a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T}, \quad (\text{IV. 39})$$

Nessa equação, tanto o termo de diferença de energia de Gibbs ( $\bar{G}_{ji} - \bar{G}_{ii}$ ) quanto o parâmetro  $A_{i,j}$  dependem da temperatura na qual o sistema se encontra.

O coeficiente de atividade pode ser obtido a partir da diferenciação correta da equação do excesso de energia de Gibbs.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{1}{RT} \frac{\partial \bar{G}^E}{\partial n_i}, \quad (\text{IV. 40})$$

Sendo que  $n_i$  é a quantidade de mols de determinado componente  $i$ . A derivada fica da seguinte forma:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n (\tau_{j,i} G_{j,i} x_j)}{\sum_{k=1}^n (G_{k,i} x_k)} + \sum_{j=1}^n \left[ \left( \frac{G_{j,i} x_j}{\sum_{k=1}^n (G_{k,i} x_k)} \right) \left( \tau_{i,j} - \frac{\sum_{k=1}^n (\tau_{k,i} G_{k,i} x_k)}{\sum_{k=1}^n (G_{k,i} x_k)} \right) \right], \quad (\text{IV. 41})$$

Para solucionar essa equação, foram utilizados os parâmetros disponíveis em [15].

Tabela 9 - Parâmetros de interação binário  $a_{i,j}$  [15]

$a_{i,j}$	Água	Metanol
Metanol	-0,693	0
Água	0	2,732

Tabela 10 - Parâmetros de interação binário  $b_{i,j}$  [15]

$b_{i,j}$	Água	Metanol
Metanol	173	0
Água	0	-617,3

Tabela 11 - Parâmetros de interação binário  $c_{i,j}$  [15]

$c_{i,j}$	Água	Metanol
Metanol	0,3	0
Água	0	0

#### IV.3.3.3 Modelo de Pitzer (1991)

O cálculo da atividade da água a partir dessa metodologia é restrito a soluções salinas, já que é proveniente de teorias para eletrólitos. A atividade da água é calculada a partir do coeficiente osmótico ( $\phi$ ) apresentado abaixo:

$$a_w = \exp\left(-\phi\left(\frac{\sum m_i}{\Omega}\right)\right), \quad (\text{IV. 42})$$

Em que  $\Omega$  é o número de mols do solvente em um kilograma, que, por ser água, é igual a 55,51. [2]

A fórmula simplificada para o coeficiente osmótico é a seguinte:

$$\phi = 1 + \left(\frac{2}{\sum_i m_i}\right) \left[-A_{DH} I^{3/2} / (1 + bI^{1/2})\right] + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}), \quad (\text{IV. 43})$$

O parâmetro  $b$  tem o valor de  $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  e o termo  $C_{ca}$  depende de  $C^\phi$  que é igual a 0.00127. [2]

$$C_{ca} = C^\phi / 2, \quad (\text{IV. 44})$$

Além disso, o formato para a dependência da força iônica ( $B_{ca}^\phi$ ) é:

$$B_{ca}^\phi = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \cdot \exp\left(-\alpha \cdot I^{1/2}\right), \quad (\text{IV. 45})$$

Nessa equação,  $\alpha$  é igual a  $2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ . Os parâmetros  $\beta_{ca}^{(0)}$  e  $\beta_{ca}^{(1)}$  são específicos para o NaCl e são iguais a 0,07650 e 0,2664, respectivamente. [2]

Ademais, o termo  $A_{DH}$  é o parâmetro de Debye-Hückel e é calculado de uma maneira diferente da exposta previamente na Equação IV.33.

$$A_{DH} = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{2\pi N_A \rho_w}{1000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT}\right)^{3/2}, \quad (\text{IV. 46})$$

O termo  $\rho_w$  é a massa específica da água em kg/dm<sup>3</sup> e foi calculado a partir da seguinte fórmula:[13]

$$\rho_w = 1,1188 - 0,0004T, \quad (\text{IV. 47})$$

Além disso,  $k$  é a constante de Boltzman ( $1,38045 \times 10^{-16}$  erg/K),  $e$  é a carga eletrônica ( $4,8029 \times 10^{-10}$  statC) e a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) foi calculada assim:

$$\epsilon = 305,7 \exp\left(-\exp(-12,741 + 0,01875T) - \frac{T}{219}\right), \quad (\text{IV. 48})$$

A parte do código que calcula a atividade da água a partir do método de Pitzer (1991) foi proveniente do código de Segtovich e Medeiros (2020).

#### IV.3.3.4 Correlação HLS [3]

Esse modelo baseia-se em uma correlação para determinar a diminuição de temperatura de formação de hidratos a partir da introdução de um sal como inibidor. Essa correlação foi desenvolvida para hidratos de metano, mas tem aplicabilidade em outros sistemas.

Para chegar à nova equação, deve-se assumir que a pressão do sistema é constante, a fase hidrato é pura e as composições das fases hidrato, vapor e líquida são constantes. Além disso, deve-se partir da igualdade de fugacidade da água entre as fases no estado de equilíbrio de dissociação do hidrato.

$$\widehat{f}_w^S(T, P) = \widehat{f}_w^L(T, P) = x_w \gamma_w(T, P, x) f_w^{L_0}(T, P), \quad (\text{IV. 49})$$

No caso,  $f$  representa a fugacidade da água ( $w$ ) pura ( $L_0$ ), na fase sólida (S) e líquida (L).

Essa equação pode ser simplificada para:

$$\frac{\Delta T}{T_0 T} = \beta \ln a_w, \quad (\text{IV. 50})$$

Em que,  $T$  e  $T_0$  são as temperaturas de dissociação do hidrato com a solução aquosa e com a água pura, respectivamente. A constante  $\beta$  é proveniente do calor de formação ou dissociação do hidrato e depende somente da composição da fase gasosa e do tipo de hidrato.

Pode-se assumir que tanto o termo  $\beta$  quanto a atividade são independentes da pressão do sistema. Já no lado esquerdo da equação, o artigo conseguiu comprovar que o termo  $\frac{\Delta T}{T_0 T}$  é praticamente independente da temperatura.

Foi possível relacionar a atividade da água com a concentração da solução a partir da fração molar efetiva, descrita por:

$$X = \sum_{i=ions} (|z_i| x_i), \quad (IV. 51)$$

Com isso, a equação pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta T}{T_0 T} = C_1 X + C_2 X^2 + C_3 X^3, \quad (IV. 52)$$

Os parâmetros  $C_x$  para o NaCl estão na Tabela abaixo:

Tabela 12 - Parâmetros para a correlação que relaciona atividade da água a fração molar efetiva [3]

$C_1$	$C_2$	$C_3$
$9,377 \times 10^{-4}$	$-2,670 \times 10^{-3}$	$3,328 \times 10^{-2}$

#### IV.4 MÉTODO DE RESOLUÇÃO

Para solucionar a Equação IV.6 utilizando todos os métodos apresentados no tópico IV.3, foi utilizado o método numérico de bisseção [16] com o objetivo de encontrar a raiz de uma equação, ou seja, o valor das variáveis para os quais a equação é igual a zero. Esse método foi escolhido por conveniência e por ser adequado ao problema apresentado aqui.

Inicialmente, são dados limites superior e inferior de temperatura (variável que queremos encontrar) para os quais os sinais da equação resultante são opostos, um negativo e um positivo. Posteriormente, é calculado o valor médio ( $p$ ) entre esses dois limites. Se a Equação IV.6 ficar igual a zero ou a distância entre o valor real e o zero estiver dentro da tolerância estipulada com a variável  $p$ , então a solução foi encontrada. Senão, é necessário recalculer os limites.

Se o valor da equação para o valor médio for de mesmo sinal do limite inferior, então  $p$  será o novo limite inferior. Caso contrário,  $p$  será o novo limite superior. Com isso, recomeça-se o loop até que a equação fique igual a zero ou dentro de uma tolerância estipulada.

## CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse projeto foi focado em mostrar a funcionalidade do código ao comparar os resultados obtidos com os apresentados no artigo de Jager (2003) e compará-lo com outros métodos de determinação da atividade da água para definir qual seria mais eficaz. Já que foi utilizado o artigo de Jager (2003) somente para modelar a fase aquosa, os resultados desse projeto apresentaram pequenas divergências com relação ao artigo devido à forma ligeiramente diferente de modelar as outras fases.

As comparações foram feitas a partir dos diagramas de fases P x T utilizados para prever a inibição do hidrato com a adição de NaCl e/ou MeOH. A construção desse gráfico é feita a partir do cálculo da temperatura em que haveria formação de hidrato para valores determinados de pressão.

Inicialmente, foram recriados os gráficos produzidos por Jager (2003), mostrados na Figura 4 e na Figura 6, para verificar a funcionalidade do programa com pontos experimentais e linhas provenientes dos vetores de temperatura e pressão calculados para formação de hidratos. Foram escolhidos os sistemas com NaCl e MeOH para fazer esse teste e os resultados são mostrados na Figura 5 e na Figura 7.

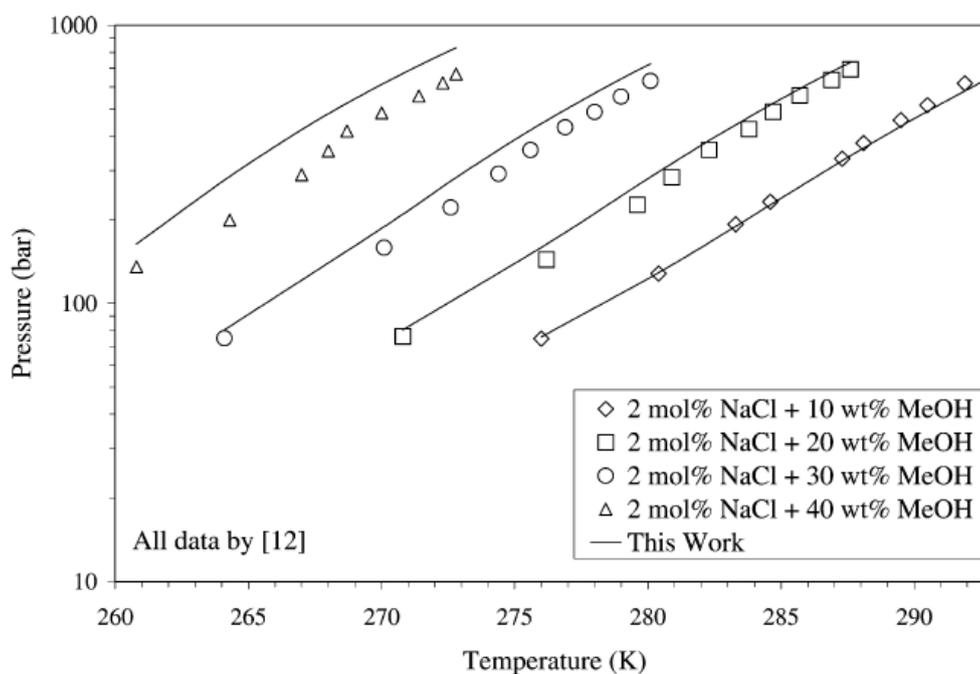


Figura 4 - Previsão de inibição de hidrato com 2% em mol de NaCl e quantidades variáveis de MeOH, mostrado no artigo de Jager (2003)

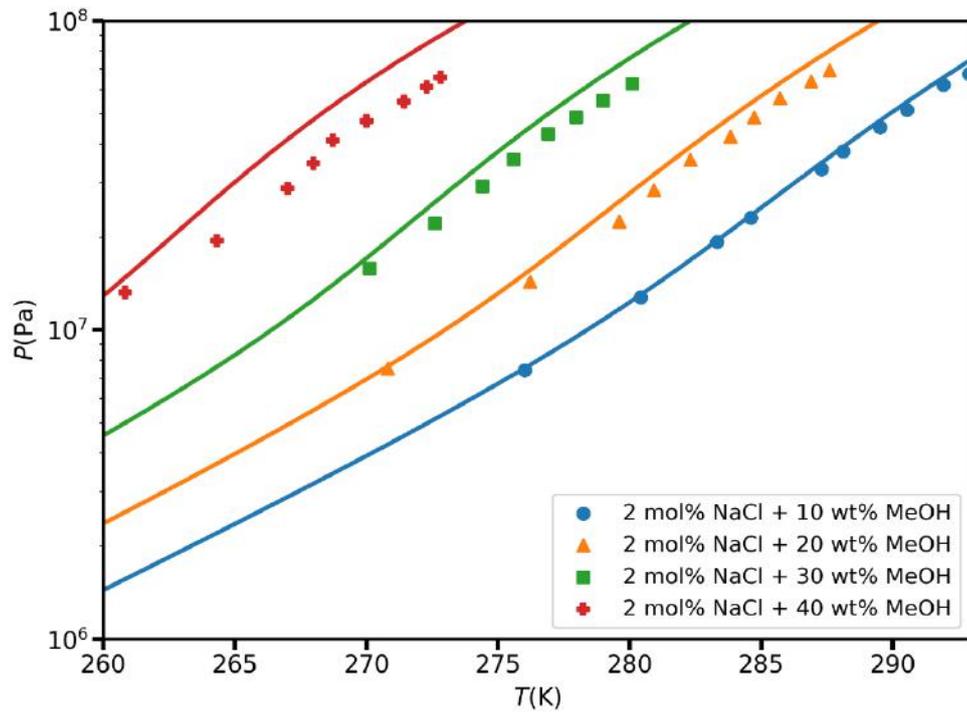


Figura 5 - Previsão de inibição de hidrato com 2% em mol de NaCl e quantidades variáveis de MeOH a partir do código desenvolvido e usando dados de Jager (2003)

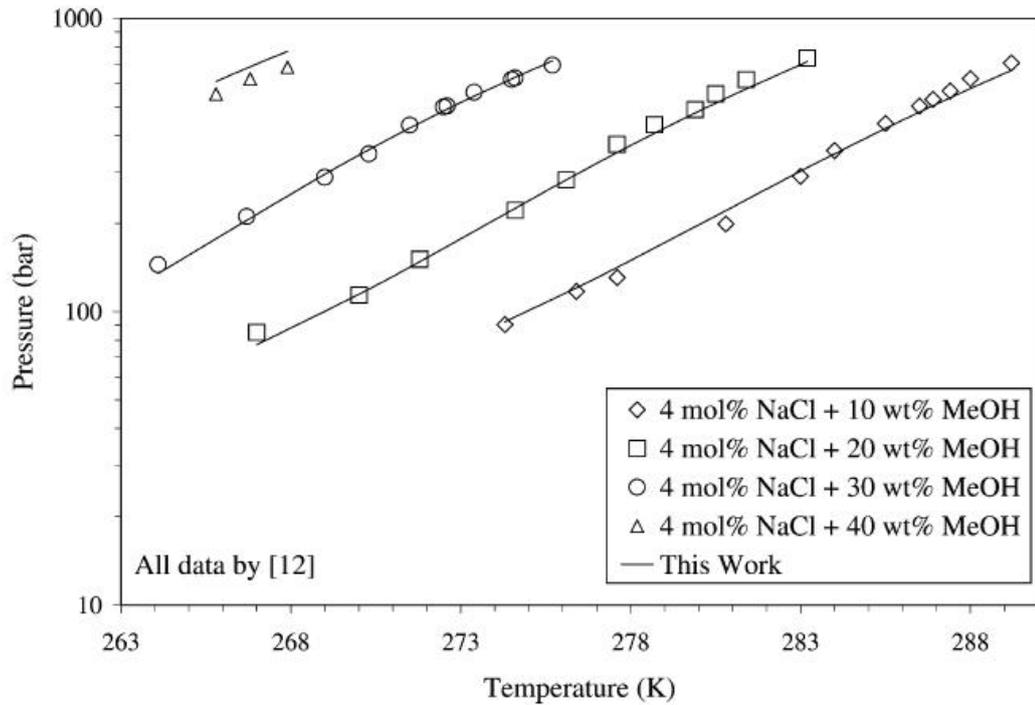


Figura 6 - Previsão de inibição de hidrato com 4% em mol de NaCl e quantidades variáveis de MeOH, mostrado no artigo de Jager (2003)

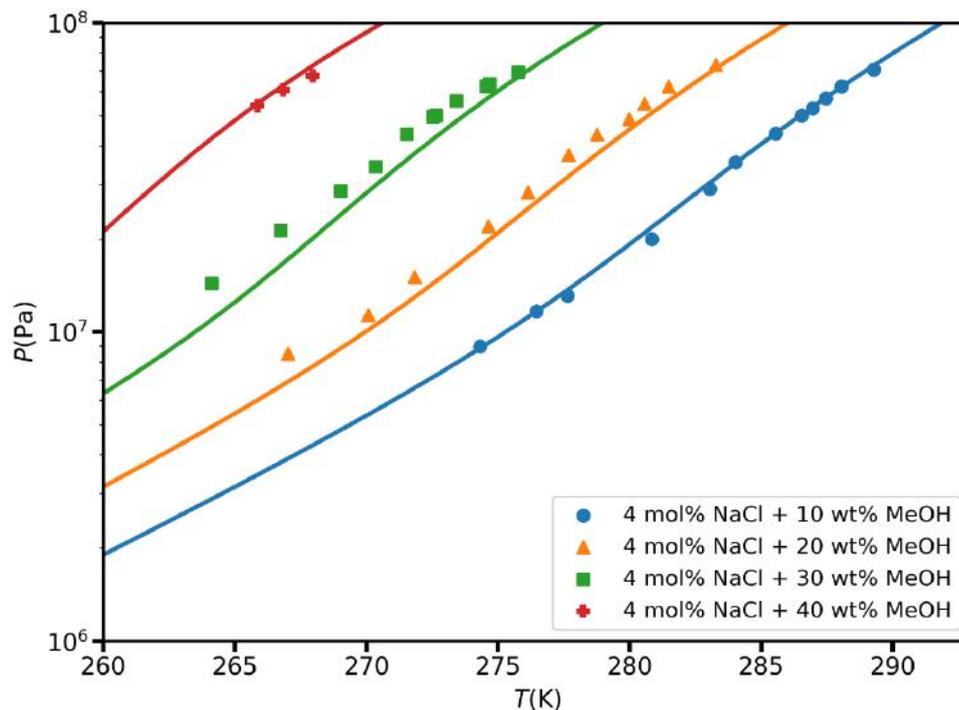


Figura 7 - Previsão de inibição de hidrato com 4% em mol de NaCl e quantidades variáveis de MeOH a partir do código desenvolvido e usando dados de Jager (2003)

Os gráficos apresentam os pontos experimentais para certos valores de fração molar de inibidor como pontos de diferentes formatos. A linha apresentada é produzida a partir do cálculo para o modelo presente dentro do código. O resultado ficou bastante similar aos gráficos apresentados no artigo.

É possível perceber com a Figura 5 e a Figura 7 que, com o aumento de quantidade de metanol, aumenta o valor de pressão de formação de hidrato para mesmos valores de temperatura. Logo, quanto mais cosolvente for colocado mais drásticas terão que ser as condições para ter formação de hidrato no sistema.

Da mesma forma, ao comparar as Figuras 5 e 7, percebe-se que o sistema com maior quantidade de NaCl apresenta menores valores de temperatura para mesma pressão. Isso acontece, pois o sal também pode ser utilizado como inibidor.

Posteriormente, comparou-se os resultados com os obtidos pelo método NRTL [4] para água pura e para soluções aquosas com as frações mássicas de metanol (MeOH) mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Quantidades de MeOH utilizadas para comparação

Fração mássica (w)	Fração molar (x)	Molalidade (m)
0,1	0,059	3,47
0,2	0,123	7,81
0,35	0,232	16,83
0,5	0,360	31,25

O resultado está na Figura 8.

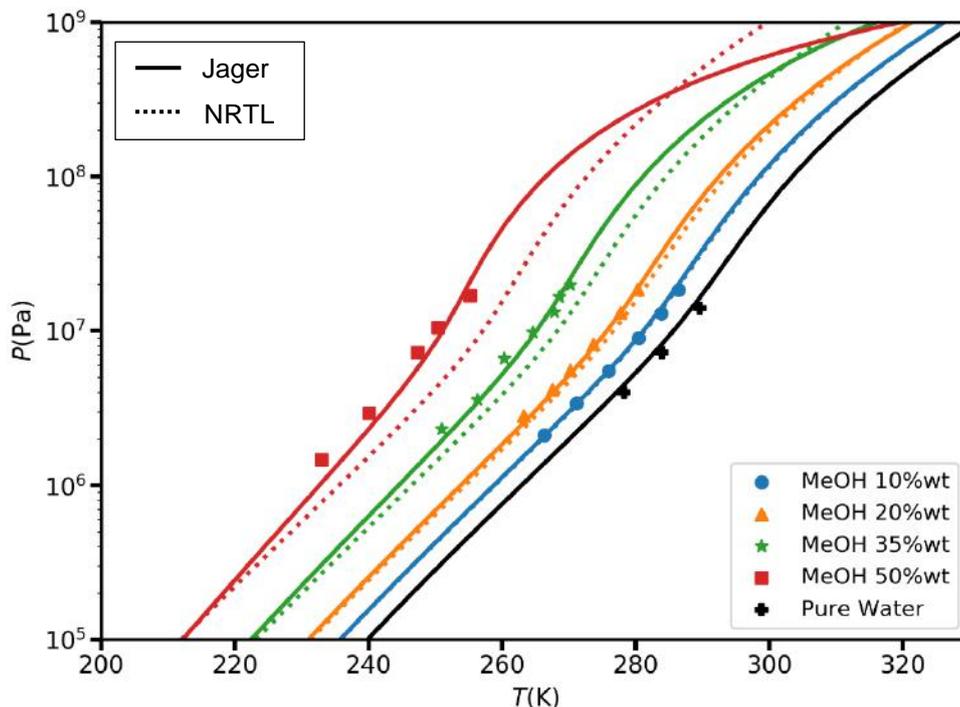


Figura 8 - Comparação entre métodos NRTL [4] e Jager (2003) para o metanol, usando dados de Jager (2003)

É possível perceber pela Figura 8 que com pouca ou nenhuma quantidade de inibidor, os modelos são igualmente eficazes em descrever o sistema real. Contudo, a partir de 35% de fração mássica de metanol, o modelo de Jager (2003) comprova ser o método mais acurado.

Comparou-se, também, com o método de Pitzer (1991) e o método de Hun (2017), como pode ser visto nas Figura 9 e 10, respectivamente. Nessa comparação, utilizou-se das quantidades de sal abaixo:

Tabela 14 - Quantidades de NaCl utilizadas para comparação

Fração molar (x)	Molaridade (m)	Fração molar efetiva (X)
0,02	1,134	0,04
0,036	2,075	0,072
0,06	3,546	0,12
0,08	4,831	0,16

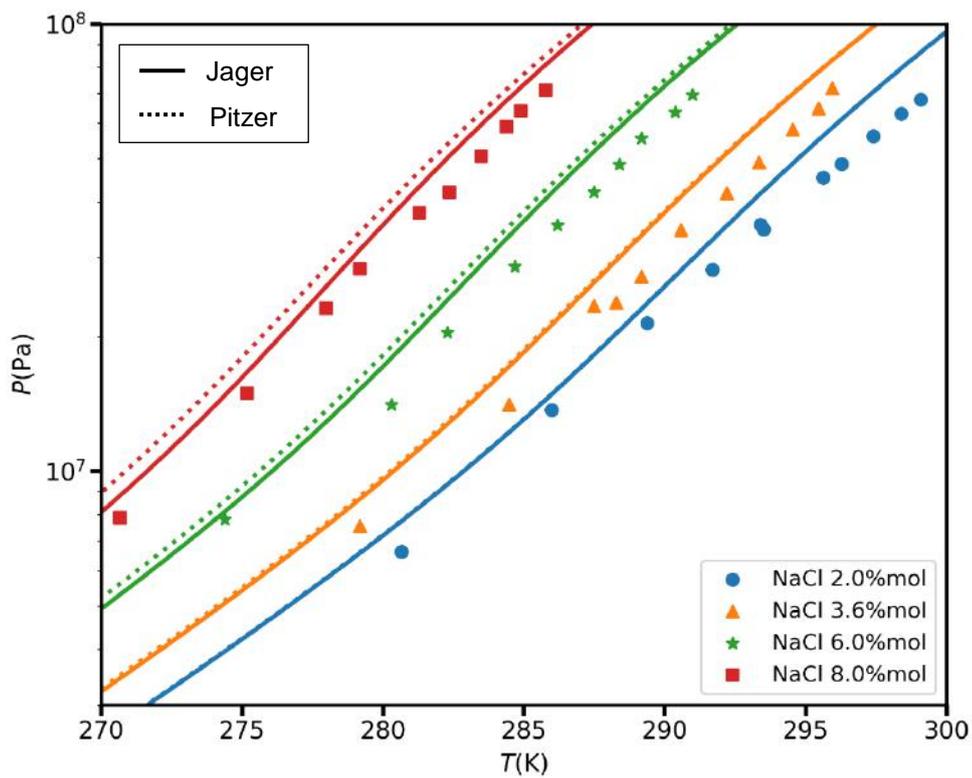


Figura 9 - Comparação entre métodos de Pitzer (1991) e Jager (2003) para o NaCl

Percebe-se na Figura 9 que, assim como para o modelo NRTL [4], o modelo proposto por Jager (2003) atinge valores mais acurados para maiores quantidades de inibidores utilizados.

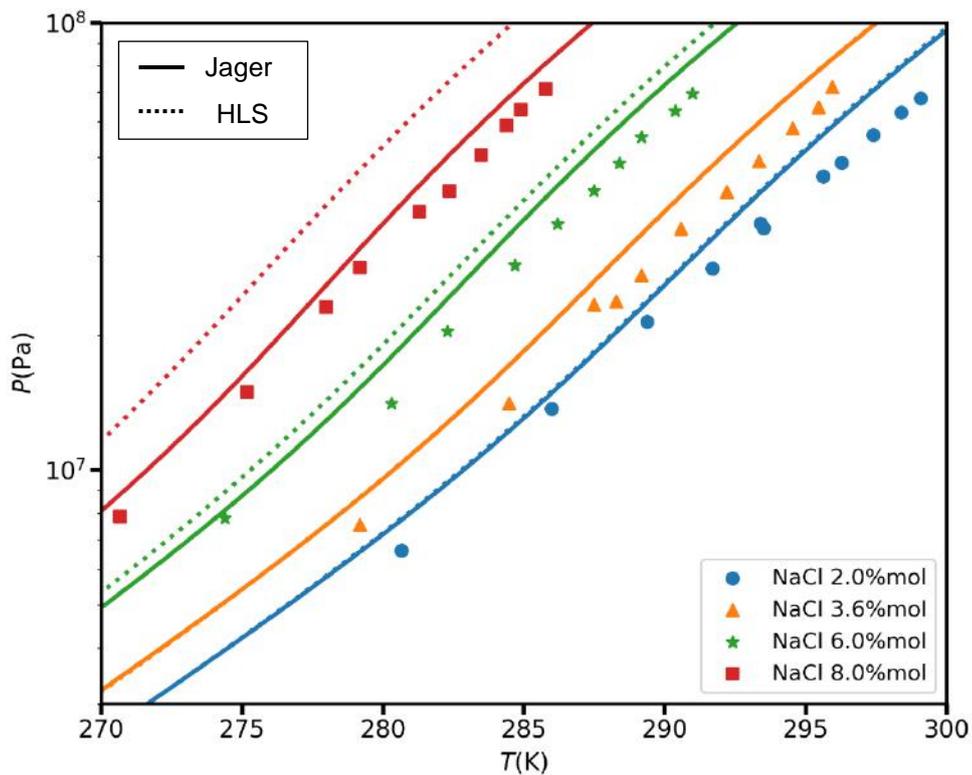


Figura 10 - Comparação entre métodos de Hun (2017) e Jager (2003) para o NaCl

Comparando todos os gráficos apresentados, é possível perceber que o método de Hun (2017) é o método que fica mais longe dos valores experimentais com grandes quantidades de inibidores salinos. O método apresentado por Jager (2003) em todos os casos foi o modelo mais próximo dos dados experimentais utilizados nesse trabalho.

## **CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

Foi possível modelar de forma correta as condições de um sistema com metano, água e um inibidor termodinâmico molecular e/ou salino nas quais haveria a formação de hidrato. A partir de comparações entre os métodos NRTL de Renon e Prausnitz (1969), o HLS de Hu et al. (2017) e o proposto por Pitzer (1991), observou-se que o mais recomendado para descrever um sistema com possível formação de hidrato seria o modelo apresentado por Jager (2003) para as quantidades de inibidores analisadas e para as faixas de pressão e temperatura utilizadas.

Além disso, foram obtidos resultados para certas quantidades de metanol e NaCl muito próximos dos obtidos pelo trabalho de Jager (2003), mesmo fazendo a modelagem das fases gasosa e hidrato de modo ligeiramente diferente do feito por Jager. Isso mostra a importância de uma correta modelagem dessa fase.

Esse trabalho gerou um código em Python simples e acurado, que poderá ser utilizado para trabalhos futuros. Esse código está disponível no material anexo a esse texto.

Como perspectivas futura, seria interessante, por exemplo, realizar um cálculo de precipitação para o inibidor salino, já que altas quantidades de sal podem acabar se acumulando em tubulações. Esse cálculo poderia ser feito a partir do cálculo da atividade do sal apresentado também por Jager (2003). Além disso, o mesmo modelo poderia ser testado para hidratos com mais de uma molécula hóspede, para outros inibidores termodinâmicos possíveis e para outras quantidades de inibidores.

## REFERÊNCIAS

- [1] Jager, M. D.; Ballard, A. L.; Sloan Jr., E. D. **The Next Generation Of Hydrate Prediction II. Dedicated Aqueous Phase Fugacity Model For Hydrate Prediction.** Fluid Phase Equilibria, v. 211, pp. 85–107, 2003.
- [2] Pitzer, Kenneth S. **Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2.ed.** Califórnia: CRC press, 1991.
- [3] Hu, Yue; Bo Ram Lee; Amadeu K. Sum. **Universal correlation for gas hydrates suppression temperature of inhibited systems: I. Single salts.** Coreia: AIChE Jornal 63.11, 2017.
- [4] Renon, H.; Prausnitz. J. M. **Estimation of parameters for the NRTL equation for excess Gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures.** Califórnia: National Science Foundarion, 1969.
- [5] Van der Waals, J. H.; Platteeuw, J. C. **Clathrate Solutions.** Advances in chemical physics, Amsterdã, v. 2, p. 1-57, 1959.
- [6] Sloan, E. D.; e Koh, C. A. **Clathrate Hydrates Of Natural Gases.** 3.ed. Califórnia: CRC Press, 2008.
- [7] Ballard, A. L. **A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model For A Multi-Phase Equilibria Program.** Tese (Doutorado em Engenharia Química e de Refino de Petróleo) - Colorado School of Mines, 2004.
- [8] Karamoddin, M.; Varaminian, F. **Water desalination using R141b gas hydrate formation.** Irã: *Desalination and Water Treatment*, 2014.
- [9] Smith, J. M.; van Ness, H. C.; Abbott, M. M. **Introdução A Termodinâmica Da Engenharia Química.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- [10] Segotvich, Iuri S. V *et al.* **Natural gas hydrates – Phase Equilibria.** Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <https://nbviewer.jupyter.org/github/iurisegtovich/PyTherm-applied-thermodynamics/blob/master/contents/main-lectures/HYD1-methane-hydrates.ipynb>. Acesso em: 28 de dezembro de 2019.
- [11] Saito, S.; Marshall, D. R.; Kobayashi, R. **Hydrates At High Pressures: Part II. Application Of Statistical Mechanics To The Study Of The Hydrates Of Methane, Argon, And Nitrogen.** A.I.Ch.E. Journal, v. 10, n. 5, pp. 734-740, 1964.
- [12] Munck, J.; Skjold-Jorgensen, S.; Rasmussen, P. **Computations Of The Formation Of Gas Hydrates.** Chemical Engineering Science, Dinamarca, v. 43, n. 10. pp. 2661-2672, 1988.
- [13] Segotvich, Iuri; Medeiros, Fernando. **Pitzer model for calculating activity of water in binary solution with NaCl.** Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://github.com/iurisegtovich/PyTherm-applied->

[thermodynamics/tree/master/contents/models-and-algorithms-laboratory/Aq\\_modeling/Pitzer\\_NaCl](#). Acesso em: 02 de janeiro de 2020.

[14] Segotvich, Iuri S. V. **The Non Random Two Liquids (NRTL) model for excess Gibbs energy and a case study of the Gibbs energy of mixing of water+ethanol+ethyl acetate**. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://nbviewer.jupyter.org/github/iurisegovich/PyTherm-applied-thermodynamics/blob/master/contents/main-lectures/GE1-NRTL-graphically.ipynb>. Acesso em: 28 de agosto de 2019.

[15] Beneke, Daniel et al. **Understanding distillation using column profile maps**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. Apêndice B.

[16] Burden, Richard L.; Faires, J. Douglas. **Numerical Analysis**. 9.ed. Boston: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010.

## ANEXO I: CÓDIGO UTILIZADO

O código em Python desenvolvido para esse projeto está inteiramente disposto nesse anexo. As linhas foram comentadas de modo a auxiliar o entendimento do leitor.

### • Cálculo do potencial químico

Inicialmente, foram calculadas as variações de potenciais químicos essenciais para criar a curva de equilíbrio.

A parte mostrada na Figura 9 calcula a variação de potencial proveniente da ocupação das cavidades por moléculas de metano a partir de fórmulas apresentadas na seção IV.3.1.1.

```
def vdwnp_H_EL(T, fug):
    #Variação de potencial ao ocupar uma estrutura vazia de hidrato

    #Somente o metano
    Nguest=1 #número de tipos de moléculas de hóspedes
    Ncav=2 #Dois tipos diferentes de cavidades: uma grande e uma pequena.

    UCnw = 46 #número de moléculas de água na estrutura SI
    ni = np.array([2/UCnw, 6/UCnw]) #fator de proporcionalidade na estrutura SI

    #Criar matriz com valores dos parâmetros para o metano em cada cavidade
    A_pSWP = np.zeros([Nguest,Ncav])
    B_pSWP = np.zeros([Nguest,Ncav])

    A_pSWP[0,0] = .7228e-8 #Pa^-1.K
    B_pSWP[0,0] = 3187. #K
    A_pSWP[0,1] = 23.35e-8 #Pa^-1.K
    B_pSWP[0,1] = 2653. #K

    #Construir a matriz da constante de Langmuir para cada cavidade
    Clang=np.zeros([Nguest,Ncav])
    for i in range(Nguest):
        for j in range(Ncav):
            Clang[i,j] = (A_pSWP[i,j]/T)*np.exp(B_pSWP[i,j]/T) #Pa

    #Construir a matriz de fração de ocupação de cavidades
    occ=np.zeros([Nguest,Ncav])
    for j in range(Ncav):
        sum1 = 0.
        for i in range(Nguest):
            sum1 += Clang[i,j]*fug[i]

        for i in range(Nguest):
            occ[i,j] = Clang[i,j]*fug[i]/(1.+sum1)

    #Calcular o valor da diferença de potencial
    Dmu_H_EL = 0.
    for j in range(Ncav):
        sum1 = 0.
        for i in range(Nguest):
            sum1 += occ[i,j]

    Dmu_H_EL += ni[j]*np.log(1.-sum1)

    return Dmu_H_EL
```

Figura 11 - Código de cálculo de variação de potencial com ocupação de cavidades

Para realizar esse cálculo, foi necessário calcular a fugacidade do metano utilizando a EdE de Peng-Robinson. Dentro dessa página, foram calculados todos os parâmetros necessário para a equação IV.22 de cálculo do coeficiente de fugacidade assim como o volume e a pressão da fase gasosa. Isso é mostrado nas figuras abaixo.

```
import numpy as np #Trazer a biblioteca numpy para fazer cálculos

#Traz o valor da constante universal dos gases1
from scipy.constants import R as _R

class c_vEoS():
    #Cálculo do coeficiente de fugacidade a partir da EoS de Peng-Robinson
    def __init__(self,ncomp,Tc,Pc,acentric,k):
        #Definir as variáveis dentro dessa classe

        self.ncomp = ncomp #número de componentes
        self.sigma = 1.0 + np.sqrt(2.)
        self.epsilon = 1.0 - np.sqrt(2.)
        self.ac = np.zeros(self.ncomp)
        self.bc = np.zeros(self.ncomp)
        self.k = np.zeros([self.ncomp,self.ncomp])

        self.Tc = np.zeros(self.ncomp) #Temperatura crítica
        self.Pc = np.zeros(self.ncomp) #Pressão crítica
        self.acentric = np.zeros(self.ncomp) #Fator acêntrico

        self.kPR = np.zeros(self.ncomp)

        for i in range(self.ncomp):
            self.Tc[i] = Tc[i]
            self.Pc[i] = Pc[i]
            self.acentric[i] = acentric[i]

        for i in range(self.ncomp):
            self.ac[i] = 0.45724*(_R**2)*((self.Tc[i])**2)/(self.Pc[i])
            self.bc[i] = 0.07780*_R*(self.Tc[i])/(Pc[i])

            for j in range(self.ncomp):
                self.k[i,j] = k[i,j]

            self.kPR[i]=0.37464 + 1.54226*acentric[i]-0.26992*(acentric[i])**2

        return

    def Pressure(self,T,V,x): #Função para cálculo da pressão
        bm=self._f_bmix(x)
        Aalphan,Aalpha=self._f_Aalphanix(T,x)
        P = (_R*T)/(V-bm) - Aalphan/(V**2 + 2*bm*V - bm**2)
        return P
```

Figura 12 - Código com definição de variáveis e cálculo de pressão

```

def _f_Aalpha(self,T,x): #Cálculo do termo a para componente puro
    alpha=np.zeros(self.ncomp)
    Aalpha=np.zeros(self.ncomp)
    for i in range(self.ncomp):
        alpha[i] = (1. +self.kPR[i]*(1.-np.sqrt(T/self.Tc[i])))**2
        Aalpha[i] = self.ac[i]*alpha[i]
    return Aalpha

def _f_bmix(self,x): # Parâmetro b para mistura
    bm = 0.
    for i in range(self.ncomp):
        bm += x[i]*self.bc[i]
    return bm

def _f_Aalphamix(self,T,x): #Cálculo do parâmetro a de mistura
    Aalpha=self._f_Aalpha(T,x)
    Aalpham = 0.
    for i in range(self.ncomp):
        for j in range(self.ncomp):
            Aalpham += x[i]*x[j]*np.sqrt(Aalpha[i]*Aalpha[j])*(1.-
                self.k[i,j])
    return Aalpham, Aalpha

def _f_dbdn(self,x): #Parâmetro b para componente puro
    bm=self._f_bmix(x)
    dbdn=np.zeros(self.ncomp)
    for i in range(self.ncomp):
        dbdn[i]=self.bc[i]
    return dbdn, bm

def _f_dAalphadn(self,T,x): # Parâmetro a cruzado
    Aalpham, Aalpha = self._f_Aalphamix(T,x)
    dAalphadn = np.zeros(self.ncomp)
    sum1 = 0.
    for i in range(self.ncomp):
        sum1 = 0.
        for j in range(self.ncomp):
            sum1 += x[j]*np.sqrt(Aalpha[j])*(1.-self.k[i,j])
        dAalphadn[i]=np.sqrt(Aalpha[i])*sum1
    return dAalphadn, Aalpham

```

Figura 13 - Código com cálculo dos parâmetros  $a_{ii}$ ,  $a_{ij}$ ,  $b_i$ ,  $b_{mix}$  e  $a_{mix}$

```

def Volume(self,T,P,x): #Volume da mistura
# T em unidade K
# P em unidade Pa

    bm=self._f_bmix(x)
    Aalphan,_=self._f_Aalphanix(T,x)

    #Coeficientes para a EoS de Peng-Robinson
    c3 = 1. # Para V^3
    c2 = bm - _R*T/P # Para V^2
    c1 = Aalphan/P - 3.*(bm**2) - 2.*bm*_R*T/P # Para V^1
    c0 = (_R*T*bm**2)/P + bm**3 - Aalphan*bm/P # Termo independente

    Vs=np.roots([c3,c2,c1,c0]) #Função para calcular as raízes da EoS
    Vs[np.logical_not(np.isreal(Vs))]=0.
    Vs=np.real(Vs) #Pega só a parte real da variável
    return np.array([np.nanmin(Vs[Vs>bm]),np.nanmax(Vs[Vs>bm])])
    #Retorna o menor e o maior valor acima de b

def fugacity_coeff(self,T,V,x): #Coeficiente de fugacidade
P=self.Pressure(T,V,x)
dbdn,bm = self._f_dbdn(x)
dAalphan, Aalphan = self._f_dAalphan(T,x)
qsi = (1./(bm*(self.epsilon-self.sigma)))*np.log((V+
self.epsilon*bm)/(V+self.sigma*bm))
lnPhi = np.zeros(self.ncomp)
for i in range(self.ncomp):
    lnPhi[i] = (
        (dbdn[i]/bm)*((P*V)/(_R*T))-1.)
        -np.log(P*(V-bm)/(_R*T))
        -(Aalphan/(_R*T))*qsi*((2.*dAalphan[i]/Aalphan)
        -(dbdn[i]/bm))

    phi = np.exp(lnPhi)
    return phi

```

Figura 14 - Código para cálculo do volume e do coeficiente de fugacidade

Na figura seguinte, mostra-se o cálculo da variação de potencial com a solidificação da água, saindo de um estado de água líquida pura para um estado de estrutura vazia sólida. Os cálculos foram apresentados na seção IV.3.1.2.

```

def saito_EL_Lw(T,P):
    #Cálculo da variação de potencial com a solidificação de água pura

    R = 8.31446 #Constante dos gases (m^3*Pa/(mol*K))

    Po = 612.62 #Pressão de referência (Pa)
    To = 273.18 #Temperatura de referência (K)

    #Propriedades termodinâmicas nas condições de referência
    Dmuo = 1264.0 #potencial de formação
    Dho = -4858.0 #entalpia de formação
    Dcpo = -39.16 #capacidade calorífica de formação
    Dvo = 4.6e-6 #volume de formação

    #Integral da entalpia
    Sh = (1./R) * (((1/T)-(1/To))*(Dho-Dcpo*To) - (Dcpo)*np.log(T/To))

    #Integral do volume
    Poynting = Dvo*(P-Po)/(R*T)

    #Variação de potencial nas condições do sistema
    Dmu_EL_Lw = ( Dmuo/(R*To) + Sh + Poynting )

    return Dmu_EL_Lw

```

Figura 15 - Código de cálculo de variação de potencial com a solidificação de água líquida

Para o cálculo da atividade da água, fez-se uma página para cada um dos modelos previamente mencionados. As figuras 14, 15 e 16 mostram o modelo apresentado por Jager (2003).

```

import numpy as np

# Função para cálculo do ln da atividade da água
# solução com sais e cosolventes

def a_waq(T,P,mcomp): # mcomp é a molalidade de cada componente
    R = 8.31446 # m^3*Pa/(mol*K)

    # Parâmetros que representam interação de curta distância entre íons
    Int_ionic = np.array([[ -0.554860699, 4.2795e-3, -6.529e-6],
                          [ -0.016131327, -1.25089e-5, 5.89e-8],
                          [ -1.12161e-3, 2.49474e-5, -4.603e-8]])

    zions = np.array([1,-1]) # carga iônica

    I = 0
    for k in range(2):
        I += 0.5*zions[k]**2*mcomp[k] # força iônica da solução

    #Parâmetros para o cálculo da constante dielétrica
    para_eps = np.array([[243.9576, -0.7520846, 6.60648e-4],
                        [0.039037, -2.12309e-4, 3.18021e-7],
                        [-1.01261e-5, 6.04961e-8, -9.33341e-11]])

    epslon = 0 #constante dielétrica da água
    for i in range(3):
        epslon += (para_eps[0,i]+para_eps[1,i]*P*1e-5
                  +para_eps[2,i]*(P*1e-5)**2)*T**i

```

Figura 16 - Código de cálculo da atividade da água por Jager (2003) – Parte 1/3

```

# Parâmetros para o cálculo da constante de Debye-Hückel (Adh)
e = 1.60218e-19 # carga eletrônica (C)
eo = 8.85419e-12 # permissividade do vácuo (C^2/Nm^2)
Na = 6.0222045e23 # número de Avogadro (moléculas/mol)
ps = 997 # densidade da água (kg/m^3)

#Constante de Debye-Hückel
Adh = ((e**2/(eo*epsilon*R*T))**(3/2))*(Na**2/(8*np.pi))*np.sqrt(2*ps)

Mw = 18e-3 # peso molecular da água (kg/mol)

# Interação de Longa distância
Gdh = 2*Adh*((1-(1+np.sqrt(I))**2)/(1+np.sqrt(I))+2*np.log(1+np.sqrt(I)))

# Considerando a relação entre Na, Cl e metanol
Bom = -0.02214 + (7.4e-5)*T + (-2.6e-6)*P*1e-5 #metanol com metanol
Bo = np.array([[0,0,0],[0,0,0],[0,0,Bom]])
B1 = np.array([[0,0,0],[0,0,0],[0,0,0]])

# Interação entre moléculas
Gp1 = np.zeros([3,3])
# Interação entre moléculas e íons
Gp2 = np.zeros([3,3])
for i in range(3):
    for j in range(3):
        Gp2[i,j] = B1[i,j]*(1-(1+2*np.sqrt(I)+2*I)*np.exp(-2*np.sqrt(I)))
        if I!=0:
            Gp1[i,j] = Bo[i,j]
            + B1[i,j]/(2*I)*(1-(1+2*np.sqrt(I))*np.exp(-2*np.sqrt(I)))
        else:
            Gp1[i,j] = Bo[i,j]

#Parâmetros para a interação de curta distância
B = Int_ionic[0,0] + Int_ionic[0,1]*T + Int_ionic[0,2]*T**2
C = Int_ionic[1,0] + Int_ionic[1,1]*T + Int_ionic[1,2]*T**2
D = Int_ionic[2,0] + Int_ionic[2,1]*T + Int_ionic[2,2]*T**2

```

Figura 17 - Código de cálculo da atividade da água por Jager (2003) – Parte 2/3

```

if I!=0: #Na presença de íons
    ga = ((0.13816+0.6*B)*I*np.abs(zions[0]*zions[1])/1.5)
    gb = (1+3*I/np.abs(zions[0]*zions[1]))/(1+\
        (3*I/(2*np.abs(zions[0]*zions[1]))))**2
    gc = -np.log(1+(3*I/(2*np.abs(zions[0]*zions[1]))))/(3*I/(2\
        *np.abs(zions[0]*zions[1])))
    gd = 2/np.abs(zions[0]*zions[1])*(0.5*B*I**2+2/3*C*I**3+3/4*D*I**4)

    Gb = ga*(gb+gc)+gd # termo de curta distância
else: #Na ausência de íons
    Gb=0

# Contribuição iônica para a atividade da água
Gi = -Mw*(2*I/np.abs(zions[0]*zions[1])+Gdh+Gb)

d1 = mcomp[0]*zions[0]**2
d2 = mcomp[1]*zions[1]**2
d3 = mcomp[0]*mcomp[1]*zions[0]**2*zions[1]**2*Gi

sum4 = 0
for j in range(3):
    for k in range(3):
        if I == 0:
            sum4 += mcomp[j]*mcomp[k]*(Gp1[j,k])
        else:
            sum4 += mcomp[j]*mcomp[k]*(Gp1[j,k]-Gp2[j,k]/(2*I))

#Atividade da água
if I!=0:
    lnAw = d3/(d2*d1)-Mw*(sum4+mcomp[2])
else:
    lnAw = -Mw*(sum4+mcomp[2])

Aw = np.exp(lnAw)

return Aw

```

Figura 18 - Código de cálculo da atividade da água por Jager (2003) – Parte 3/3

A figura abaixo mostra o código para o modelo de NRTL exposto por Renon (1969) responsável por calcular o coeficiente de atividade da água na fase líquida.

```
import numpy as np

def Gamma(T,x): #Cálculo do coeficiente de atividade
    #Método NRTL

    # Parâmetros binários a, b e c
    a = np.array([[0, -0.693],
                  [2.732, 0]])
    b = np.array([[0, 173],
                  [-617.3, 0]])
    c = np.array([[0, 0.3],
                  [0, 0]])

    # Definição do termo tau
    tau=np.zeros([2,2])
    for i in range(2):
        for j in range(2):
            tau[i,j]= a[i,j] + b[i,j]/T

    # Definição do termo de energia de Gibbs (G)
    G=np.zeros([2,2])
    for i in range(2):
        for j in range(2):
            G[i,j]=np.exp((-c[i,j]*tau[i,j]))

    # Cálculo do coeficiente de atividade dividido por somatório
    Gamma=np.zeros([2])
    for i in range(2):

        Sj1=0
        Sj2=0
        Sj3=0
        for j in range(2):
            Sj1 += tau[j,i]*G[j,i]*x[j]
            Sj2 += G[j,i]*x[j]

            Sk1=0
            Sk2=0
            Sk3=0
            for k in range(2):
                Sk1 += G[k,j]*x[k]
                Sk2 += x[k]*tau[k,j]*G[k,j]
                Sk3 += G[k,j]*x[k]

            Sj3 += ((x[j]*G[i,j])/(Sk1))*(tau[i,j]-(Sk2)/(Sk3))

        Gamma[i]=np.exp(Sj1/Sj2 + Sj3)

    return Gamma
```

Figura 19 - Código de cálculo da atividade da água por Renon (1969)

- **Valores de pressão e temperatura do diagrama**

Para montar os vetores de pressão e temperatura que serão responsáveis pela construção do diagrama de fases P versus T, utilizou-se o método de bisseção para encontrar os valores nos quais o equilíbrio é atingido, ou seja, a equação (IV.5) é satisfeita.

Essa parte do código foi muito similar para todos os modelos de cálculo da atividade da água. As únicas mudanças estão nas linhas de importação e chamada da função respectiva que estão sinalizadas por setas.

Como exemplo de código completo, escolheu-se o do modelo de NRTL [4].

```
#Importa a função que calcula as diferenças de potencial relacionadas
#à fase hidrato
from . import Hyd
#Importa função de cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida
→ from . import NRTL
import numpy as np

def PhaseDiagram(y,x,vEoS_obj): # Função para calcular os vetores de P e T

    from scipy.optimize import bisect #Importa a função de bisseção

    def RES(T,P): #Função que deve ser zerada
        # Variação de potencial com solidificação da água (Dmu_EL_Lw)
        Dmu_EL_Lw=Hyd.saito_EL_Lw(T,P)
        Vol=vEoS_obj.Volume(T,P,y)
        #Cálculo da fugacidade do hóspede (fug_G)
        fug_G=y*P*vEoS_obj.fugacity_coeff(T,Vol[1],y)
        # Variação de potencial com ocupação de cavidades vazias (Dmu_H_EL)
        Dmu_H_EL=Hyd.vdwnp_H_EL(T,fug_G)
        # Variação de potencial com solução aquosa (Dmu_Lw_Aq)
        → Dmu_Lw_Aq = -np.log(x[0]*NRTL.Gamma(T,x)[0])
        return Dmu_EL_Lw+Dmu_H_EL+Dmu_Lw_Aq #Essa equação deve ser igual a 0

    Tgrid = np.zeros(100) #vetor de temperatura
    Pgrid = np.logspace(5,9,100) #Valores aleatórios de Pressão

    for i in range(100):
        # Método de bisseção para encontrar os valores de T para cada P
        ans=bisect(lambda T, P=Pgrid[i]: RES(T,P)
            , 100, #Limite inferior
            600, #Limite superior
            xtol=1e-9, #Tolerância
            rtol=1e-9, maxiter=100, disp=True)

        Tgrid[i]=ans

    return Tgrid,Pgrid #Retorna os vetores de T e P
```

Figura 20 - Código de cálculo dos vetores de pressão e temperatura para o modelo NRTL [4]

As linhas designadas com as setas tiveram o seguinte formato para o modelo de Jager (2003):

```
from . import Jager #Importa a função que calcula a atividade da água
#Diferença de potencial a partir da atividade da água
Dmu_Lw_Aq = -np.log(Jager.a_waq(T,P,mcomp))
```

Figura 21 - Modificação no código de cálculo dos vetores de pressão e temperatura para o modelo de Jager (2003)

As mesmas linhas para o modelo apresentado por Pitzer (1991):

```
#Importa a função que calcula a atividade da água a partir do modelo de Pitzer
from . import Pitzer

Dmu_Lw_Aq = -np.log(Pitzer.mpitzer_w_nacl(mnacl=mcomp[0],t_k=T))
```

Figura 22 - Modificação no código de cálculo dos vetores de pressão e temperatura para o modelo de Pitzer (1991)

### • Construção do diagrama de fases P x T

Para a construção do diagrama, foram chamados inicialmente todos os módulos necessários para poder puxar os vetores de pressão e temperatura previamente calculados. Depois, foram dispostas as informações do metano para prévio cálculo da fugacidade.

```
%%% módulos
from hyd_ngas_elyte_pkg import PR
from hyd_ngas_elyte_pkg import EqHGA
from hyd_ngas_elyte_pkg import EqHGA_Jager
from hyd_ngas_elyte_pkg import EqHGA_Pitzer

import numpy as np

%%% Parâmetros
ncomp=1
cnames=np.array(["methane"])
Tc = np.array([190.555]) #K
Pc = np.array([45.95e5]) #Pa
acentric = np.array([0.008]) #Adimensional
k = np.array([[0,],]) #Adimensional
Y=np.array([1.])
vEoS_obj=PR.c_vEoS(ncomp,Tc,Pc,acentric,k)
```

Figura 23 - Código de chamada de módulos e propriedades do metano

Posteriormente, foram chamadas as funções de cálculo de pressão e temperatura para cada um dos modelos para quantidades diferentes de inibidores. O modelo NRTL [4] está na figura 22, os de Jager (2003) e Pitzer (1991) na figura 23 e o de Hu (2017) na figura 24.

```

%% FASE AQUOSA - mistura de água (0) e metanol (1) - NRTL
x=np.array([.941,.059])
Tgrid_n1,Pgrid_n1=EqHGA.PhaseDiagram(Y,x,vEoS_obj)

x2=np.array([.877,.123])
Tgrid_n2,Pgrid_n2=EqHGA.PhaseDiagram(Y,x2,vEoS_obj)

x3=np.array([.768,.232])
Tgrid_n3,Pgrid_n3=EqHGA.PhaseDiagram(Y,x3,vEoS_obj)

x4=np.array([.640,.360])
Tgrid_n4,Pgrid_n4=EqHGA.PhaseDiagram(Y,x4,vEoS_obj)

x5=np.array([.9999,.0001])
Tgrid_n5,Pgrid_n5=EqHGA.PhaseDiagram(Y,x5,vEoS_obj)

```

Figura 24 - Código de chamada de função de cálculo dos vetores P e T por NRTL [4]

```

%% FASE AQUOSA - mistura de água (0) e NaCl (1)

#[kg/mol]
mcomp = np.array([1.134,1.134,0]) #molalidade dos componentes (Na,Cl,metanol)
Tgrid,Pgrid=EqHGA_Jager.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp) #Jager
Tgrid_p,Pgrid_p=EqHGA_Pitzer.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp) #Pitzer

mcomp2 = np.array([2.075,2.075,0])
Tgrid2,Pgrid2=EqHGA_Jager.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp2)
Tgrid2_p,Pgrid2_p=EqHGA_Pitzer.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp2)

mcomp3 = np.array([3.546,3.546,0])
Tgrid3,Pgrid3=EqHGA_Jager.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp3)
Tgrid3_p,Pgrid3_p=EqHGA_Pitzer.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp3)

mcomp4 = np.array([4.831,4.831,0])
Tgrid4,Pgrid4=EqHGA_Jager.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp4)
Tgrid4_p,Pgrid4_p=EqHGA_Pitzer.PhaseDiagram_2(Y,vEoS_obj,mcomp4)

```

Figura 25 - Código de chamada de função de cálculo dos vetores P e T por Jager (2003) e Pitzer (1991)

```

%% Modelo HLS
C = np.array([9.377e-4, -2.67e-3, 3.328e-2])

X = 0.04
dT = Tgrid_p**2*(C[0]*X+C[1]*X**2+C[2]*X**3)/(1+
Tgrid_p*(C[0]*X+C[1]*X**2+C[2]*X**3))
Tgrid_HLS = Tgrid_p - dT

X2 = 0.072
dT2 = Tgrid_p**2*(C[0]*X2+C[1]*X2**2+C[2]*X2**3)/(1+
Tgrid_p*(C[0]*X2+C[1]*X2**2+C[2]*X2**3))
Tgrid_HLS2 = Tgrid_p - dT2

X3 = 0.12
dT3 = Tgrid_p**2*(C[0]*X3+C[1]*X3**2+C[2]*X3**3)/(1+
Tgrid_p*(C[0]*X3+C[1]*X3**2+C[2]*X3**3))
Tgrid_HLS3 = Tgrid_p - dT3

X4 = 0.16
dT4 = Tgrid_p**2*(C[0]*X4+C[1]*X4**2+C[2]*X4**3)/(1+
Tgrid_p*(C[0]*X4+C[1]*X4**2+C[2]*X4**3))
Tgrid_HLS4 = Tgrid_p - dT4

```

Figura 26 - Código de chamada de função de cálculo dos vetores P e T por Hu (2017)

Para construção e exibição dos gráficos, foram utilizadas funções da biblioteca matplotlib. A figura 25 mostra a construção dos eixos vertical e horizontal para um dos modelos. Cada tipo de gráfico construído teve eixos ligeiramente diferentes.

```

%% Plotagem
import matplotlib.pyplot as plt

fig = plt.figure(figsize=[6.4,4.8])
ax = fig.add_subplot(1,1,1)

plt.semilogy(Tgrid,Pgrid,c = 'C0',ls="-",lw=2)

plt.semilogy(Tgrid2,Pgrid2,c = 'C1',ls="-",lw=2)

plt.semilogy(Tgrid3,Pgrid3,c = 'C2',ls="-",lw=2)

plt.semilogy(Tgrid4,Pgrid4,c = 'C3',ls="-",lw=2)

```

Figura 27 - Código para construção dos eixos vertical e horizontal

De modo a poder comparar com dados reais, a parte do código a ser mostrada em seguida chama um arquivo em txt com os dados experimentais. Para cada concentração de inibidor, um arquivo diferente foi utilizado.

```

table = np.loadtxt('input/metanol_10_wt.txt', #dados de uma tabela em txt
                  dtype='float',
                  comments='#',
                  converters=None,
                  skiprows=0,
                  usecols=None,
                  unpack=False,
                  ndmin=0)

```

Figura 28 - Código para importar dados experimentais em arquivo de texto

Os dados retirados desse arquivo em formato de texto são dispostos na forma de ponto no gráfico. Para cada concentração de inibidor, uma coloração diferente foi utilizada.

```

T_eq = table[:,0]
#Criação do vetor de temperatura a partir dos dados no arquivo de texto
P_eq = table[:,1]

T_eq2 = table2[:,0]
P_eq2 = table2[:,1]

T_eq3 = table3[:,0]
P_eq3 = table3[:,1]

T_eq4 = table4[:,0]
P_eq4 = table4[:,1]

T_eq5 = table5[:,0]
P_eq5 = table5[:,1]

#Disposição no gráfico dos pontos para diferentes concentrações de metanol
plt.scatter(T_eq,P_eq,c = 'C0',s=30,marker='o',label = 'MeOH 10%wt')
plt.scatter(T_eq2,P_eq2,c = 'C1',s=30,marker='^',label = 'MeOH 20%wt')
plt.scatter(T_eq3,P_eq3,c = 'C2',s=30,marker='*',label = 'MeOH 35%wt')
plt.scatter(T_eq4,P_eq4,c = 'C3',s=30,marker='s',label = 'MeOH 50%wt')
plt.scatter(T_eq5,P_eq5,c = 'black',s=30,marker='P',label = 'Pure Water')

```

Figura 29 - Código para exibição no gráfico dos pontos experimentais

Para os outros modelos, a forma de plotar utilizada é similar. As mudanças estão nas tabelas com dados experimentais importadas e nas legendas (*label*) colocadas.

Por fim, escolheu-se um formato visual para o gráfico e este foi salvo no formato de imagem (.png).

```
### Formato

for which in ['right','left','top','bottom']:
    spine=ax.spines[which]
    spine.set_linewidth(1.5) #Define a espessura da borda do gráfico

for which in (ax.xaxis,ax.yaxis):
    #Define a espessura dos marcadores dos eixos
    for line in which.get_ticklines():
        line.set_markersize(5)
        line.set_markeredgewidth(2)

ax.tick_params(axis='both', which='major', labelsize=11)

ax.set_xlabel(r'$T\mathrm{(K)}$', fontsize=11) #Título do eixo horizontal
ax.set_ylabel(r'$P\mathrm{(Pa)}$', fontsize=11) #Título do eixo vertical
ax.set_xlim(270,300) #Limites do eixo x
ax.set_ylim(3e6,1e8) #Limites do eixo y
ax.legend(loc='lower right') #Mostra a legenda e determina sua localização

#Mostrar o gráfico
ax.grid(False)
fig.tight_layout()
fig.savefig('HLS.png', dpi=300, bbox_inches='tight') #Salva o gráfico
fig.show() # Mostra o gráfico
```

Figura 30 - Código para formatação do gráfico