



SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA MISTURAÇÃO DE CORRENTES LÍQUIDAS
APLICADA À INJEÇÃO DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS DE HIDRATOS DE
GÁS

Leandro Saraiva Valim

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

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Jovani Luiz Favero

Rio de Janeiro
Maio de 2018

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA MISTURAÇÃO DE CORRENTES LÍQUIDAS
APLICADA À INJEÇÃO DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS DE HIDRATOS DE
GÁS

Leandro Saraiva Valim

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

Examinada por:



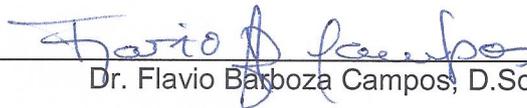
Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.



Dr. Jovani Luiz Favero, D.Sc.



Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.



Dr. Flavio Barboza Campos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2018

Valim, Leandro Saraiva

Simulação fluidodinâmica da mistura de correntes líquidas aplicada à injeção de inibidores termodinâmicos de hidratos de gás/ Leandro Saraiva Valim. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XV, 164 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Jovani Luiz Favero

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 151-158.

1. Hidratos. 2. Inibidores termodinâmicos. 3. CFD. 4. OpenFoam. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço:

A Deus por me dar forças.

Aos meus pais, Ary e Neuma, que sempre acreditaram em mim e me ensinaram lições muito valiosas. Não há como descrever em palavras o quanto sou agradecido.

Aos orientadores, Paulo e Jovani, pela amizade, confiança e orientação.

A toda minha família e, em especial, meus tios Nely e Irineu, por sempre me apoiar e incentivar minhas escolhas.

Aos meus avós, já falecidos, pelos momentos bons da minha infância.

À Petrobras pela liberação parcial.

A todos meus amigos da Petrobras feitos nestes 6 anos. Não listarei todos, pois certamente esquecerei alguém. Entretanto, destaco os nomes de Flavio, Adriana, Felipe Mauro e Felipe Fleming pela orientação, carinho e companheirismo.

Aos meus amigos de vida por terem paciência toda vez que desmarcava algo alegando que tinha que estudar.

Aos meus amigos de LTFD e ATOMS pelo suporte e ensinamento.

A você que está lendo esta seção de agradecimentos.

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

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA MISTURAÇÃO DE CORRENTES LÍQUIDAS APLICADA À INJEÇÃO DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS DE HIDRATOS DE GÁS

Leandro Saraiva Valim

Maio/2018

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Jovani Luiz Favero

Programa: Engenharia Química

Hidratos de gás natural são sólidos cristalinos formados a partir de moléculas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e água, em condições adequadas de temperatura e pressão. Na indústria do petróleo, um dos cenários mais prováveis de ocorrer a formação de bloqueio é a partida de poço.

Quando há risco, um procedimento operacional usual é a substituição do conteúdo da linha seja substituído por óleo *diesel* ou morto. Entretanto, há cenários os quais este procedimento pode não ser a melhor opção e o uso da injeção controlada de inibidor termodinâmico pode ser a solução mais viável.

Desta forma, este trabalho objetivou compreender o fenômeno de mistura entre inibidores termodinâmicos e água através da geração de dados experimentais e modelagem com posterior implementação do algoritmo no *software* CFD OpenFoam.

Os resultados experimentais mostraram que, apesar do etanol e do MEG serem infinitamente miscíveis na água, a mistura destes dois inibidores tem comportamento completamente distinto. A modelagem implementada foi capaz de representar qualitativamente os fenômenos observados durante o experimento. Além disso, o termo difusivo não tem grande influência no processo de macro-mistura.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FLUID DYNAMIC SIMULATION OF LIQUID FLOWS MIXING APPLIED TO THE
INJECTION OF GAS HYDRATE THERMODYNAMIC INHIBITORS

Leandro Saraiva Valim

May/2018

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Jovani Luiz Favero

Department: Chemical Engineering

Natural gas hydrates are crystalline compounds formed by low molecular weight hydrocarbons and water in proper temperature and pressure conditions. In oil industry, one of the most likely scenarios of hydrate blockage appearance is the well shut in.

When there is risk, a usual operational procedure is the replacement of flowline content by diesel or dead oil. However, there are scenarios where this procedure may not be the best option and the usage of thermodynamic hydrate inhibitor controlled injection may be the practicable solution.

Therefore, this work aimed to understanding the mixing phenomenon between thermodynamic inhibitor and water through experimental data generation and modeling with subsequent algorithm implementation in OpenFOAM, a CFD software.

The experimental results showed that in spite of ethanol and MEG being infinitely miscible in water, the mixing of these two inhibitors has completely different behavior. The implemented algorithm was capable to reproduce qualitatively the phenomena observed during experiments. What is more, the diffusive term seems not have relevance in macro-mixing process.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	Contextualização do problema	1
1.2	Motivação	3
1.3	Objetivos	3
1.4	Organização do texto.....	4
2	Hidratos de Gás Natural	6
2.1	Aspectos gerais	6
2.2	Estrutura dos hidratos.....	8
2.3	Equilíbrio de fases e métodos de predição de formação de hidratos	11
2.4	Mecanismos de formação de bloqueios.....	14
2.5	Métodos de prevenção à formação de bloqueios.....	20
2.6	Arranjo de produção de petróleo tipo poço satélite	26
2.7	Estudos sobre misturação entre inibidores termodinâmicos e água.....	29
3	Fluidodinâmica Computacional e o <i>Software</i> OpenFOAM	32
3.1	Fluidodinâmica computacional.....	32
3.2	Método dos volumes finitos	33
3.3	O OpenFOAM.....	42
3.4	Estudos sobre transporte de massa multicomponentes com foco em CFD...	45
4	Modelos Termofluidodinâmicos	48
4.1	Definições.....	48
4.2	Equações de conservação.....	54
4.3	Modelos de transporte de massa	57
4.4	Modelos de coeficiente de difusão	62
4.5	Modelos de coeficiente de atividade	67
4.6	Regras de mistura	69
5	Metodologia Desenvolvida	73
5.1	Solução discretizada.....	73
5.2	Modelos utilizados	75
5.2.1	Coeficiente de difusão	75
5.2.2	Energia livre em excesso.....	76
5.2.3	Concentração mássica	78
5.2.4	Viscosidade	79
5.3	Equação da pressão.....	79
5.4	Acoplamento pressão-velocidade	81
5.5	Controle de convergência.....	82
5.6	Algoritmo de solução	83
6	Metodologia Experimental	86
6.1	Aparato experimental.....	86
6.2	Descrição dos experimentos.....	88
7	Resultados e Discussão	89
7.1	Resultados experimentais.....	89

7.2	Resultados das simulações	100
8	Conclusões e Sugestões	149
	Referências Bibliográficas	151
	Apêndice A	159
	Apêndice B	160
	Apêndice C	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Bloco de hidratos formado em laboratório do CENPES. Retirado de Valim (2015).	7
Figura 2.2: Representação gráfica das estruturas cristalinas dos hidratos: a) sl, b) sll. Retirado de Sloan e Koh (2008).	9
Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio para o sistema H ₂ O/etano na proporção 50 % molar. Retirado de Segtovich (2014).	12
Figura 2.4: Exemplos de bloqueios por hidratos. Retirado de Valim (2015).	14
Figura 2.5: Perfis de temperatura e pressão para o escoamento de um fluido produzido.	15
Figura 2.6: Formação de hidratos em sistema óleo dominante. A porção cinza claro representa a água; a porção cinza, o óleo e a porção branca, gás (Adaptado de SLOAN <i>et al.</i> (2011)).	17
Figura 2.7: Formação de hidratos em sistema gás dominante (Adaptado de Sloan <i>et al.</i> (2011)).	18
Figura 2.8: Formação de hidratos em sistema gás condensado. A porção cinza representa o condensado e a porção branca representa os hidratos (Adaptado de Sloan <i>et al.</i> (2011)).	19
Figura 2.9: Formação de hidratos em sistema com alto BSW (Adaptado de Sloan <i>et al.</i> (2011)).	20
Figura 2.10: Exemplo de linha flexível isolada utilizada em campos da PETROBRAS (Retirado de Valim (2015)).	21
Figura 2.11: Efeito da inibição termodinâmica do etanol (sistema H ₂ O e metano – 50 % mássico; teores de etanol em percentagem molar em relação à água). Retirado de Valim (2015).	22
Figura 2.12: Representação estrutural das moléculas de EtOH (a esquerda) e MEG (a direita).	23
Figura 2.13: Exemplos de KIs da classe vinil lactama (Retirado de Kelland (2009)). ..	24
Figura 2.14: Exemplo de AAs da classe sal quaternário de amônio. R = longa cadeia alquil; R' = H ou CH ₃ e X = Ânion (Retirado de Kelland (2009)).	25
Figura 2.15: Situação dos fluidos nas linhas de produção e serviço e na coluna de produção após uma parada de produção em um arranjo típico da Petrobras.	27
Figura 2.16: Esquemático simplificado das válvulas e sensores existentes no circuito de produção.....	28
Figura 3.1: Volume de controle típico (Retirado de Jasak (1996)).	34

Figura 3.2: Vetores d e S em uma malha não ortogonal.	39
Figura 3.3: Estrutura de diretórios necessários para a simulação no OpenFOAM.	44
Figura 6.1: Aparato experimental construído: (a) Visão geral; (b) Regulador/medidor de vazão de gás; (c) Bomba peristáltica e proveta graduada; (d) Visão da porção inferior.	86
Figura 6.2: Detalhamento da porção inferior da coluna de vidro (valores em centímetros).	87
Figura 7.1: Dinâmica da misturação do MEG com a água para dois instantes de tempo espaçados em 10 s para os experimentos 1 e 4.	92
Figura 7.2: Evolução da concentração de MEG, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 1 e 4.	93
Figura 7.3: Dinâmica da misturação do EtOH com a água para os experimentos 2 e 5 em um instante de tempo qualquer.	94
Figura 7.4: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 2 e 5.	94
Figura 7.5: Dinâmica da misturação do MEG/EtOH com a água para dois instantes de tempo espaçados em 10 s para os experimentos 3 e 6.	95
Figura 7.6: Evolução da concentração de MEG, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 3 e 6.	96
Figura 7.7: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 3 e 6.	96
Figura 7.8: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para o experimento 7.	98
Figura 7.9: Dinâmica da misturação do EtOH com a água para o experimento 8.	99
Figura 7.10: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para o experimento 8.	99
Figura 7.11: Geometria utilizada nas simulações (Valores em centímetros).	101
Figura 7.12: Detalhamento da porção inferior da malha base.	102
Figura 7.13: Linha para análise de convergência de malha.	107
Figura 7.14: Fração mássica de etanol ao longo da linha central da coluna nos tempos iguais a 2 e 4 s.	108
Figura 7.15: Fração mássica de etanol ao longo da linha central da coluna nos tempos iguais a 6, 8 e 10 s.	109
Figura 7.16: Planos escolhidos para análise da convergência de malha (valores em m).	111
Figura 7.17: Volumes escolhidos para análise da convergência de malha (valores em m).	111

Figura 7.18: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em área (planos 1, 2 e 3).	113
Figura 7.19: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em área (planos 4, 5 e 6).	114
Figura 7.20: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em volume (volumes 1, 2 e 3).	116
Figura 7.21: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em volume (volumes 4, 5 e 6).	117
Figura 7.22: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 1.....	125
Figura 7.23: <i>Streamlines</i> do campo de velocidade da simulação 1.....	126
Figura 7.24: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 2.	128
Figura 7.25: <i>Streamlines</i> do campo de velocidade da simulação 2.....	129
Figura 7.26: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 3.....	131
Figura 7.27: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 3.	132
Figura 7.28: <i>Streamlines</i> do campo de velocidade da simulação 3.....	133
Figura 7.29: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 4.....	135
Figura 7.30: <i>Streamlines</i> do campo de velocidade da simulação 4.....	136
Figura 7.31: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 5.	138
Figura 7.32: <i>Streamlines</i> do campo de velocidade da simulação 5.....	139
Figura 7.33: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 6.....	141
Figura 7.34: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 6.	142
Figura 7.35: <i>Streamlines</i> do campo de velocidade da simulação 6.....	143
Figura 7.36: Perfil de fração mássica do EtOH para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 10, 20 e 40 s.....	145
Figura 7.37: Perfil de fração mássica do EtOH para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 80 e 108 s.....	146
Figura 7.38: Perfil de fração mássica do MEG para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 10, 20 e 40 s.....	147
Figura 7.39: Perfil de fração mássica do MEG para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 80 e 108 s.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Razão entre tamanhos de hóspede e cavidade para alguns componentes do gás natural.	10
Tabela 5.1: Propriedades utilizadas no modelo Wilke e Chang.	76
Tabela 5.2: Parâmetros $b_{i,j}(0)$ (valores em cal/mol).	77
Tabela 5.3: Parâmetros $b_{i,j1}$ (valores em cal/mol).	77
Tabela 5.4: Constantes de interação da correlação de Quijada-Maldonado, Meindersma e de Haan (2013).	79
Tabela 5.5: Volumes molares a 298,15 K (Valores em m ³ /mol).	79
Tabela 7.1: Matriz de experimentos.	89
Tabela 7.2: Propriedades das espécies químicas utilizadas nos experimentos.	90
Tabela 7.3: Característica do escoamento nos experimentos.	91
Tabela 7.4: Condições de contorno.	102
Tabela 7.5: Funções adotadas para discretização dos termos das equações de conservação.	103
Tabela 7.6: <i>Solvers</i> utilizados para solução de sistemas lineares.	105
Tabela 7.7: Caso base para análise de convergência de malha.	106
Tabela 7.8: Erro relativo entre as malhas para a variável fração mássica de etanol média ponderada em área no tempo igual a 10,8 s.	118
Tabela 7.9: Erro relativo entre as malhas para a variável fração mássica de etanol média ponderada em volume no tempo igual a 10,8 s.	118
Tabela 7.10: Média temporal dos coeficientes de variação do etanol para o cálculo ponderado em área.	119
Tabela 7.11: Média temporal dos coeficientes de variação do etanol para o cálculo ponderado em volume.	119
Tabela 7.12: Média temporal dos coeficientes de variação para o etanol, considerando peso dado pela área e duas malhas consecutivas.	120
Tabela 7.13: Média temporal dos coeficientes de variação para o etanol, considerando peso dado pelo volume e duas malhas consecutivas.	121
Tabela 7.14: Matriz de simulações.	122
Tabela 7.15: Característica do escoamento nas simulações 1 a 6.	123
Tabela A.1: Validação dos modelos de difusão a diluição infinita a 298,15 K.	159

NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

Símbolo	Descrição
AA	<i>Anti-Aglomerants</i>
ANM	Árvore de Natal Molhada
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
EQ	Escola de Química
EtOH	Etanol
IT	Inibidor Termodinâmico
KI	<i>Kinetic Inhibitor</i>
LDHI	<i>Low Dosage Hydrate Inhibitor</i>
LGL	Linha de <i>gas lift</i>
LP	Linha de produção
MEG	Monoetilenoglicol
NRTL	<i>Non-Random-Two-Liquid</i>
OpenFOAM	<i>Open Field Operation and Manipulation</i>
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
UEP	Unidade Estacionária de Produção
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição
c	Concentração molar
d	Força motriz
D'	Tensor deformação
D_{AB}	Coefficiente de difusão de Fick
\mathfrak{D}_{AB}	Coefficiente de difusão de Maxwell-Stefan
D_i^T	Coefficiente de difusão térmico
D_{ieff}	Coefficiente de difusão efetivo
f	Campo externo
g	Vetor gravidade
j	Fluxo difusivo mássico
J	Fluxo difusivo molar
I	Tensor identidade
m	Massa
n	Número de mols
n	Vetor fluxo mássico
N	Vetor fluxo molar
MM	Massa molar
p	Pressão
R	Constante universal dos gases
t	Tempo
T	Temperatura
v	Vetor de velocidade
V	Volume
$V_m,$	Volume molar
\bar{V}	Vetor de velocidade molar
x	Fração molar
X	Fração mássica

LETRAS GREGAS

Símbolo	Descrição
γ	Coefficiente de atividade
η	Viscosidade dinâmica
η'	Viscosidade dilatacional
μ	Potencial químico
ρ	Concentração mássica
τ	Tensor tensão
τ'	Tensor das tensões viscosas
ϕ	Fator de associação do solvente
ϕ_i	Fração volumétrica da espécie química “ <i>i</i> ”
$\dot{\omega}$	Taxa de produção

1 Introdução

1.1 Contextualização do problema

Garantia de escoamento é um termo criado na PETROBRAS no começo dos anos 90 e, posteriormente, traduzido para inglês como *flow assurance*. Na indústria do petróleo, este termo remete à área responsável por garantir o escoamento adequado de fluidos (óleo, água e/ou gás) entre dois pontos espaciais. Esta área pode ser ainda subdividida nos seguintes temas: parafinas, asfaltenos, incrustações inorgânicas, naftenatos, emulsões e hidratos. Nesta dissertação, se abordará uma parte do tema hidratos.

Hidratos de gás natural são compostos cristalinos formados a partir de determinados componentes do gás natural (moléculas formadoras) e de água em condições favoráveis de pressão e temperatura. Em tais compostos, as moléculas de água encapsulam as moléculas formadoras de hidratos em cavidades de forma e tamanho regulares que se repetem ao longo do espaço.

Durante a vida produtiva do campo de petróleo, é comum existir paradas de produção nos poços produtores. No cenário *offshore*, quando isto ocorre, geralmente, há o fechamento de algumas válvulas presentes na Árvore de Natal Molhada¹ (ANM), acarretando formação de duas regiões distintas: uma a montante e outra a jusante da ANM.

A grande maioria dos poços produtores produz água além de hidrocarbonetos. Por conta disto, os seguintes cenários são possíveis: 1) escoamento de duas fases - vapor e emulsão água em óleo; 2) escoamento de três fases – vapor, oleosa e aquosa.

¹ Equipamento submarino para controle de poço, situado acima da coluna de produção, constituído basicamente de válvulas tipo gaveta, um conjunto de linhas de fluxo e um sistema de controle das válvulas.

Desta forma, durante interrupção do escoamento, por conta da diferença de densidade, há formação de uma capa de gás no trecho imediatamente a montante da ANM e, dependendo da batimetria da linha, uma fase aquosa/ oleosa imediatamente a jusante deste equipamento.

Devido à troca de calor dos fluidos com o oceano, o sistema pode entrar na região de estabilidade de hidratos e, assim, formar um bloqueio no retorno da produção caso nenhuma medida preventiva tenha sido realizada.

Existem inúmeras medidas preventivas para evitar o aparecimento de um bloqueio. Um procedimento operacional bastante comum é a troca de todo o inventário do fluido produzido entre a ANM e a plataforma por um fluido inerte à formação de hidratos, no caso óleo *diesel* ou morto². Entretanto, este procedimento pode demandar elevado consumo de tempo e *diesel*.

Na área de hidratos, existem os chamados inibidores termodinâmicos (ITs). Esta classe de produtos químicos desloca a curva de formação de hidratos para condições mais severas de formação, ou seja, maior pressão para um mesmo valor de temperatura ou menor temperatura para um mesmo valor de pressão. Entretanto, para atuarem, devem estar misturados na água.

Desta forma, nos casos de parada de produção em que há formação de uma fase aquosa/ emulsão a jusante da ANM, um procedimento operacional alternativo seria inibir toda ou parte desta fase através da injeção de ITs.

Entretanto, conforme será mostrado posteriormente na dissertação, a literatura é escassa em dados experimentais de mistura dos ITs com a água, por exemplo, dados de concentração de inibidor em água ao longo do tempo. Além disso, não foi encontrado um modelo físico que preveja a distribuição de IT após sua injeção.

² Óleo morto é o petróleo estocado nas condições de pressão e temperatura de superfície possuindo pequenas frações de hidrocarbonetos leves e água.

Diante deste cenário, esta dissertação fornece um modelo que prevê a distribuição do IT injetado ao longo do tempo. A modelagem proposta foi implementada no OpenFOAM. Além disso, foi construído um aparato experimental que reproduzia de forma bastante simplificada uma linha de produção, sendo realizados experimentos para análise qualitativa do modelo.

1.2 Motivação

Os procedimentos operacionais comumente adotados pelas operadoras de petróleo para condicionamento da linha de produção após uma parada são, na grande maioria das vezes, suficientes para evitar o aparecimento de um bloqueio por hidratos. Entretanto, há cenários que estes procedimentos não são aplicáveis ou, mesmo, custosos em tempo e/ou insumos. Nestes cenários, o uso da injeção controlada de ITs pode ser a solução mais viável.

Desta forma, este trabalho visa melhor compreender a distribuição do inibidor termodinâmico na água após sua injeção, fornecendo subsídios para a elaboração de procedimentos operacionais alternativos aos tradicionais.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi compreender o fenômeno de mistura de inibidores termodinâmicos de hidratos de gás com a água, analisando diferentes variáveis.

Os objetivos específicos foram:

- Construção de um aparato experimental que reproduzia de forma bastante simplificada uma linha de produção;
- Obtenção de dados experimentais utilizando diferentes inibidores, vazões, concentrações e arranjos geométricos.
- Levantamento da modelagem das propriedades de transporte do inibidor termodinâmico;
- Modelagem e implementação em OpenFOAM da injeção do IT no aparato experimental;
- Simulação de alguns casos nos quais foram realizados experimentos.

1.4 Organização do texto

Este trabalho está organizado conforme descrito a seguir:

- Capítulo 1 – Introdução. Apresenta a contextualização do problema, a motivação e os objetivos da dissertação.
- Capítulo 2 – Hidratos de Gás Natural. Revisão da literatura sobre o tema hidratos, explorando aspectos teóricos fundamentais e metodologias de prevenção e mitigação.
- Capítulo 3 – Fluidodinâmica Computacional e o *Software* OpenFOAM. Apresenta o conceito de fluidodinâmica computacional e introduz o *software* OpenFOAM, utilizado na implementação do modelo.
- Capítulo 4 – Modelos Termofluidodinâmicos. Revisão dos modelos e submodelos utilizados na modelagem do fenômeno.
- Capítulo 5 – Modelagem Implementada. Definição da modelagem matemática da injeção do inibidor termodinâmico junto com o algoritmo de solução.

- Capítulo 6 – Metodologia Experimental. Apresenta o aparato experimental construído para geração de dados e descreve os experimentos realizados.
- Capítulo 7 – Resultados. Apresentação e discussão dos principais resultados obtidos na dissertação.
- Capítulo 8 – Conclusões e Sugestões. Lista as principais conclusões da pesquisa e delinea algumas sugestões para serem abordadas em trabalhos futuros.

2 Hidratos de Gás Natural

Este capítulo faz uma revisão bibliográfica do tema hidratos. Inicialmente são apresentados aspectos gerais sobre o tema. Em seguida, é feita uma breve revisão de alguns conceitos de equilíbrio de fases e dos métodos de previsão da sua formação. Posteriormente, são apresentados os principais mecanismos de formação de bloqueios e as principais medidas para sua prevenção. Além disso, é descrito o arranjo de produção denominado “poço satélite”, bastante comum nas operadoras de petróleo, junto com as principais formas de se injetar IT na linha. Por fim, há uma compilação dos principais trabalhos que envolvem a mistura entre ITs e água

2.1 Aspectos gerais

Clatratos são compostos químicos nos quais existem moléculas pequenas (hóspedes) em cavidades formadas por moléculas hospedeiras. Caso a molécula hospedeira seja a água, estes compostos passam a ser chamados de hidratos clatratos. Caso também a molécula hóspede seja um gás em condição ambiente, estes compostos passam a ser chamados de hidratos de gás. Naturalmente, se a molécula de gás for uma fração do gás natural do petróleo, tem-se os hidratos de gás natural. Entretanto, é comum encontrar na literatura o uso deste último termo para hóspedes diferentes das moléculas de gás natural. Neste trabalho, esta definição será obedecida e, por conveniência, quando o termo hidratos for utilizado de forma isolada, ele estará se referindo aos hidratos de gás natural (IUPAC, 2014, SLOAN; KOH, 2008).

Desta forma, hidratos de gás são compostos cristalinos, pertencentes à classe dos clatratos, macroscopicamente semelhantes ao gelo, que se formam em condições

favoráveis de temperatura e pressão (Figura 2.1). Na literatura, o primeiro registro ocorreu em 1811. No trabalho desenvolvido por Davy (1811), o autor observou que um sistema com $\text{Cl}_{2(g)}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ apresentava mudança de fase em temperatura superior a do congelamento da água pura. Tal mudança era devida à formação dos hidratos, termo utilizando somente em trabalhos posteriores.



Figura 2.1: Bloco de hidratos formado em laboratório do CENPES. Retirado de Valim (2015).

A primeira fase dos trabalhos tinha um cunho puramente acadêmico e objetivava identificar os compostos que formavam hidratos, quantificar a composição do sólido e medir propriedades físicas. Esta fase se estendeu entre o ano de 1811 e meados da década de 1930. Sloan e Koh (2008) listam os principais trabalhos desenvolvidos nesta primeira fase. Destacam-se as descobertas de um segundo tipo de formador de hidrato de gás, o $\text{Br}_{2(g)}$, em 1828; de um ponto invariante no diagrama de equilíbrio P vs T , em 1884; dos primeiros hidratos formados por uma mistura de gases, $\text{CO}_2 + \text{PH}_3$ e $\text{H}_2\text{S} + \text{PH}_3$, em 1877 e 1882; e da primeira previsão das condições de formação, em 1902.

Com o desenvolvimento da indústria do petróleo nos EUA e observação dos primeiros casos de bloqueios em linhas de escoamento de gás, ocorre o surgimento da segunda fase. Nela, o foco está nos hidratos de gás natural e os principais interesses foram: obter dados de equilíbrio, elaborar métodos de prevenção e mitigação de bloqueios e prever as condições de formação.

Novamente, Sloan e Koh (2008) apresentam uma compilação dos principais trabalhos desta nova fase. Alguns trabalhos que merecem destaque são: obtenção de uma correlação para determinação das condições de formação e descoberta dos ITs por Hammerschmidt, em 1934; resultados de difração de raio X em cristais que identificaram as estruturas cristalinas sI e sII por von Stackelberg, em 1949; desenvolvimento da modelagem baseado em termodinâmica estatística para cálculo do potencial químico do hidrato por van der Waals e Platteeuw, em 1959, e de um método iterativo para o cálculo da pressão de formação por Parrish e Prausnitz, em 1972.

2.2 Estrutura dos hidratos

Hidratos de gás natural são compostos não estequiométricos que podem ter diferentes estruturas cristalinas. Nas condições típicas de produção de petróleo, somente duas estruturas cristalinas são encontradas: sI e sII. Outras estruturas observadas para os hidratos clatratos são: a) Estrutura sH - formada na presença de metano junto com alguns componentes da fração gasolina e nafta do petróleo; b) Estrutura MH-II e MH-III – formadas a partir de metano em pressão superior a 1 GPa; c) Estruturas sIII-VII, sT, etc – formadas por moléculas não presentes no gás natural (SLOAN; KOH, 2008, JEFFREY, 1984, LOVEDAY; NELMES; GUTHRIE, 2001).

A Figura 2.2 mostra a representação gráfica das estruturas sI e sII. Primeiramente, observa-se que ambas as estruturas possuem cavidades com tamanhos diferentes. Enquanto a célula cúbica unitária da estrutura sI possui 2 cavidades

pequenas com 12 faces pentagonais e 6 cavidades grandes com 12 faces pentagonais e 2 faces hexagonais, a estrutura sII possui 16 cavidades pequenas com 12 faces pentagonais e 8 cavidades grandes com 12 faces pentagonais e 4 faces hexagonais. Nesta representação, os átomos de oxigênio da água se localizam nos vértices.

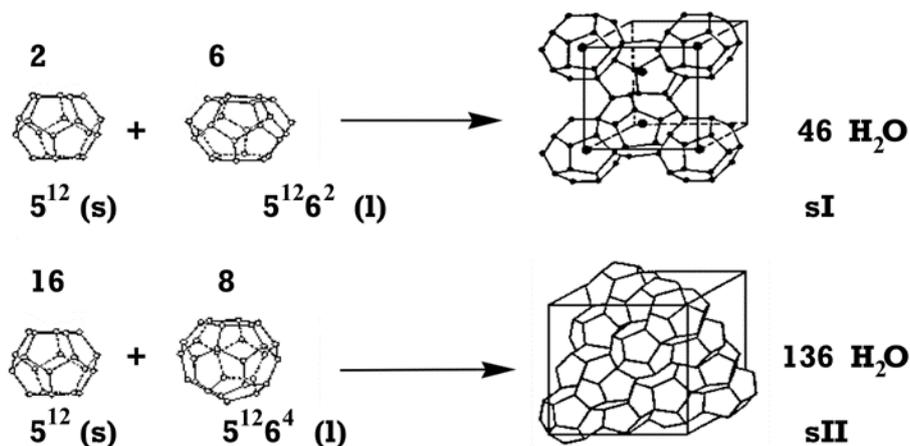


Figura 2.2: Representação gráfica das estruturas cristalinas dos hidratos: a) sI, b) sII. Retirado de Sloan e Koh (2008).

Há regras empíricas baseadas na razão entre tamanho de cavidade (premissa de cavidade rígida) e tamanho do hóspede que tentam explicar a formação da estrutura (SLOAN et al., 2011). A Tabela 2.1 mostra a razão entre os diâmetros do hóspede e da cavidade para as estruturas sI e sII. Caso a razão seja superior a 1, a molécula hóspede causa distorção na cavidade, o que pode acarretar na desestabilização da estrutura. Caso esta razão seja inferior a 0,85, o hóspede pode ser incapaz de estabilizar a cavidade. Desta forma, o n-butano não pode formar hidratos com estrutura sI ou sII. A molécula de metano é capaz de ocupar todas as cavidades, mas estabiliza a estrutura sI quando puro, enquanto que o propano só é capaz de ocupar a cavidade grande da estrutura sII.

Tabela 2.1: Razão entre tamanhos de hóspede e cavidade para alguns componentes do gás natural.

Razão entre diâmetro do hóspede e diâmetro da cavidade				
Formador	Estrutura sI		Estrutura sII	
	Cavidade pequena	Cavidade grande	Cavidade pequena	Cavidade grande
Metano	0,855	0,744	0,868	0,655
Etano	1,08	0,939	1,10	0,826
Propano	1,23	1,07	1,25	0,943
i-butano	1,27	1,11	1,29	0,976
n-butano	1,39	1,21	1,41	1,07
CO ₂	1,00	0,834	1,02	0,769
H ₂ S	0,898	0,782	0,912	0,687
N ₂	0,804	0,700	0,817	0,616

Observa-se que a maior parte dos hidratos formados nas condições típicas de exploração de petróleo possuem estrutura sII. Uma pequena fração de propano é capaz de estabilizar preferencialmente tal estrutura (SLOAN et al., 2011; SLOAN; KOH, 2008). Entretanto, ressalta-se que somente um cálculo termodinâmico é capaz de prever a existência do hidrato, a ocupação da cavidade e a estrutura cristalina.

Outro ponto que merece destaque é a possibilidade de componentes, como o metanol e o etanol, utilizados nas operações de produção como inibidores termodinâmicos, ponto que será apresentado posteriormente neste trabalho, poderem ser um hóspede em condições drásticas de temperatura e pressão (CHAPOY et al., 2008; MURTHY, 1999; ØSTERGAARD et al., 2002).

2.3 Equilíbrio de fases e métodos de predição de formação de hidratos

Diagramas de equilíbrio de fases são representações gráficas que correlacionam propriedades termodinâmicas de interesse. O primeiro passo para entendê-los consiste na aplicação da regra de fases de Gibbs no sistema termodinâmico a ser estudado. Esta equação estabelece uma correlação entre o número de fases (*Fase*) e o número de componentes (*Comp*) para determinação do número de graus de liberdade (*GL*). Por sua vez, o número de graus de liberdade indica quantas variáveis intensivas devem ser especificadas a fim de se determinar completamente o estado termodinâmico do sistema (Equação (2.1)).

$$GL = Comp - Fase + 2 \quad (2.1)$$

A Figura 2.3 mostra um diagrama P-T típico para sistemas com um único formador e excesso de água (*Comp* = 2). Logo, aplicando-se a regra de fases de Gibbs: $GL = 4 - Fase$. Nas regiões do diagrama onde há 2 fases, observam-se superfícies de estabilidade; 3 fases, linhas de contorno e 4 fases, pontos invariantes.

Neste diagrama, para temperaturas inferiores a 273,15 K (temperatura de fusão/congelamento da água), observa-se o equilíbrio entre o gelo (I) e o vapor (V) para baixas pressões. Elevando-se a pressão, a fase gelo desaparece e o novo equilíbrio passa a ser Hsl (hidrato – estrutura sl) e vapor. Aumentando-se ainda mais a pressão, surge a fase líquido orgânico (Lhf) em detrimento da fase vapor. Novamente, estas duas regiões são delimitadas por uma linha de equilíbrio trifásico, onde coexistem as fases Lhf-V-Hsl. Caso a temperatura seja superior ao ponto de fusão da água, a fase gelo desaparece e há o aparecimento da fase líquido aquoso (Lw), para baixas pressões. Novamente, há uma linha de equilíbrio trifásico (Lw-I-V) delimitando as duas regiões. No diagrama também são observados dois pontos quádruplos, denominados Q1 e Q2.

Nestes pontos invariantes, coexistem 4 fases em equilíbrio: I+HsI+V+Lw e Lw-V-HsI+Lhf, respectivamente. Entretanto, a condição de existência do segundo ponto quádruplo é o ponto crítico L~V do componente formador se situar fora da região de hidrato estável. O metano, por exemplo, não obedece esta condição, não possuindo, assim, o segundo ponto quádruplo.

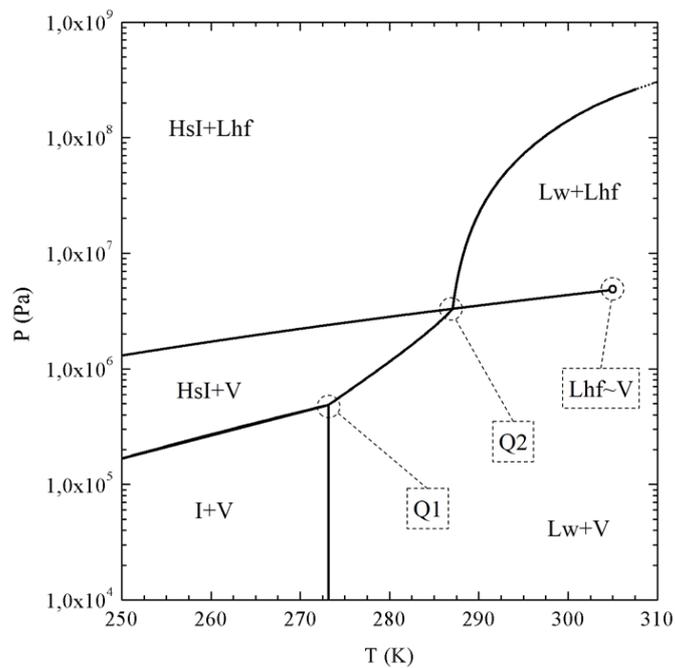


Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio para o sistema H₂O/etano na proporção 50 % molar.

Retirado de Segtovich (2014).

Como é completamente inviável se determinar experimentalmente os pontos de equilíbrio T e P para todas as composições possíveis, foi necessário o desenvolvimento de modelos preditivos. Os primeiros modelos são de natureza empírica e atualmente possuem valor puramente histórico. Desta forma, eles não serão discutidos neste trabalho. Entretanto, a literatura ainda reporta o desenvolvimento de correlações

empíricas para situações nas quais não há dados experimentais (LU; CHOU; BURRUSS, 2008).

Entre os anos de 1949 e 1952, a execução de experimentos de difração de raios-X permitiu a identificação das estruturas cristalinas *sl* e *sll*. Com isso, Van de Waals e Platteeuw (1959) desenvolveram um modelo baseado em termodinâmica estatística para calcular o potencial químico da água na fase hidrato. Neste modelo, a diferença do potencial químico da água na fase hidrato é calculada em função da fração de cavidades ocupadas. As principais considerações do modelo são:

- a) Uma cavidade não contém mais do que uma molécula hóspede;
- b) As moléculas hóspedes não causam distorções nas cavidades da rede cristalina;
- c) As interações existentes entre as moléculas hóspedes e hospedeiras são do tipo forças de van der Waals fracas e se estendem somente pela primeira camada de moléculas de água da cavidade que a molécula hospede se situa;
- d) O sistema é descrito pela termodinâmica estatística clássica, não sendo necessário a contabilização de efeitos quânticos.

Atualmente, a maioria dos modelos se baseia nesta modelagem. Sua dedução foge ao escopo da dissertação. Mais informações podem ser encontradas nos trabalhos de Hill (1960) e McQuarrie (1976) para entendimento dos principais conceitos da termodinâmica estatística e nos trabalhos de Van der Waals e Platteeuw (1959), Parrish e Prausnitz (1972) e Segtovich (2014) para entendimento dos algoritmos de cálculo.

Estes algoritmos estão presentes em inúmeros programas comerciais, tais como o PVTsim, desenvolvido pela Calsep; o Hydraflash, desenvolvido pela Heriot-Watt University e o CSMGem, desenvolvido pela Colorado School of Mines. A PETROBRAS também possui seu próprio simulador, o HYD, desenvolvido em parceria com a EQ/UFRJ.

2.4 Mecanismos de formação de bloqueios

A formação de bloqueios por hidratos é de grande preocupação na área operacional. Eles aumentam o lucro cessante e o dispêndio em sondas, barcos de apoio ou outros recursos que não seriam utilizados em operação normal. Além disso, como sua formação pode ocasionar perdas econômicas significativas, por vezes são adotados procedimentos operacionais bastantes conservadores que demandam tempo e grande quantidade de produtos químicos, tais como: *diesel*, etanol, MEG; aumentando os custos operacionais. A Figura 2.4 ilustra casos de bloqueios por hidratos encontrados em plataformas operadas pela Petrobras na costa brasileira.



Figura 2.4: Exemplos de bloqueios por hidratos. Retirado de Valim (2015).

A condição necessária, mas não suficiente, para a existência do bloqueio é a presença de água e moléculas hóspedes em condições termodinâmicas favoráveis. Caso ela seja obedecida, o aparecimento do bloqueio pode ser dividido nas seguintes etapas: 1) Nucleação dos cristais; 2) Crescimento; 3) Aglomeração; 4) Deposição.

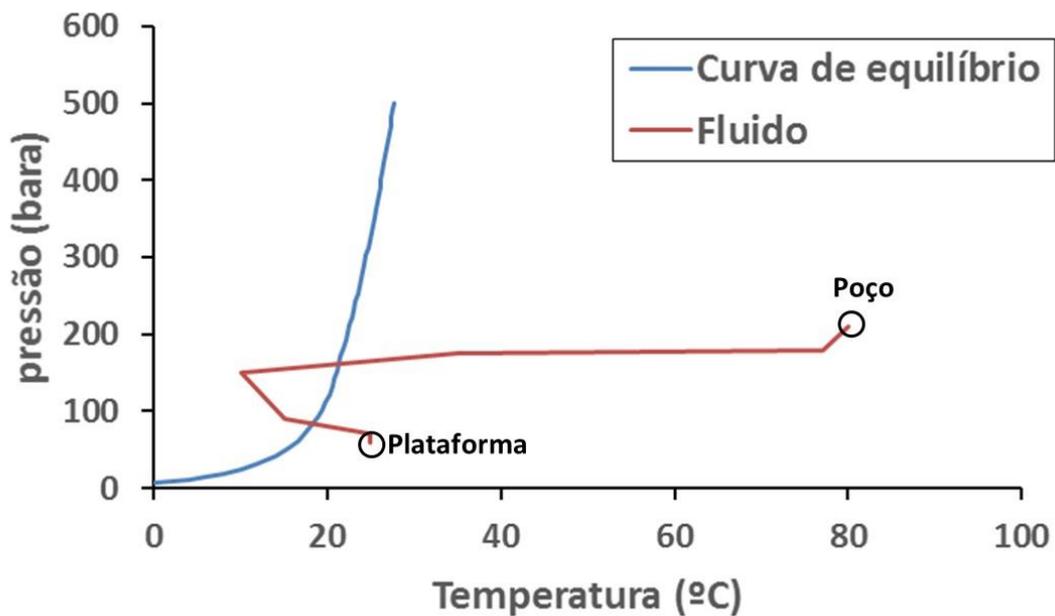


Figura 2.5: Perfis de temperatura e pressão para o escoamento de um fluido produzido.

No tocante à condição necessária, os hóspedes são naturalmente encontrados na exploração do campo e o fluido pode experimentar as condições favoráveis à formação do bloqueio, conforme ilustra a Figura 2.5. Esta figura exemplifica o perfil de temperatura e pressão, para um cenário de produção de óleo sem isolamento térmico na linha, encontrado em campos de águas profundas. Observa-se que durante o escoamento, o sistema pode entrar no envelope de hidratos (região a esquerda da curva azul). Mesmo nos cenários onde não há escoamento dentro do envelope durante o estado estacionário, o sistema pode entrar durante os transientes de parada e partida

de produção. Como regra de bolso, a temperatura em profundidades maiores que 800 m é próxima a 4 °C. Nesta temperatura, a maior parte dos sistemas está dentro do envelope de hidratos para as pressões típicas encontradas em linhas de produção (VALIM, 2015).

O processo de nucleação é estocástico, desafiador tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, podendo ser classificado em primária (homogênea ou heterogênea) e secundária. A nucleação primária ocorre na ausência de cristais já formados. Caso também ocorra na ausência de impurezas, ela é classificada como homogênea; caso contrário, heterogênea. A probabilidade de formação dos núcleos em fase gasosa saturada com água é extremamente baixa e os modelos desenvolvidos se baseiam na formação dos cristais em fase aquosa (ENGLEZOS et al., 1987; SLOAN; KOH, 2008).

O processo de crescimento do cristal é uma combinação de três fatores: 1) A cinética de incorporação na superfície; 2) A transferência de massa para a superfície no cristal em crescimento e 3) A transferência de energia devido à liberação de calor na superfície do cristal em desenvolvimento. A literatura é incipiente em modelos que prevejam de forma acurada a taxa de crescimento do cristal. Além disso, os dados obtidos em laboratório são aparato dependentes. Mais detalhes sobre o processo de crescimento do cristal podem ser encontrado em Ferreira (2015), Sloan e Koh (2008) e Teixeira (2013).

Assim como os modelos cinéticos, os modelos de aglomeração e deposição também são incipientes. Não há um modelo consolidado que acople o escoamento com a quebra e o crescimento das partículas no meio. A literatura também está em busca de dados experimentais de adesão entre partículas de hidratos e partículas de hidratos-parede. Novamente, mais detalhes sobre os modelos de aglomeração e deposição podem ser encontrados nos trabalhos de Ferreira (2015) e Sloan e Koh (2008).

Desta forma, como não existe um modelo unificado de formação, crescimento e aglomeração de hidratos que envolva todas as combinações possíveis das fases

presentes, Sloan *et al.* (2011) sugere dividir o número de sistemas diferentes em quatro a fim de abordar em separado cada caso. São eles: a) Sistemas óleo dominantes; b) Sistemas gás dominante; c) Sistemas gás condensado e d) Sistemas com alto BSW.

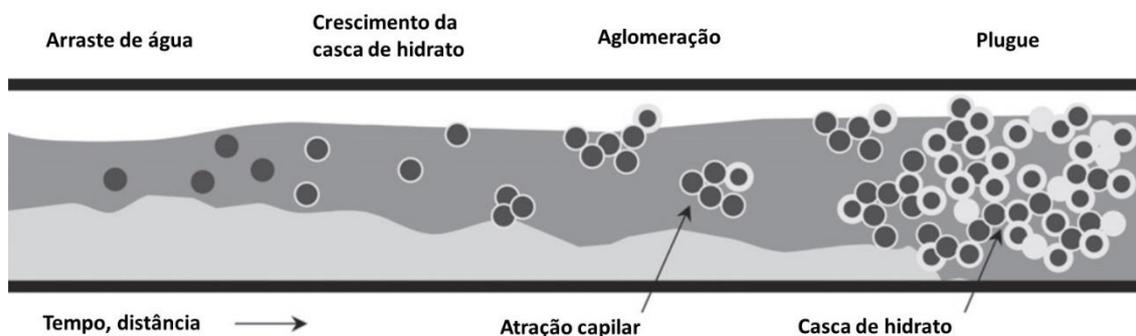


Figura 2.6: Formação de hidratos em sistema óleo dominante. A porção cinza claro representa a água; a porção cinza, o óleo e a porção branca, gás (Adaptado de SLOAN *et al.* (2011)).

Sistemas óleo dominantes são aqueles dominados pela presença do óleo, o qual emulsiona toda água líquida. Também há presença de gás. A Figura 2.6 ilustra o mecanismo de formação de hidratos para este sistema. Inicialmente é representado um sistema em que fluem 3 fases segregadas (vapor, líquido aquoso e líquido rico em hidrocarboneto). Durante o escoamento, o óleo é capaz de emulsionar totalmente a água com tamanho de gotas tipicamente inferior a 50 μm . Quando o sistema entra na região propícia a formação de hidratos, pode ocorrer a formação de uma casca de hidratos nas gotas de água. A água líquida não convertida na superfície da casca acarreta no aumento da força capilar de atração entre duas partículas de hidratos. Desta forma, duas partículas possuem elevada probabilidade de se aglomerar. Tais aglomerados podem se unir ao longo do escoamento e causar a formação de um bloqueio.

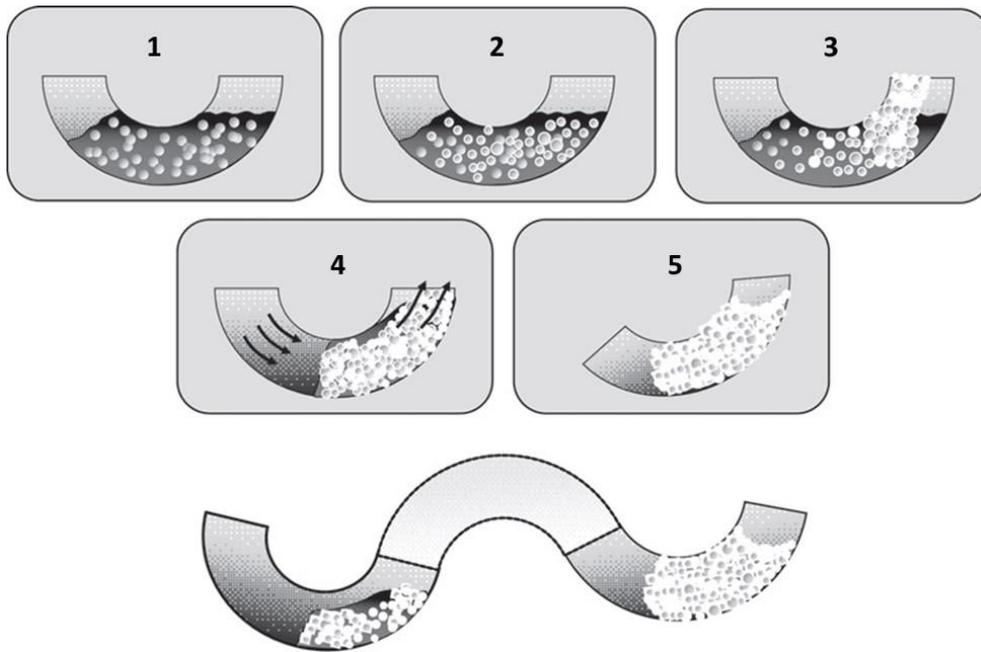


Figura 2.7: Formação de hidratos em sistema gás dominante (Adaptado de Sloan *et al.* (2011)).

Sistemas gás dominantes são aqueles que possuem pequenas quantidades de líquido, seja ele hidrocarboneto ou aquoso. No mecanismo proposto por Sloan *et al.* (2011), há necessidade de acúmulo de água em um trecho da linha (Figura 2.7). Caso o gás escoe pela água dentro do envelope de hidratos, pode ocorrer a formação dos cristais e formação local de depósitos. Como não estão consolidados e havendo alguma instabilidade no sistema devido à variação local de velocidade, por exemplo, os aglomerados podem se desprender da linha e acumular a jusante do fluxo. É comum ocorrer a obstrução em local diferente de onde o hidrato foi formado.

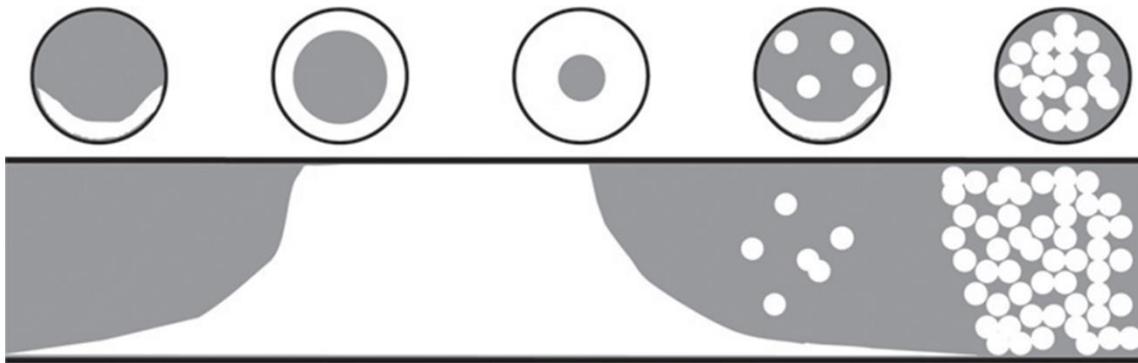


Figura 2.8: Formação de hidratos em sistema gás condensado. A porção cinza representa o condensado e a porção branca representa os hidratos (Adaptado de Sloan *et al.* (2011)).

Sistemas gás condensado também possuem água, gás e óleo. Entretanto, diferentemente do sistema óleo dominante, o óleo não emulsiona a água. Conforme pode ser visto na Figura 2.8, quando o fluido atinge uma região dentro do envelope de estabilidade, pode ocorrer a nucleação e o crescimento de hidratos na parede da tubulação. Esta região é propícia para formar os hidratos devido a menor temperatura quando comparado ao centro do escoamento. Este depósito é instável; o crescimento deste anel de hidratos ocorre até o sistema sofrer alguma instabilidade, por exemplo, mudança no regime de escoamento. Desta forma, estes pedaços se soltam da tubulação e podem se compactar em outra região formando um bloqueio.

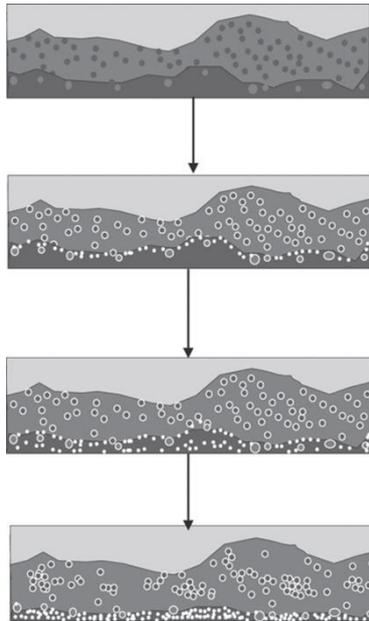


Figura 2.9: Formação de hidratos em sistema com alto BSW (Adaptado de Sloan *et al.* (2011)).

Em sistemas com alto BSW, a água não se encontra totalmente emulsionada, existindo, portanto, uma fase aquosa contínua. Neste sistema, ilustrado na Figura 2.9, quando o sistema entra no envelope de hidratos, pode ocorrer nucleação/ crescimento dos sólidos em todas as interfaces onde há contato entre o gás e a água. Posteriormente, os cristais começam a se aglomerar, aumentando a viscosidade do meio e o risco de formação de um bloqueio.

2.5 Métodos de prevenção à formação de bloqueios

Conforme fora dito, durante a produção de um reservatório, pode existir a produção de óleo, gás e/ou água e três fases no escoamento: fase líquida rica em hidrocarboneto, fase líquida rica em água e vapor. Dependendo do fluido escoado, do perfil termo-hidráulico da linha, das características do escoamento, como o tempo de

residência dos fluidos e o próprio padrão de escoamento, escolhe-se a forma mais adequada de prevenir o aparecimento de um bloqueio por hidratos.

Entretanto, conforme pôde ser observado no item anterior, nem sempre a formação de hidratos implica em formação de bloqueio. Desta forma, é comum a não necessidade de se adotar algum tipo de medida de prevenção. Cada operadora tem sua própria metodologia para analisar o risco, o que inclui análises laboratoriais, resultados de *flowloop* e uso de simuladores (VALIM, 2015).

Na hipótese de existir risco de bloqueio, são adotadas as medidas preventivas na fase conceitual do projeto. Tais métodos de prevenção podem ser divididos em 4 grandes grupos: uso de isolamento térmico; uso de inibidores químicos, aquecimento/despressurização e uso de inertes. É comum o uso simultâneo de mais de uma forma de prevenção.



Figura 2.10: Exemplo de linha flexível isolada utilizada em campos da PETROBRAS (Retirado de Valim (2015)).

Um dos principais métodos para se evitar o aparecimento de hidrato é a utilização do isolamento térmico (Figura 2.10). Seu uso implica na redução da perda de energia térmica para o ambiente e, assim, evita que o sistema entre na região de estabilidade de hidratos. Como a capacitância térmica do gás é baixa, sua principal aplicação se dá em linhas de óleo. O isolamento pode ser o único método de prevenção durante o regime estacionário. Além disso, para os casos em que há interrupção no escoamento dos fluidos, também aumenta o tempo que o sistema fica fora do envelope de estabilidade (VALIM, 2015).

No segundo grupo de metodologias de prevenção está o uso de inibidores químicos. Eles podem ainda ser subdivididos em dois grandes subgrupos: os inibidores termodinâmicos (IT's) e os inibidores de hidratos de baixa dosagem (*Low Dosage Hydrate Inhibitors* - LDHI's) (KELLAND, 2009).

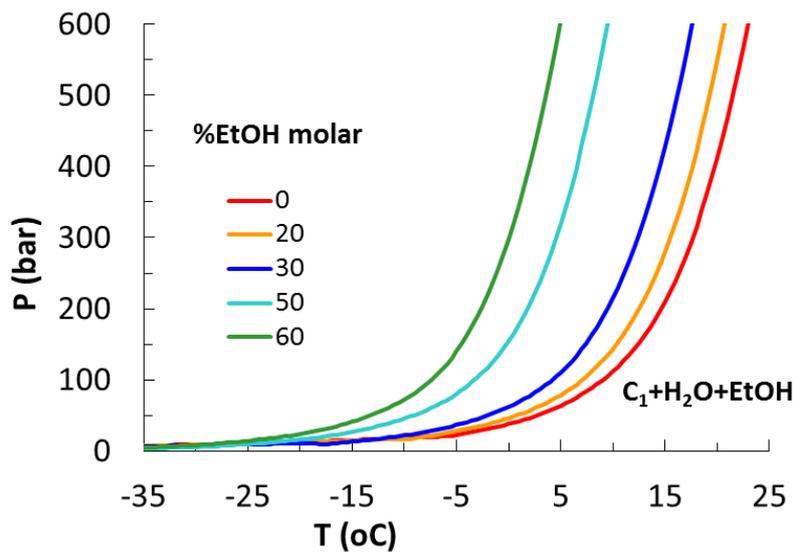


Figura 2.11: Efeito da inibição termodinâmica do etanol (sistema H₂O e metano – 50 % mássico; teores de etanol em percentagem molar em relação à água). Retirado de Valim (2015).

Os inibidores termodinâmicos deslocam a curva de formação de hidratos para condições mais severas, ou seja, para um determinado valor de pressão, o hidrato se forma em menores níveis de temperatura, conforme ilustrado na Figura 2.11. Para atuarem devem estar misturados com a água. As classes químicas mais comuns de ITs são os álcoois e os sais inorgânicos.

A composição da água produzida contém inúmeros sais inorgânicos, tais como o NaCl, KCl, CaCl₂, etc. Desta forma, o sistema conta com uma certa inibição termodinâmica natural. Adicionalmente, os principais inibidores acrescentados são metanol (MeOH) e monoetilenglicol (MEG). A PETROBRAS, por questões históricas, utiliza o etanol (EtOH) ao invés do MeOH (VALIM, 2015).

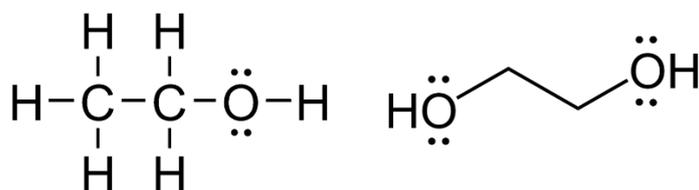


Figura 2.12: Representação estrutural das moléculas de EtOH (a esquerda) e MEG (a direita).

Do ponto de vista molecular e seguindo uma abordagem não quântica, o efeito de inibição é causado pela natureza atrativa dos átomos de oxigênio presentes nas moléculas do MEG e EtOH, por exemplo (Figura 2.12). Cada átomo do oxigênio do grupo hidroxila possui dois pares de elétrons livres e atrai para si as moléculas de água da vizinhança, dificultando a formação das cavidades. Para os inibidores salinos, o efeito é semelhante; a atração da água é devida à carga iônica (BERNAL; FOWLER, 1933).

Diferentemente dos inibidores termodinâmicos, os inibidores de baixa dosagem não alteram a região de estabilidade (TEIXEIRA, 2013). Há duas classes de LDHIs: cinéticos e anti-aglomerantes.

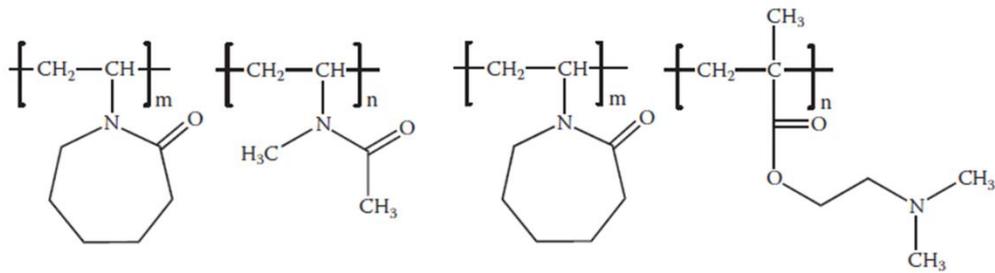


Figura 2.13: Exemplos de KIs da classe vinil lactama (Retirado de Kelland (2009)).

Os inibidores cinéticos (*Kinetic Inhibitors* – KIs) são polímeros de baixo peso molecular (princípio ativo) dissolvidos em algum meio (veículo). O mecanismo de atuação não é bem compreendido. Evidências sugerem que eles podem tanto atuar na etapa de nucleação, evitando a formação de um raio crítico de nucleação, quanto na etapa de crescimento do cristal. Neste segundo caso, alguns grupos presentes na molécula participariam da cavidade, porém, provocariam uma distorção e, assim, limitariam o crescimento do cristal (KELLAND, 2009; SLOAN et al., 2011).

A efetividade do produto é fortemente dependente da temperatura de sub-resfriamento, definida como a diferença entre a temperatura de equilíbrio e a operacional para uma mesma pressão. Quanto maior este valor, menor é a efetividade do produto, ou seja, menor o tempo que os cristais se formam. Os experimentos realizados no CENPES ao longo dos anos mostraram que este limite está na faixa entre 5-12 °C (TEIXEIRA; CAMPOS; VALIM, 2013). Há relatos da aplicação conjunta de KI e IT nos cenários de alto sub-resfriamento (KHODAVERDILOO et al., 2016; SZYMCZAK et al., 2006).

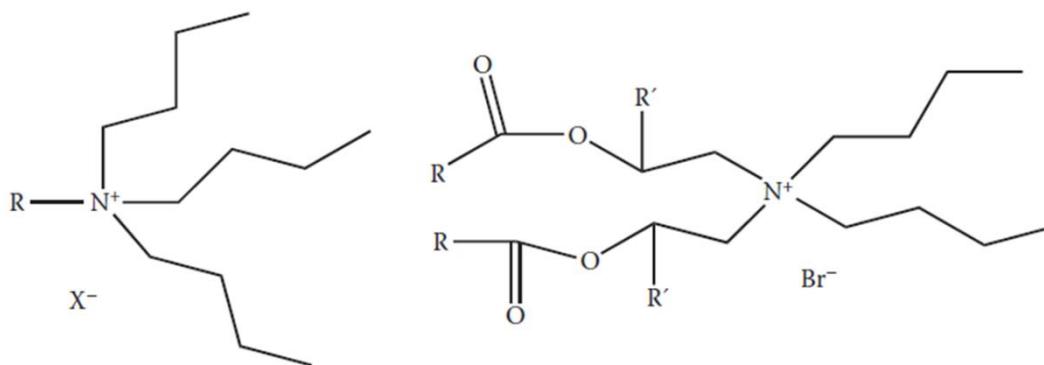


Figura 2.14: Exemplo de AAs da classe sal quaternário de amônio. R = longa cadeia alquil; R' = H ou CH₃ e X = Ânion (Retirado de Kelland (2009)).

Conforme o próprio nome sugere, os inibidores antiaglomerante (*Anti-Aglomerants* – AA) atuam na etapa de aglomeração das partículas. Assim como os inibidores cinéticos, eles são polímeros de baixo peso molecular (princípio ativo) dissolvidos em algum meio (veículo). Há necessidade da presença de uma fase hidrocarboneto para carrear as partículas de hidratos formadas (KELLAND, 2009; SLOAN et al., 2011).

Os primeiros AAs descobertos eram surfactantes que possuíam uma cabeça “hidratafílica” que interagiu com a cavidade e uma cauda “oleofílica” que mantinha os cristais suspensos no meio (Figura 2.14). Estes produtos estabilizavam a emulsão e, assim, acarretavam problemas no tratamento da água de descarte da plataforma. Entretanto, atualmente o CENPES recebe grande quantidade de produtos comerciais que desestabilizam a emulsão. O mecanismo de atuação destes novos produtos é desconhecido. Ressalta-se que os petróleos da bacia de Campos possuem componentes polares, como, por exemplo, asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos que estabilizam a emulsão e atuam como AA natural (TEIXEIRA; VALIM, 2018).

No terceiro grupo está o uso de aquecimento e despressurização. Em vias gerais, o aquecimento pode ser dividido em dois grandes grupos: aquecimento elétrico e aquecimento não elétrico. O primeiro grupo reúne tanto técnicas que utilizam a *flowline* como um condutor elétrico quanto técnicas em que se instala um elemento externo a *flowline* para aquecê-la. Já no segundo grupo, o aquecimento se faz através da troca térmica com outro fluido ou através da geração química de energia. O objetivo é manter o sistema fora do envelope de hidratos, podendo ser projetado para uso contínuo ou situações de paradas de produção.

Já a despressurização não é aplicável durante o escoamento em estado estacionário. Ela corresponde a uma medida contingencial para se evitar o bloqueio de linhas de óleo nos casos de parada de produção. Há inúmeros relatos na PETROBRAS que esta medida é suficiente para evitar que o sistema entre na região de estabilidade de hidratos (VALIM, 2015).

No último grupo dos métodos de prevenção de bloqueios está o uso de inertes. Assim como a despressurização, o uso de inertes também é uma medida contingencial e consiste na substituição do conteúdo de uma linha por um fluido que não formará hidratos ao se retornar à produção, como óleo morto e *diesel*.

2.6 Arranjo de produção de petróleo tipo poço satélite

A Figura 2.15 mostra o arranjo de produção tipo poço satélite, bastante comum em operadoras de petróleo (VALIM, 2015). Nele, há duas linhas principais denominadas produção e serviço, localizadas entre a árvore de natal molhada (ANM) e a unidade estacionária de produção (UEP). A linha de produção (LP) é responsável pelo escoamento do fluido produzido do reservatório para a UEP. Já a linha de *gas lift* (LGL) é responsável por levar uma corrente do gás produzido novamente para a coluna de

produção de forma a aumentar a produção do poço. Já a Figura 2.16 detalha um pouco melhor o arranjo das válvulas e as possíveis vias de comunicação entre as linhas.

Durante interrupção do escoamento, existe uma tendência natural de segregação das fases do fluido produzido. Por conta da diferença de densidade, há formação de uma capa de gás no trecho mais elevado da tubulação e no trecho mais baixo, caso o poço produza água, há formação de uma fase emulsionada (emulsão água-em-óleo) ou de mais duas fases: aquosa e oleosa.

Um procedimento operacional usual nestes casos de parada de produção consiste em fechar as válvulas M1 e W1, isolando a coluna de produção da linha de produção. Assim, a montante da ANM surge uma fase gasosa e a jusante da ANM, uma fase aquosa ou emulsionada. Na reabertura, caso nenhuma medida operacional tenha sido adotada e nas hipóteses de o sistema estar dentro do envelope de hidratos e de existir o contato entre as fases gasosa e aquosa (ou emulsão), há risco da formação de um bloqueio (VALIM, 2015).

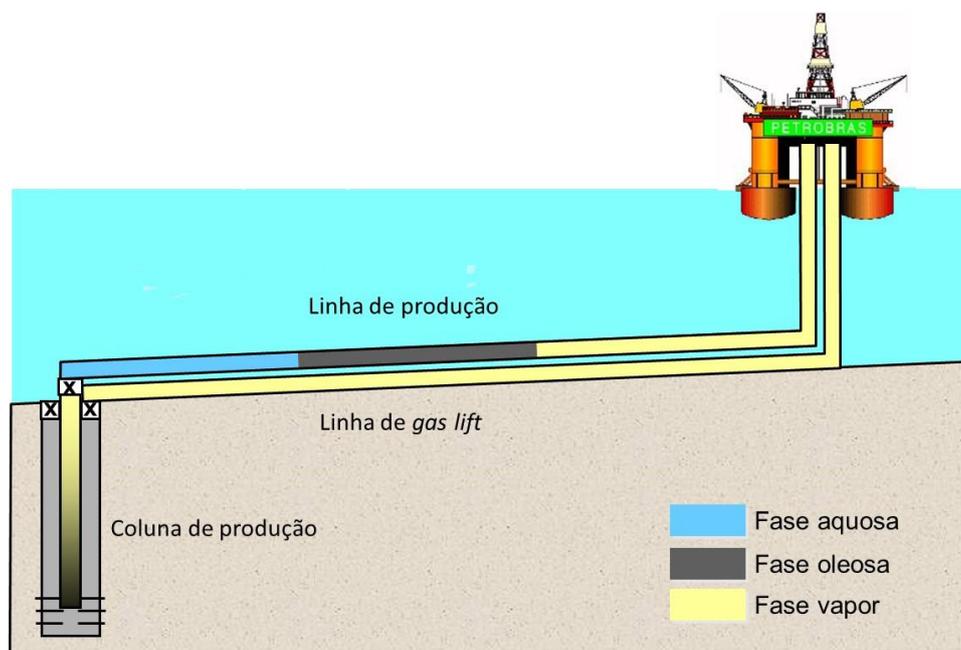


Figura 2.15: Situação dos fluidos nas linhas de produção e serviço e na coluna de produção após uma parada de produção em um arranjo típico da Petrobras.

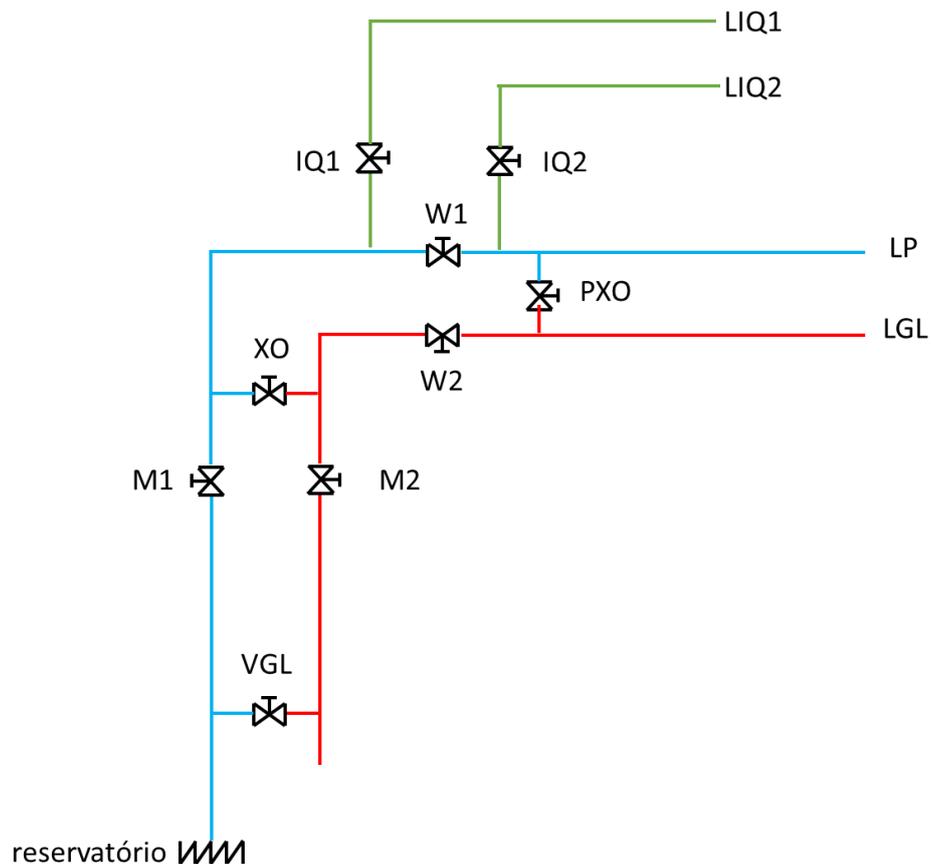


Figura 2.16: Esquemático simplificado das válvulas e sensores existentes no circuito de produção.

Nomenclatura: a) Válvulas: W = *Wing*; M = *Master*; XO = *Crossover*; PXO=*Pig Crossover*; IQ = *Injeção Química*; VGL = *Válvula de gas lift*; b) Linhas: LP=*Linha de Produção*; LGL=*Linha de gas lift*; LIQ = *Linha de Injeção Química*

O foco desta dissertação é estudar a dinâmica de mistura entre ITs e a coluna de água (ou emulsão) formada a jusante da ANM, de modo a evitar a formação de um bloqueio. Esta injeção pode ser feita de duas maneiras: 1) Via LGL e válvulas XO ou PXO; 2) Via linhas de injeção química.

Os diâmetros das linhas assim como a capacidade de bombeio variam de acordo com o projeto. Tipicamente, as linhas de produção possuem diâmetro interno de 6 in e as linhas de *gas lift*, 4 in. As mangueiras de injeção química possuem 0,5 in e podem se

conectar tanto a montante quanto a jusante da W1. Para as 3 linhas, o comprimento pode variar entre 2 a 30 km.

No tocante à capacidade de bombeio, as plataformas possuem duas classes de bombas. A primeira denominada de “bombas de serviço” opera entre 40-120 m³/h e são utilizadas para circulação de fluidos diretamente via LP. A segunda classe tem bombas de menor capacidade de injeção (em torno de 5-70 l/h) e são utilizadas para injeção de algum inibidor utilizado em garantia de escoamento via linha de injeção química.

2.7 Estudos sobre misturação entre inibidores termodinâmicos e água

A literatura é incipiente em dados experimentais de misturação entre inibidor termodinâmico e água. Na Petrobras, a ideia de se utilizar IT para inibir água fora estudada por Freitas *et al.* (s.d.).

No estudo de Freitas *et al.* (s.d.), os autores construíram um aparato experimental transparente, feito de PVC, para simular a injeção de IT na linha de produção através da linha de serviço. A linha que representava a LP media 7,5 m e possuía 1 in de diâmetro. O inibidor utilizado foi o etanol, injetado em diferentes vazões. Testou-se também o uso do ar comprimido como forma de se aumentar a turbulência e, assim, homogeneizar o meio. Os autores concluíram que, em escoamento laminar, a injeção de etanol não é efetiva. Após a injeção, o inibidor se concentrava no topo, ficando com baixa concentração no fundo. Segundo o autor, em campo, o escoamento na injeção do IT seria laminar ou transicional, logo a aplicação do álcool seria inviável sem uma outra fonte de turbulência.

Gonçalves, Freitas e Pimenta (2003) estudaram o emprego do MEG para inibir a formação de hidratos durante intervenções submarinas na ANM. Nestas intervenções, é inevitável a entrada de água do mar no equipamento, logo haverá contato entre o gás natural e a água e, assim, alto risco de formação de hidratos. Como o MEG é mais denso

do que a água e, assim, se posiciona preferencialmente nos trechos mais baixos, ele foi escolhido para esta aplicação. No estudo foi construído um aparato experimental que simulava o trecho da ANM compreendido entre as válvulas S2, W2 e M2. No aparato, havia dois pontos de retiradas de alíquotas: um próximo à região correspondente à M2 e outro próximo à W2. Como conclusões, os autores constataram que esta aplicação era efetiva caso o inibidor seja posicionado diretamente acima da ANM. Além disso, eles identificaram que após 15 min de adição, a concentração do inibidor não se alterava (em torno de 55% mássico) nos dois pontos de retirada.

Herrmann *et al.* (2004) estudaram a inibição da água presente em um *header*³ por metanol. O header possuía comprimento igual a 360 in e diâmetro igual a 8 in. Os testes analisaram a influência do BSW (5 a 80%), da inclinação (-3 e 5°), da fração volumétrica de gás presente no header e da densidade do óleo (um mais leve e outro mais pesado que o metanol). Os autores concluíram que a inibição é fortemente influenciada pela quantidade de gás, inclinação e BSW. Além disso, o aumento da quantidade injetada de metanol pode não aumentar a concentração do inibidor na água em alguns trechos do equipamento.

Dellecase *et al.* (2013) estudaram a injeção de MEG e metanol em *jumpers*⁴ e *manifolds*⁵ para inibir a formação de hidratos durante a partida do poço. Os experimentos foram conduzidos em um *jumper* transparente com 30 m de comprimento e 3 in de diâmetro. Os experimentos consistiam em preencher o jumper com água e, posteriormente, injetar o IT, variando velocidade e volume de injeção. Os resultados mostraram que, quando se deslocava a água com volume de inibidor igual ao do jumper e com baixa velocidade (inferiores a 0,15 m/s), o MEG se concentrava, preferencialmente, no fundo, enquanto que, na mesma condição, o metanol cortava a

³ Linha responsável por reunir/dividir o escoamento de outras linhas.

⁴ Seção de tubulação pré-fabricada que faz a conexão entre a ANM e o *manifold*.

⁵ Equipamento composto por diferentes válvulas e linhas responsável por reunir o escoamento de outras linhas.

água, se concentrando preferencialmente no topo. Nos casos nos quais se injetou IT igual à metade do volume do jumper, se obteve regiões de concentração de inibidor tendendo a zero nos trechos finais do *jumper*. Os autores também perceberam que quando se utiliza uma solução salina (12% mássico NaCl), a troca de fluidos é mais difícil caso se utilize MEG por conta da diferença de densidade. Em relação ao metanol, este efeito é menor pronunciado e se observa que sua concentração nos pontos mais baixos é superior ao caso no qual se utiliza água pura.

3 Fluidodinâmica Computacional e o Software OpenFOAM

O objetivo deste capítulo é apresentar a fluidodinâmica computacional e introduzir o *software* de CFD OpenFOAM. Como referências bases para sua elaboração, foram utilizados os trabalhos de Chung (2002), Jasak (1996), Patankar (1980) e Peyret (1996).

3.1 Fluidodinâmica computacional

Fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics* – CFD) é uma técnica computacional que objetiva analisar a variação tempo-espaçial de uma determinada grandeza. Através dela, é possível prever, interpretar e visualizar a solução das equações de conservação e das equações constitutivas de fechamento. Seu desenvolvimento foi impulsionado no começo da década de 1950 com o advento dos computadores digitais.

Uma simulação em CFD pode ser dividida em 5 etapas:

- a) Modelagem física do problema: Definição das equações de conservação e das equações constitutivas de fechamento. É necessário definir também as condições iniciais e de contorno;
- b) Construção da geometria: Objetiva representar computacionalmente a geometria física real do problema;
- c) Construção da malha: Subdivisão imposta na geometria construída para a solução das equações que governam o problema;

- d) Etapa de solução: Aplicação de uma técnica numérica para discretização das equações diferenciais parciais e, posterior, solução das equações algébrico-diferenciais obtidas;
- e) Pós-processamento: Aplicação de alguma técnica computacional para visualização da geometria, malha e resultados.

Os métodos numéricos mais utilizados para a resolução de equações de conservação são os de diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos, sendo este último o escolhido para este trabalho. As principais vantagens são: manutenção da conservação de massa nos volumes de controle; estabilidade numérica e menor quantidade de memória requerida.

3.2 Método dos volumes finitos

No método de volumes finitos, o domínio espacial é dividido em volumes de controles menores que não se sobrepõem, conforme exposto na Figura 3.1. Na representação da figura, P é o centro do volume; N é o centro de um volume vizinho; f é a face de comunicação entre duas células e \underline{S} é um vetor que representa a área da face do poliedro.

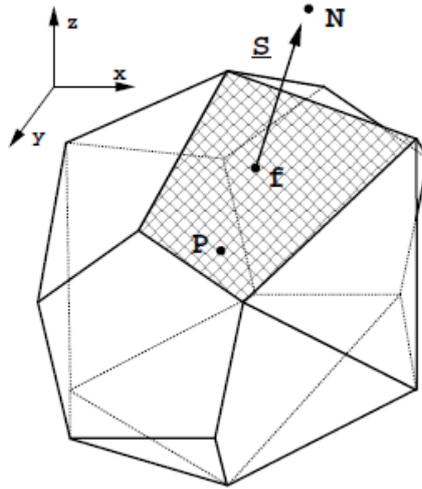


Figura 3.1: Volume de controle típico (Retirado de Jasak (1996)).

As equações de transporte podem ser escritas na forma padrão apresentada na Equação (3.1). A primeira parcela representa a derivada temporal, a segunda parcela é o termo advectivo, a terceira parcela é o termo difusivo e, por fim, a quarta parcela é o termo fonte. Nesta equação, ρ representa a massa específica do fluido; φ uma grandeza qualquer; \mathbf{v} , a velocidade do fluido; Γ representa uma propriedade qualquer de transporte molecular; f_φ , o termo de transporte volumétrico e t , o tempo. Ressalta-se também que div representa o operador divergência.

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\varphi\mathbf{v}) - \text{div}(\rho\Gamma\nabla\varphi) = f_\varphi \quad (3.1)$$

O método dos volumes finitos requer que a Equação (3.1) seja satisfeita para cada volume de controle V_c ao redor do ponto P na forma integral exposta na Equação (3.2).

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{\tilde{V}_c} \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} dV + \int_{\tilde{V}_c} \text{div}(\rho\varphi\mathbf{v}) dV - \int_{\tilde{V}_c} \text{div}(\rho\Gamma\nabla\varphi) dV \right] dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{\tilde{V}_c} f_\varphi dV \right] dt \quad (3.2)$$

Neste momento, cada termo desta última equação será discretizado individualmente e apresentado a seguir.

Termo transiente

Caso o volume de controle não varie com o tempo, tem-se:

$$\int_{\tilde{V}_c} \frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} dV = \frac{d}{dt} \int_{\tilde{V}_c} \rho\varphi dV \quad (3.3)$$

Uma propriedade “a” qualquer que varia com a posição pode ser expandida em série de Taylor de um ponto central, conforme está representado na Equação (3.4). Nesta expressão, o termo $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_P)^2$ representa o produto tensorial do vetor $(\mathbf{x} - \mathbf{x}_P)$ com ele próprio; ∇ , o operador gradiente e “:”, o produto interno de dois tensores.

$$a(\mathbf{x}) = a_P + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_P) \cdot (\nabla a)_P + \frac{1}{2!} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_P)^2 : (\nabla\nabla a)_P + \dots \quad (3.4)$$

Caso se aplique a integral ao redor de um volume de controle, P seja o centro do volume e a série de Taylor seja truncada no primeiro termo, prática comum em problemas CFD:

$$\int_{V_c} a(\mathbf{x})dV \approx \int_{V_c} [a_p + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p) \cdot (\nabla a)_p]dV \quad (3.5)$$

$$\int_{V_c} a(\mathbf{x})dV \approx a_p \int_{V_c} dV + \left[\int_{V_c} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p)dV \right] \cdot (\nabla a)_p \quad (3.6)$$

Por definição:

$$\int_{V_c} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p)dV = 0 \quad (3.7)$$

Logo:

$$\int_{V_c} a(\mathbf{x})dV \approx a_p V_p \quad (3.8)$$

Desta forma, das Equações (3.3) e (3.8):

$$\frac{d}{dt} \int_{V_c} \rho \varphi dV = V_p \frac{d(\rho \varphi)_p}{dt} \quad (3.9)$$

Termo advectivo

Para uma propriedade vetorial “a” qualquer, pelo teorema de Gauss:

$$\int_{V_c} \nabla \cdot a \, dV = \oint_{\partial V_c} dS \cdot a = \sum_f \left(\int_f dS \cdot a \right) \quad (3.10)$$

Novamente, caso se assuma que esta propriedade “a” varie linearmente:

$$\int_f dS \cdot a \approx \left(\int_f dS \right) \cdot a_f + \left[\int_f (\mathbf{x} - \mathbf{x}_f) dS \right] : (\nabla a)_f \quad (3.11)$$

Por definição:

$$\int_f (\mathbf{x} - \mathbf{x}_f) dS = 0 \quad (3.12)$$

Logo:

$$\int_f dS \cdot a \approx S \cdot a_f \quad (3.13)$$

Combinando as Equações (3.10) e (3.13):

$$\int_{V_c} \nabla \cdot a \, dV \approx \sum_f S \cdot a_f \quad (3.14)$$

Desta forma, o termo convectivo pode ser discretizado por:

$$\int_{V_c} \nabla \cdot (\rho \varphi \mathbf{v}) dV \approx \sum_f \mathcal{S} \cdot (\rho \varphi \mathbf{v})_f \approx \sum_f \mathcal{S} \cdot (\rho \mathbf{v})_f \varphi_f \quad (3.15)$$

De outra forma:

$$\int_{V_c} \nabla \cdot (\rho \varphi \mathbf{v}) dV \approx \sum_f F \varphi_f \quad (3.16)$$

Onde F é o fluxo mássico através da face.

$$F = \mathcal{S} \cdot (\rho \mathbf{v})_f \quad (3.17)$$

Desta forma, deve-se determinar o valor de φ nas faces a partir de valores centrais nas células, utilizando-se funções de interpolação. Algumas funções mais utilizadas são: aproximação por diferenças centrais, interpolação *upwind*, esquemas híbridos, NVD e TVD, etc. A descrição de cada função está presente em Jasak (1996).

Termo difusivo

O termo difusivo pode ser discretizado de forma similar ao fluxo difusivo:

$$\int_{V_c} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \varphi) dV \approx \sum_f \mathcal{S} \cdot (\rho \Gamma \nabla \varphi)_f \approx \sum_f (\rho \Gamma)_f \mathcal{S} \cdot (\nabla \varphi)_f \quad (3.18)$$

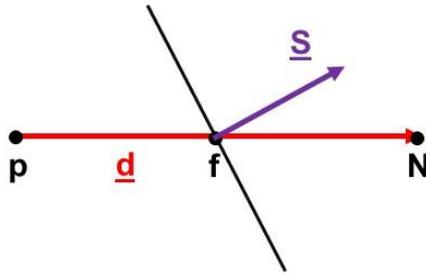


Figura 3.2: Vetores \mathbf{d} e \mathbf{S} em uma malha não ortogonal.

Se a malha for ortogonal, os vetores \mathbf{d} e \mathbf{S} da Figura 3.2 são paralelos. Desta forma, é possível aproximar $\mathbf{S} \cdot (\nabla\varphi)_f$ utilizando a expressão da Equação (3.19).

$$\mathbf{S} \cdot (\nabla\varphi)_f = |\mathbf{S}| \frac{\varphi_N - \varphi_P}{|\mathbf{d}|} \quad (3.19)$$

Caso a malha não seja ortogonal, o produto $\mathbf{S} \cdot (\nabla\varphi)_f$ deve ser dividido em duas partes, uma contribuição ortogonal e outra contribuição não ortogonal:

$$\mathbf{S} \cdot (\nabla\varphi)_f = \Delta \cdot (\nabla\varphi)_f + \mathbf{k} \cdot \Delta \cdot (\nabla\varphi)_f \quad (3.20)$$

Onde os vetores Δ e \mathbf{k} devem satisfazer a seguinte igualdade:

$$\mathbf{S} = \Delta + \mathbf{k} \quad (3.21)$$

Existem diferentes métodos de se fazer esta decomposição de vetores e as estratégias mais comuns são: correção mínima, contribuição ortogonal invariante e sobre-relaxação da contribuição ortogonal. Novamente, foge ao escopo da dissertação descrever tais abordagens e novamente se recomenda a leitura dos trabalhos mencionados no início deste capítulo, sobretudo Jasak (1996).

Nestas três abordagens, a parte ortogonal pode ser discretizada da seguinte forma:

$$\Delta. (\nabla\varphi)_f = |\Delta| \frac{\varphi_N - \varphi_P}{|\mathbf{d}|} \quad (3.22)$$

E a Equação (3.20) pode ser reescrita conforme presente na Equação (3.23). O segundo termo desta equação é calculado explicitamente, levando à iteração.

$$S. (\nabla\varphi)_f = |\Delta| \frac{\varphi_N - \varphi_P}{|\mathbf{d}|} + \mathbf{k}. (\nabla\varphi)_f \quad (3.23)$$

Termo fonte

Um tratamento simples dado ao termo fonte consiste em primeiramente linearizá-lo:

$$f_\varphi = S_u + S_p \varphi \quad (3.24)$$

Assim, o volume integral é calculado:

$$\int_{V_c} f_\varphi dV = S_u V_P + S_p V_P \varphi_P \quad (3.25)$$

Equação discretizada

Para cada volume de controle, os métodos de discretização mencionados dão origem a uma equação com formato presente na Equação (3.26). Nesta equação, o termo ϕ representa a propriedade a ser calculada e a_P , a_N e R_P são coeficientes provenientes da discretização da equação de conservação.

$$a_P \phi_P + \sum_N a_N \phi_N = R_P \quad (3.26)$$

Desta forma, um sistema linear é obtido após a aplicação das aproximações descritas anteriormente a cada volume de controle e considerando as condições de contorno do caso. Uma característica deste sistema é a elevada esparsidade e grande dimensão.

Favero (2014) dividiu os métodos de resolução de um sistema linear em dois tipos: diretos ou iterativos. Os métodos diretos fazem a inversão completa da matriz e, desta forma, geralmente, demandam grande esforço computacional. Já os métodos iterativos geralmente demandam esforço computacional menor e, por isso, são mais utilizados em CFD. Exemplifica-se com os métodos de Gauss-Seidel, GMRES (*Generalized Minimal Residual*), CG (*Conjugate Gradient*) e GAMG (*Geometric-Algebraic Multi-Grid*).

Outro ponto que merece destaque é o uso de aceleradores de convergência, denominados, pré-condicionares. Caso a matriz de coeficientes não seja diagonal dominante, podem surgir instabilidades numéricas dependendo do procedimento iterativo aplicado durante a solução. Alguns pré-condicionadores comuns são: DIC (*Diagonal Incomplete-Cholesky*), DILU (*Diagonal Incomplete-LU*) e o AMG (*Algebraic Multi-Grid*).

Foge ao escopo da dissertação o aprofundamento dos métodos de solução de sistemas lineares. Alguns trabalhos que merecem destaque são: Stiefel (1952), Brandt (1977), Wesseling (1991), Chin *et al.* (1992), Vorst (1992), Lee, Zhang e Lu (2003), Behrens (2009) e Kardani, Lyamin e Krabbenhoft (2013).

3.3 O OpenFOAM

O OpenFOAM (*Open Field Operation and Manipulation*) é um pacote de CFD livre e aberto, desenvolvido pela OpenFOAM Foundation, utilizado em várias áreas da engenharia e ciência. Ele pode ser classificado como um conjunto de bibliotecas com o propósito de solucionar problemas de campo, possuindo diversas operações matemáticas já implementadas, tais como métodos de interpolação, discretização temporal, solução de equações algébricas, etc. Atualmente, o OpenFOAM é distribuído tanto pela CFD direct, que possui vínculo com a OpenFOAM Foundation, quanto pelo ESI group. Este último grupo incorpora novas funcionalidades, *solvers* e utilitários ao código base, gerando, assim, sua própria versão.

A origem do OpenFOAM remete ao ano de 1993, quando Henry Weller e Hrvoje Jasak desenvolveram o código FOAM (*Field Operation and Manipulation*) para manipular e operar campos tensoriais visando sua aplicação à fluidodinâmica computacional. No ano de 2004, os desenvolvedores decidiram tornar o código público, nomeando-o de OpenFOAM, com o propósito de torná-lo popular e garantir seu futuro (SILVA, 2008).

No OpenFOAM, as equações diferenciais parciais são discretizadas utilizando o método dos volumes finitos e as operações vetoriais podem ser discretizada de forma implícita ou explícita.

Os aplicativos do OpenFOAM podem ser classificados em duas categoriais: *solvers* e utilitários. Enquanto a primeira categoria remonta à ideia de resolver um

problema específico, tal como o escoamento do fluido, a segunda categoria tem o propósito de manipular dados gerados durante a simulação. Ressalta-se que em ambas as categorias, o usuário pode implementar ou utilizar um dos algoritmos já implementados.

Favero (2014) lista as principais vantagens do OpenFOAM frente a outros pacotes disponíveis. São elas:

- a) Código livre e aberto: Não envolve investimentos em compra de licenças. O usuário também pode desenvolver o código.
- b) Escrito em linguagem C++: Como o C++ é orientado a objetos, torna-se mais fácil a criação de novos códigos.
- c) Possui internamente um gerador de malhas e um visualizador de resultados. Caso o usuário não queira utilizar estas ferramentas, o OpenFOAM é hábil em importar e/ou exportar dados para geração de malha ou leitura de resultados em outros *softwares*.
- d) Possibilidade de utilizar processamento em paralelo. Isto possibilita diminuir o tempo computacional.
- e) Utilização de malhas poliédricas e adaptativas ou móveis.
- f) Ampla faixa de aplicação em problemas de engenharia. O OpenFOAM permite resolver problemas de análise estrutural, além dos problemas de CFD.
- g) Flexibilidade ao usuário. O OpenFOAM possui uma grande quantidade de *solvers* implementados para resolução de sistemas lineares de equações e grande variedade de esquemas de interpolação.

Para realizar uma simulação no OpenFOAM, o caso deve ser estruturado em diretórios que armazenam informações necessárias para a simulação, como a modelagem implementada, a geometria, detalhes da malha, condições de contorno, parâmetros numéricos, propriedades físicas do problema, etc.

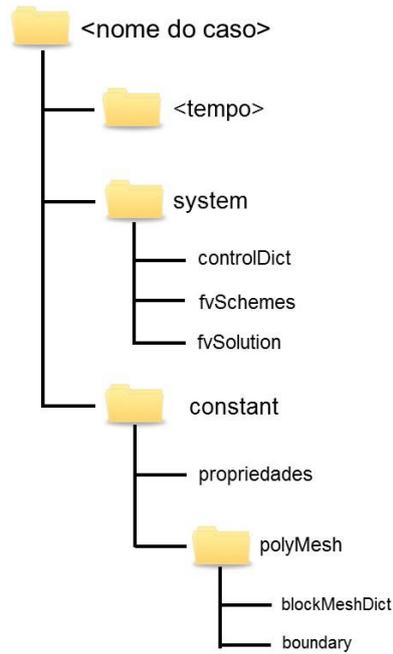


Figura 3.3: Estrutura de diretórios necessários para a simulação no OpenFOAM.

A Figura 3.3 exemplifica a estrutura básica dos diretórios. O diretório principal “<nome do caso>” contém pelo menos três outros diretórios: “<tempo>”, “<system>” e “<constant>”.

O “<tempo>” contém arquivos com informações das condições iniciais e de contorno, como, por exemplo, campo de velocidade, pressão, temperatura, etc. Ao longo da simulação, são gerados outros diretórios com as informações que o usuário decidiu salvar na simulação.

O “<system>” contém pelo menos 3 arquivos associados aos procedimentos de solução do caso. O arquivo “controlDict” controla o tempo inicial e final de simulação, o passo de tempo, o intervalo e o formato de escrita, etc. O arquivo “fvSchemes” contém informações sobre os esquemas numéricos que são utilizados nas diferentes partes de discretização do modelo. O arquivo “fvSolution” contém os métodos de solução das equações lineares e as tolerâncias. Caso a simulação seja em paralelo, há necessidade de acrescentar o arquivo “decomposeParDict”

O “<constant>” contém os arquivos das propriedades físicas do problema. Neste diretório, há outro diretório, denominado “<polyMech>”, com informações da geometria e da malha.

O pós-processamento de dados e a visualização dos resultados, geralmente, é feita utilizando o ParaView, um *software* versátil e gratuito que pode ser instalado junto com o OpenFOAM.

Além da versão tradicional do OpenFOAM, existe o foam-extend project, uma versão desenvolvida pela comunidade científica. Sua principal vantagem é a maior velocidade na disponibilização de novos *solvers*, utilitários e na correção de *bugs*.

3.4 Estudos sobre transporte de massa multicomponentes com foco em CFD

Geralmente, na abordagem CFD, as equações de transporte de massa da espécie químicas são modeladas por Fick. Nesta abordagem, não há acoplamento entre o fluxo difusivo das diferentes espécies, demandando um esforço computacional menor. Neste cenário, há um número ainda menor de códigos desenvolvidos no OpenFOAM que utilizam a abordagem de Maxwell-Stefan. Ressalta-se que a modelagem do termo difusivo por ambas as abordagens será apresentada com maiores detalhes no Capítulo 4.

Peerenboom *et al.* (2011) utilizaram a abordagem de Maxwell-Stefan acoplada a equação da continuidade para a resolução do escoamento de gases. Neste estudo, os autores mostraram que a restrição da fração mássica, ou seja, somatório das frações igual a 1, não precisa ser tratada de forma explícita.

Novaresio *et al.* (2012) criaram uma biblioteca aberta para uso em OpenFOAM com equações que modelam o transporte de massa em SOFCs (*Solid Oxide Fuel Cells*). Os algoritmos implementados incluem as equações de Fick e Maxwell-Stefan, os quais

podem ser aplicados em domínios porosos ou não. O acoplamento pressão-velocidade é tratado através do algoritmo SIMPLE, desenvolvido por Patankar (1980).

Spille-Kohoff, Preus e Böttcher (2012) aplicaram o modelo de Maxwell-Stefan no escoamento de misturas gasosas sem reação química e ideal. A implementação foi realizada no ANSYS FLUENT, um simulador CFD comercial. O código implementado foi validado em cenários onde há solução analítica disponível.

Shojaei, Jessen e California (2014) modelaram a injeção de gás em reservatório de petróleo. Os autores consideraram tanto a abordagem de Fick quanto a de Maxwell-Stefan, sendo os coeficientes função de pressão, temperatura e composição. Os resultados mostraram que a difusão possui forte efeito no fenômeno, tendo que ser bem descrita.

Jatobá (2014) desenvolveu uma metodologia para a simulação fluidodinâmica do transporte de massa multicomponente no escoamento compressível de misturas semicontínuas utilizando tanto a abordagem de Fick quanto a de Maxwell-Stefan na modelagem. Algumas características do sistema gasoso analisado eram que as propriedades termodinâmicas não variavam no tempo (viscosidade e difusividade), além disso o sistema era isotérmico e ideal. As equações de Maxwell-Stefan foram implementadas explicitamente, com uso de um termo de difusão efetivo para melhorar o condicionamento do sistema linear. Foi constatado que o custo computacional é mais expressivo quando se utiliza o modelo de Maxwell-Stefan quando comparado à abordagem de Fick.

Constantino (2014) modelou o fenômeno de misturação entre água, etanol e MEG para um tubo 1D com 100 cm de altura. Metade do tubo continha água pura e a outra metade continha inibidor termodinâmico. Era imposto que inicialmente a fase mais densa ficava no fundo do tubo. Na modelagem, o autor utilizou a abordagem de Maxwell-Stefan para sistemas multicomponentes com imposição de um campo gravitacional externo. O balanço de massa das espécies em regime transiente foi discretizado no espaço por meio de aproximações parabólicas em elementos finitos. Os resultados

mostraram que o termo de campo afetava somente as taxas iniciais de mistura e os coeficientes de difusão eram fortemente dependente da composição. Sistemas com etanol misturavam mais rápido que sistemas com MEG. O tempo de homogeneização variava entre 21 e 40 horas.

Dal'Toé *et al.* (2015) estudaram o fenômeno da difusão cruzada em gotas. Para tanto, dois sistemas foram considerados: a) Mistura binária ar + água; b) Mistura multicomponente com metano, n-pentano, n-hexano em-octano. Como este fenômeno não é representado pela equação de Fick, geralmente utiliza-se a modelagem de Maxwell-Stefan. Os resultados mostraram que o fenômeno da difusão cruzada não é significativo nos sistemas analisados, podendo ser utilizada a lei de Fick.

4 Modelos Termofluidodinâmicos

Este capítulo faz uma revisão dos principais modelos e submodelos que são necessários para modelar o fenômeno da mistura entre inibidores termodinâmicos de hidratos de gás e água. Inicialmente, há uma breve revisão de conceitos básicos de fenômeno de transporte e termodinâmica. Em seguida, são apresentadas as equações de conservação de massa, espécie química e quantidade de movimento. Posteriormente, são apresentados modelos para transporte de massa, difusividade em fase líquida e coeficiente de atividade. Por fim, são introduzidas as regras de mistura para as propriedades volume molar e viscosidade.

Para elaboração deste capítulo, foram utilizados como referências básicas os trabalhos de Bird, Stewart e Lightfoot (2002); Cussler (2007); Hauke (2008); Hines e Maddox (1985); Poling, Prausnitz e O'Connell (2001), Prieve (2000), Smith, Van Ness e Abbott (2005) e Taylor e Krishna (1993).

4.1 Definições

Para uma espécie química “*i*” qualquer, em um sistema com *N_{esp}* espécies químicas, sua concentração mássica (ρ_i) é definida conforme expresso na Equação (4.1). Nesta equação, m_i representa a massa da espécie química “*i*” e *V*, o volume do sistema.

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (4.1)$$

A partir da Equação (4.1), a fração mássica da espécie química “ i ” (X_i) é definida conforme expresso na Equação (4.2).

$$X_i = \frac{\rho_i}{\sum_{i=1}^{Nesp} \rho_i} \quad (4.2)$$

Naturalmente, a fração mássica está sujeita a seguinte restrição:

$$\sum_{i=1}^{Nesp} X_i = 1 \quad (4.3)$$

Novamente da Equação (4.1), surge o conceito da concentração mássica ou massa específica da mistura (ρ), caso se some as concentrações mássicas para as $Nesp$ espécies químicas presentes no sistema, conforme expresso na Equação (4.4).

$$\rho = \sum_{i=1}^{Nesp} \rho_i \quad (4.4)$$

De forma similar à concentração mássica, a concentração molar da espécie química “ i ” (c_i) é definida como a razão entre o número de mols da espécie pelo volume do sistema, conforme expresso na Equação (4.5).

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (4.5)$$

De maneira equivalente à fração mássica, a fração molar da espécie química “ i ” (x_i) é definida conforme expresso na Equação (4.6).

$$x_i = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^{Nesp} c_i} \quad (4.6)$$

Naturalmente, a fração molar também está sujeita a seguinte restrição:

$$\sum_{i=1}^{Nesp} x_i = 1 \quad (4.7)$$

Novamente, de forma similar à concentração mássica da mistura, da Equação (4.5), surge o conceito da concentração molar da mistura c , caso se some as concentrações molares para as $Nesp$ espécies químicas presentes no sistema, conforme expresso na Equação (4.8).

$$c = \sum_{i=1}^{Nesp} c_i \quad (4.8)$$

Pode-se interconverter as concentrações mássicas e molares da espécie química “ i ” utilizando a definição de número de mols (n), presente na Equação (4.9). Nesta equação, MM_i representa a massa molar da espécie química “ i ”.

$$c_i = \frac{\rho_i}{MM_i} \quad (4.9)$$

A massa molar da mistura (MM) pode ser calculada a partir do somatório entre a massa molar de cada espécie química ponderado pela fração molar para as $Nesp$ espécies químicas presentes no sistema, conforme mostra a Equação (4.10):

$$MM = \sum_{i=1}^{Nesp} x_i MM_i \quad (4.10)$$

Outra forma possível de ser obter a massa específica da mistura é utilizando a Equação (4.10), conforme presente na Equação (4.11). Nesta equação, V_m representa o volume molar.

$$\rho = \frac{MM}{V_m} \quad (4.11)$$

Utilizando-se ainda a Equação (4.10), pode-se ainda interconverter as concentrações mássicas e molares da mistura, conforme expresso na Equação (4.12).

$$\rho = MM c \quad (4.12)$$

O fluxo mássico da espécie química “ i ” (\mathbf{n}_i) é definido pela Equação (4.13), onde (\mathbf{v}_i) representa a velocidade da espécie química “ i ” com respeito a um sistema de coordenadas estacionário:

$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_i \quad (4.13)$$

Caso seja feito o somatório sobre as $Nesp$ espécies químicas presentes no sistema, chega-se a definição de fluxo mássico total (\mathbf{n}), conforme expresso na Equação (4.14):

$$\mathbf{n} = \sum_{i=1}^{Nesp} \rho_i \mathbf{v}_i \quad (4.14)$$

A velocidade média mássica (\mathbf{v}) é definida como o somatório das velocidades das $Nesp$ espécies químicas ponderado pelas respectivas frações mássicas, conforme expresso na Equação (4.15):

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^{Nesp} X_i \mathbf{v}_i \quad (4.15)$$

A partir da Equação (4.15), a Equação (4.14) pode ser simplificada por:

$$\mathbf{n} = \rho \mathbf{v} \quad (4.16)$$

De forma similar ao fluxo mássico, o fluxo molar da espécie química “ i ” (N_i) é definido conforme mostrado na Equação (4.17):

$$N_i = c_i \mathbf{v}_i \quad (4.17)$$

Caso seja feito o somatório sobre as $Nesp$ espécies químicas, chega-se a definição de fluxo molar total (N), conforme expresso na Equação (4.18):

$$N = \sum_{i=1}^{Nesp} c_i \mathbf{v}_i \quad (4.18)$$

A velocidade média molar (\bar{V}) é definida como o somatório das velocidades das N_{esp} espécies químicas ponderado pelas respectivas frações molares, conforme expresso na Equação (4.19):

$$\bar{V} = \sum_{i=1}^{N_{esp}} x_i v_i \quad (4.19)$$

A partir da Equação (4.19), a Equação (4.18) também pode ser simplificada por:

$$N = c \bar{V} \quad (4.20)$$

Novamente, para uma espécie química “ i ” qualquer, o fluxo difusivo mássico (j_i) é definido conforme expresso na Equação (4.21).

$$j_i = \rho_i (v_i - v) \quad (4.21)$$

De forma semelhante, o fluxo difusivo molar (J_i) pode ser definido conforme expresso na Equação (4.22). Entretanto, neste ponto, é necessário se destacar que, embora a literatura apresente esta definição, ela não é conveniente em problemas CFD, pois os algoritmos implementados utilizam a velocidade média mássica.

$$J_i = c_i (v_i - \bar{V}) \quad (4.22)$$

Assim, o fluxo difusivo molar adotado neste trabalho será baseado na velocidade média mássica e será representado por J_i^v , conforme a Equação (4.23) expressa.

$$J_i^v = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (4.23)$$

Ambos os fluxos difusivos, mássico e molar, estão sujeitos a seguinte restrição:

$$\sum_{i=1}^{Nesp} \mathbf{j}_i = \sum_{i=1}^{Nesp} J_i = \sum_{i=1}^{Nesp} J_i^v MM_i = 0 \quad (4.24)$$

Os fluxos difusivos mássicos e molares podem ser relacionados com os fluxos totais através das seguintes relações:

$$\mathbf{n}_i = \mathbf{j}_i + \rho_i \mathbf{v} \quad (4.25)$$

$$N_i = J_i + c_i \bar{V} \quad (4.26)$$

$$\mathbf{n}_i = J_i^v MM_i + \rho_i \mathbf{v} \quad (4.27)$$

4.2 Equações de conservação

As equações de conservação podem ser formuladas de maneira genérica a partir do balanço integral da propriedade qualquer conservada (φ) no volume de fluido $V_f(t)$, que possui área superficial $S_f(t)$, conforme representado na Equação (4.28):

$$\frac{d}{dt} \int_{V_f(t)} \rho \varphi dV = \int_{S_f(t)} \mathbf{t}_\varphi \cdot \mathbf{n} dS + \int_{V_f(t)} f_\varphi dV \quad (4.28)$$

Nesta equação, ρ representa a massa específica do fluido; \mathbf{t}_φ , o termo de transporte da propriedade (φ) através da superfície $S_f(t)$; \mathbf{n} , o vetor normal externo à superfície $S_f(t)$; f_φ , o termo de transporte volumétrico e t , o tempo.

Através da aplicação do Teorema de Transporte e do Teorema de Gauss na Equação (4.2), pode-se escrever a Equação (4.28) na sua forma integral, conforme mostra a Equação (4.29).

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \text{div}(\rho\varphi\mathbf{v}) = \text{div}(\mathbf{t}_\varphi) + f_\varphi \quad (4.29)$$

Caso a grandeza φ seja igual a um escalar unitário e os termos de transporte superficial (\mathbf{t}_φ) e volumétrico (f_φ) sejam nulos, a Equação (4.29) pode ser simplificada, obtendo-se a Equação (4.30), denominada por Equação da Continuidade ou Equação da Conservação de Massa. Esta equação descreve a taxa de variação temporal da densidade do fluido em uma posição fixa do espaço.

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \text{div}(\rho\mathbf{v}) = 0 \quad (4.30)$$

Já a Equação de Conservação de Massa da Espécie Química “ i ” é obtida a partir da formulação geral presente na Equação (4.30) substituindo $\varphi = X_i$, $\mathbf{t}_\varphi = -\mathbf{j}_i$ e $f_\varphi = \dot{\omega}_i$ (taxa de geração de massa de “ i ” por unidade de volume), conforme mostra a Equação (4.31).

$$\frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i\mathbf{v}) = -\text{div}(\mathbf{j}_i) + \dot{\omega}_i \quad (4.31)$$

Utilizando a definição presente na Equação (4.25), a Equação (4.31) pode ser reescrita em termos de fluxo total mássico.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{n}_i) = \dot{\omega}_i \quad (4.32)$$

As Equações (4.31) e (4.32) podem ainda ser reescritas em termos de fluxos molares, conforme expressas na Equações (4.33) e (4.34), onde $\underline{\dot{\omega}_i}$ expressa a taxa de geração de mols de “*i*” por unidade de volume dividida pela massa molar de “*i*”.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(c_i \mathbf{v}) = -\text{div} \mathbf{J}_i^p + \underline{\dot{\omega}_i} \quad (4.33)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{N}_i) = \underline{\dot{\omega}_i} \quad (4.34)$$

A equação de conservação da quantidade de movimento descreve a taxa temporal de variação do momento linear do fluido, por unidade de volume, em uma posição fixa do espaço. De forma similar a equação de conservação de massa, ela pode vista como um caso particular da Equação (4.29).

A equação é obtida quando a propriedade (φ) é a velocidade do fluido \mathbf{v} , o termo de transporte superficial (\mathbf{t}_φ) igual ao tensor tensão ($\boldsymbol{\tau}$) e o termo de transporte volumétrico (f_φ) igual a $\rho \mathbf{g}$, conforme mostra a Equação (4.35).

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \text{div} \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} \quad (4.35)$$

O tensor tensão é definido como o somatório das tensões normais associadas a pressão p e da tensão viscosa, conforme mostra a Equação (4.36). Nesta equação, I representa o tensor identidade e $\boldsymbol{\tau}'$, o tensor das tensões viscosas.

$$\boldsymbol{\tau} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}' \quad (4.36)$$

Caso se adote o modelo de fluido Newtoniano, a equação constitutiva do tensor tensão viscoso fica conforme mostrado na Equação (3.37). Nesta equação, o termo η' é a viscosidade dilatacional, η é a viscosidade dinâmica e \mathbf{D}' é o tensor deformação definido pela Equação (4.38):

$$\boldsymbol{\tau}' = \left(\eta' - \frac{2}{3}\eta \right) (\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{I} + 2\eta\mathbf{D}' \quad (4.37)$$

$$\mathbf{D}' = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] \quad (4.38)$$

Desta forma, a Equação (4.35), pode ser reescrita por:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \text{div}(\rho\mathbf{v}\mathbf{v}) = -\nabla p + \text{div} \boldsymbol{\tau}' + \rho\mathbf{g} \quad (4.39)$$

4.3 Modelos de transporte de massa

O modelo de Fick, originalmente formulado para misturas binárias (A + B), relaciona o fluxo difusivo da espécie química “A” com sua diferença de concentração, conforme expresso em termos mássicos na Equação (4.40).

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \nabla X_{AB} \quad (4.40)$$

Uma generalização do modelo de Fick geralmente adotada em sistemas com mais de dois componentes diz que o fluxo difusivo da espécie química “i” em um sistema com N_{esp} espécies químicas é dada pela combinação linear dos gradientes de concentração de todas as N_{esp} espécies químicas, conforme expresso na Equação (4.41)

$$\mathbf{j}_i = -\rho \sum_{j=1}^{N_{esp}} D_{ij} \nabla X_j \quad (4.41)$$

Esta generalização possui validade restrita e é incapaz de descrever o comportamento de sistemas complexos. Não pode ser empregado em cenários onde:

- 1) Há forte não idealidade termodinâmica, por exemplo, por conta da polaridade;
- 2) Há variação das propriedades volumétricas, como a densidade;
- 3) Há forças de campos externas afetando a difusão, tais como campos gravitacionais, centrífugos, osmóticos e eletrostáticos.

Além disso, o modelo é incapaz de prever a difusão na ausência de gradiente de concentração e a contradifusão.

A formulação para uma mistura multicomponente pode ser ainda descrita em função do coeficiente de difusão efetivo D_{ieff} para cada espécie química “i” na mistura, conforme apresentado na Equação (4.42).

$$\mathbf{j}_i = -\rho D_{ieff} \nabla X_i \quad (4.42)$$

Tais limitações podem ser eliminadas através da abordagem do modelo de Maxwell-Stefan. Em sua formulação, as forças motrizes de dispersão sobre a espécie química “ i ” em um sistema com N_{esp} espécies químicas são contrabalanceadas com forças motrizes de fricção oriundas de colisões com as outras $N_{esp} - 1$ espécies químicas. A formulação geral está presente nas Equações (4.43) e (4.44). Nas equações, o termo \mathbf{d}_i representa a força motriz; \mathfrak{D}_{ij} , o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan; D_i^T , o coeficiente de difusão térmico; T , a temperatura; R , a constante universal dos gases; μ_i , o potencial químico; ϕ_i , a fração volumétrica; P , a pressão; \mathbf{f} , o campo externo .

$$\mathbf{d}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{esp}} \frac{x_i x_j (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j)}{\mathfrak{D}_{ij}} - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{esp}} \frac{x_i x_j}{\mathfrak{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \frac{\nabla T}{T} \quad (4.43)$$

$$cRT \mathbf{d}_i = c_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\phi_i - X_i) \nabla P - X_i \left(\rho \mathbf{f}_i - \sum_{j=1}^{N_{esp}} \rho_j \mathbf{f}_j \right) \quad (4.44)$$

Para um sistema isotérmico, a Equação (4.43) do modelo de Maxwell-Stefan generalizado, escrita em termos de fluxo difusivo molar, pode ser simplificada na seguinte forma:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{esp}} \frac{(x_i J_j^v - x_j J_i^v)}{\mathfrak{D}_{ij}} \quad (4.45)$$

Geralmente, o modelo de Maxwell-Stefan é rearranjado para descrever uma relação para o fluxo difusivo molar das espécies e resolvido através de uma forma matricial, onde os termos \mathbf{d} e \mathbf{J}^v representam, respectivamente, vetores formados pela força motriz e o fluxo molar das espécies químicas “ i ”:

$$c(\mathbf{d}) = -[B](\mathbf{J}^v) \quad (4.46)$$

O sistema anterior possui $N_{esp} - 1$ equações independentes. Entretanto, a relação presente na Equação (4.47) deve ser obtida:

$$\sum_{j=1}^{N_{esp}} j_i = \sum_{j=1}^{N_{esp}} J_j^v MM_i = 0 \quad (4.47)$$

De outra forma:

$$J_{N_{esp}}^v = - \sum_{j=1}^{N_{esp}-1} \frac{J_j^v MM_j}{MM_{N_{esp}}} \quad (4.48)$$

Desta forma, pode-se definir o seguinte sistema matricial:

$$c\mathbf{d}_i = -B_{ii}J_i^v - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{esp}-1} B_{ij}J_j^v \quad (4.49)$$

$$B_{ii} = \frac{x_i MM_i}{\mathfrak{D}_{iN_{esp}} MM_{N_{esp}}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_{esp}} \frac{x_k}{\mathfrak{D}_{ik}} \quad (4.50)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\mathfrak{D}_{ij}} - \frac{MM_j}{\mathfrak{D}_{iNesp} MM_{Nesp}} \right) \quad (4.51)$$

Desprezando-se a difusão por diferença de pressão e a influência do campo gravitacional, a Equação (4.44) da Equação de Maxwell-Stefan adquire o seguinte formato:

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (4.52)$$

Esta última equação pode ser reescrita como segue:

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \sum_{j=1}^{Nesp-1} \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j = \frac{x_i}{RT} \sum_{j=1}^{Nesp-1} RT \left. \frac{\partial \ln(\gamma_i x_i)}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j \quad (4.53)$$

$$\mathbf{d}_i = x_i \sum_{j=1}^{Nesp-1} \left(\left. \frac{\partial \ln x_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \right) \nabla x_j = \sum_{j=1}^{Nesp-1} \left(\delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \right) \nabla x_j \quad (4.54)$$

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^{Nesp-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (4.55)$$

Sendo Γ_{ij} , a matriz dos coeficientes de atividades, definida por:

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \quad (4.56)$$

Nas Equações (4.53) a (4.56), o símbolo Σ é utilizado para indicar que a diferenciação de $\ln(\gamma_i)$ com respeito a fração molar x_j é realizada mantendo constante

as frações molares de todas as outras espécies químicas. Já o símbolo δ_{ij} representa o delta de Kronecker.

4.4 Modelos de coeficiente de difusão

Existem algumas abordagens para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo para adoção do modelo de Fick. A abordagem mais clássica é o modelo de Fairbanks e Wilke (FAIRBANKS; WILKE, 1950), conforme apresentado na Equação (4.57). Originalmente desenvolvida para gases onde uma espécie química “i” difunde em $N_{esp} - 1$ espécies químicas de fluxo nulo, seu uso pode ser extrapolado para alguns outros sistemas. Vale ressaltar que o termo D_{ij} pode ser obtido através de dados experimentais ou de diferentes correlações presentes nas referências citadas no início deste capítulo.

$$D_{ieff} = \frac{(1 - x_i)}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_{esp}} \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (4.57)$$

No tocante ao modelo de Maxwell-Stefan, o modelo de Vignes é o modelo mais simples para representar o coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan em um sistema binário. O modelo está representado pela Equação (4.58) e é somente função dos coeficientes de difusão a diluição infinita que podem ser obtidos tanto experimentalmente quanto a partir de correlações empíricas.

$$D_{ij} = \left(D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} \right)^{x_j} \left(D_{ij}^{x_i \rightarrow 1} \right)^{x_i} \quad (4.58)$$

Em um sistema multicomponente, o modelo de Vignes pode ser generalizado, conforme presente na Equação (4.59).

$$\mathfrak{D}_{ij} = \prod_{k=1}^{Nesp} \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1} \right)^{x_k} \quad (4.59)$$

Tal generalização está sujeita as seguintes restrições:

$$\mathfrak{D}_{ij} = \mathfrak{D}_{ji} \quad (4.60)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_j=0} \right) = \lim_{x_j \rightarrow 0} \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_i=0} \right) \quad (4.61)$$

A Equação (4.59) pode ser reescrita conforme presente na Equação (4.62).

$$\mathfrak{D}_{ij} = \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_j \rightarrow 1} \right)^{x_j} \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_i \rightarrow 1} \right)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^{Nesp} \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1} \right)^{x_k} \quad (4.62)$$

Nesta equação, o valor do terceiro coeficiente de difusão $(\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1})$ é desconhecido. Não existe um tratamento termodinâmico unificado satisfatório para sua determinação.

Wesselingh e Krishna (1990) propuseram que ele fosse aproximado por uma média geométrica dos outros dois coeficientes de difusão em diluição infinita, conforme expresso pela Equação (4.63). Percebe-se que neste modelo, o coeficiente de difusão ternário é completamente independente da terceira espécie “k”.

$$\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1} = \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_j \rightarrow 1} \mathfrak{D}_{ij}^{x_i \rightarrow 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.63)$$

Combinando as Equações (4.62) e (4.63), a expressão resulta em:

$$\mathfrak{D}_{ij} = \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_j \rightarrow 1} \right)^{\frac{1+x_j-x_i}{2}} \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_i \rightarrow 1} \right)^{\frac{1+x_i-x_j}{2}} \quad (4.64)$$

Kooijman e Taylor (1991) propuseram que este terceiro coeficiente de difusão seria uma média geométrica entre o coeficiente de diluição infinita da primeira espécie e da segunda espécie, tendo como solvente o terceiro componente para ambos os casos, conforme expresso na Equação (4.65).

$$\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1} = \left(\mathfrak{D}_{ik}^{x_k \rightarrow 1} \mathfrak{D}_{jk}^{x_k \rightarrow 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.65)$$

Rutten (1992) estendeu o modelo de Wesselingh e Krishna (1990) com uma correção que leva em conta a viscosidade, conforme expresso na Equação (4.66).

$$\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1} = \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_j \rightarrow 1} \mathfrak{D}_{ij}^{x_i \rightarrow 1} \frac{\sqrt{\eta_i \eta_j}}{\eta_k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.66)$$

Rehfeldt e Stichlmair (2007) propuseram a correção expressa na Equação (4.67). Ela constitui uma combinação entre os modelos desenvolvidos por Wesselingh e Krishna (1990) e Kooijman e Taylor (1991).

$$\mathfrak{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1} = \left(\mathfrak{D}_{ij}^{x_j \rightarrow 1} \mathfrak{D}_{ij}^{x_i \rightarrow 1} \mathfrak{D}_{ik}^{x_k \rightarrow 1} \mathfrak{D}_{jk}^{x_k \rightarrow 1} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.67)$$

Existem inúmeras correlações empíricas para a determinação do coeficiente de difusão à diluição infinita. Novamente, não há uma equação que expresse satisfatoriamente todos os sistemas possíveis. A correlação mais comum e genérica é a de Wilke e Chang (1955) expressa na Equação (4.68). Nela, $D_{ij}^{x_j \rightarrow 1}$ representa o coeficiente à diluição infinita do soluto “i” no solvente “j” expresso em cm²/s; ϕ , o fator de associação do solvente “j” (sem unidade); MM_j , a massa molar do solvente “j” expresso em g/mol; T , a temperatura expresso em K; η_j , a viscosidade do solvente expressa em cP e V_i , o volume molar do soluto “i” na temperatura normal de ebulição expresso em cm³/mol.

$$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi MM_j)^{0,5} T}{\eta_j V_i^{0,6}} \quad (4.68)$$

Para sistemas polares, Hayduk e Ladie (1974) propuseram a correção expressa na Equação (4.69). Os outros parâmetros possuem unidades idênticas ao modelo de Wilke e Chang (1955).

$$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} = 13,26 \cdot 10^{-5} \eta_j^{-1,14} V_i^{0,589} \quad (4.69)$$

Para sistemas polares e apolares, Tyn e Calus (1975) propuseram que o coeficiente de diluição infinita pode ser estimado conforme expresso na Equação (4.70). Nela, P representa um parâmetro de interação expresso em cm³.g^{0,25}.s^{-0,5}.mol⁻¹ obtido através de método de contribuição de grupos ou tabelas. Todos os outros parâmetros têm unidades igual ao modelo de Wilke e Chang (1955).

$$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} = 8,93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V_i}{V_j^2} \right)^{\frac{1}{6}} \left(\frac{P_j}{P_i} \right)^{0,6} \frac{T}{\eta_j} \quad (4.70)$$

Já Nakanishi (1978) propõe a formulação expressa na Equação (4.71). Na equação, V representa o volume molar a 298 K expresso em cm^3/mol e I_i, A_j, S_i, S_j são fatores tabelados (sem unidade) dependentes da espécie química.

$$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} = \left[\frac{9,97 \cdot 10^{-8}}{(I_i V_i)^{1/3}} + \frac{2,40 \cdot 10^{-8} A_j S_j V_j}{I_i S_i V_i} \right] \frac{T}{\eta_j} \quad (4.71)$$

Novamente para sistemas polares, Hayduk e Minhas (1982) propuseram para solutos em soluções aquosa a correlação expressa na Equação (4.72). Nela, o subscrito w se refere a água. Todos os outros parâmetros possuem unidade similar as correlações anteriores.

$$D_{iw}^{x_w \rightarrow 1} = 1,25 \cdot 10^{-8} (V_i^{-0,19} - 0,292) T^{1,52} \eta_w^{\varepsilon^*} \quad (4.72)$$

Sendo, ε^* dado pela Equação (4.73):

$$\varepsilon^* = \frac{9,58}{V_i} - 1,12 \quad (4.73)$$

Para soluções não aquosas, a formulação está expressa na Equação (4.74). Novamente, as unidades dos parâmetros são as mesmas das correlações anteriores.

$$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} = 1,55 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1,29}}{\eta_j^{0,92} V_j^{0,23}} \frac{P_j^{0,5}}{P_i^{0,42}} \quad (4.74)$$

Novamente para sistemas polares, Siddiqui e Lucas (1986) propuseram a correlação expressa na Equação (4.75). Novamente, todos os parâmetros estão descritos nas correlações anteriores.

$$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} = 2,98 \cdot 10^{-7} \eta_j^{-1,026} V_i^{-0,5473} T \quad (4.75)$$

4.5 Modelos de coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade é função da energia de Gibbs em excesso. Por sua vez, esta é uma função de temperatura, pressão e composição. Como é uma função muito fraca de pressão para líquidos em baixas e moderadas pressões, a dependência da pressão é normalmente desprezada.

Em sistemas a temperatura constante, o tratamento mais simples dado à modelagem deste problema se baseia em um tratamento geral baseado em funções racionais, isto é, equações dadas pelo somatório de razões polinomiais. Os modelos mais tradicionais que utilizaram este tipo de modelagem foram as expansões de Redlich/Kister, as equações de Margules e as equações de van Laar (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

Este tipo de modelagem oferece grande flexibilidade no ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários. Porém, possui fundamentação teórica limitada e, conseqüentemente, erram ao admitir uma base racional para a extensão para sistemas multicomponentes. Outra limitação é que este tipo de modelagem não incorpora, à priori, uma dependência explícita dos parâmetros em relação à temperatura (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005).

No interior de uma solução líquida, a composição local é supostamente a responsável por orientações moleculares não aleatórias pelas iterações de curto

alcance, resultantes das diferenças de tamanho molecular e das forças intermoleculares. A primeira equação baseada neste conceito de composição local foi a equação de Wilson que teve sucesso ao descrever inúmeros sistemas de equilíbrio líquido-vapor. O sucesso nesta abordagem resultou no desenvolvimento de modelos de composição local alternativos, mais notadamente a equação NRTL e a equação UNIQUAC.

Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) reportam que para soluções binárias moderadamente não ideais, todas as equações com dois ou mais parâmetros binários dão bons resultados. Para sistemas binários fortemente não ideais, somente um modelo baseado em composição local deve ser empregado.

O modelo NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) de Renon e Prausnitz (1968) pode ser equacionado conforme apresentado a seguir:

$$\ln \gamma_i = \frac{C_i}{S_i} + \sum_{j=1}^{N_{esp}} \frac{x_j G_{ij}}{S_j} \left(\tau_{ij} - \frac{C_j}{S_j} \right) \quad (4.76)$$

Sendo que:

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad (4.77)$$

$$C_i = \sum_{j=1}^n x_j \tau_{ij} G_{ji} \quad (4.78)$$

$$S_i = \sum_{j=1}^n x_j G_{ji} \quad (4.79)$$

$$\tau_{ij} = \frac{b_{i,j}}{RT} \quad (4.80)$$

Uma modificação simples e comum feita é criar uma dependência linear empírica dos parâmetros de energia ($b_{i,j}$) com a temperatura, conforme expresso na Equação (4.81).

$$b_{i,j} = b_{i,j}^{(0)} + b_{i,j}^{(1)}(T - 273,15) \quad (4.81)$$

4.6 Regras de mistura

A forma mais simples na determinação do volume molar da mistura está na consideração que os efeitos de não idealidades da solução são desprezíveis e o volume molar da mistura é o resultado do somatório entre os volumes molares de todas as N_{esp} espécies químicas ponderados pelas respectivas frações molares, conforme expresso na Equação (4.82).

$$V_m = \sum_{i=1}^{N_{esp}} x_i V_{mi} \quad (4.82)$$

Entretanto, tal correlação não se aplica a sistemas com alta não-idealidade. Quijada-Maldonado, Meindersma e De Haan (2013) propuseram que o volume molar do sistema água-etanol-MEG fosse dado pela soma de dois ternos: o primeiro uma regra de mistura linear tradicional e o segundo consideraria os desvios da não idealidade através de parâmetros empíricos ajustados para cada caso, conforme exposto na Equação (4.83). Nesta equação, K_{ij} representa um parâmetro de iteração binária,

proveniente de um ajuste a dados experimentais. Neste trabalho, os autores reportam ajuste com erro médio inferior a 0,15 % para o sistema trabalhado.

$$V_m = \sum_{i=1}^{Nesp} x_i V_{mi} + \sum_{i=1}^{Nesp} x_i \sum_{j=1}^{Nesp} x_j K_{ij} (V_{mi} V_{mj})^{0,5} \quad (4.83)$$

Para a viscosidade, Grunberg e Nissan (1949) propuseram a correlação mostrada da Equação (4.84). Nela, G_{ij} representa um parâmetro de iteração binário obtido por método de contribuição de grupos.

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{Nesp} x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nesp} \sum_{j=i}^{Nesp} x_i x_j G_{ij} \quad (4.84)$$

O método de Teja e Rice (1981) está descrito na Equação (4.85). Os sobrescritos $R1$ e $R2$ indicam que duas substâncias de referências devem ser arbitradas. Já o subscrito c indica que a propriedade avaliada é a crítica. O termo ε é um parâmetro denominado viscosidade inversa definido conforme mostra a Equação (4.86). Já o termo ω representa o fator acêntrico da espécie química, enquanto ψ_{ij} é um parâmetro de iteração binário ajustado através de ajustes experimentais.

$$\ln(\eta_m \varepsilon_m) = \ln(\eta \varepsilon)^{(R1)} + [\ln(\eta \varepsilon)^{(R2)} - \ln(\eta \varepsilon)^{(R1)}] \frac{\omega_m - \omega^{(R1)}}{\omega^{(R2)} - \omega^{(R1)}} \quad (4.85)$$

Sendo:

$$\varepsilon = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M)^{1/2}} \quad (4.86)$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (4.87)$$

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}}{V_{cm}} \quad (4.88)$$

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (4.89)$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i \quad (4.90)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{8} \quad (4.91)$$

$$T_{cij} V_{cij} = \psi_{ij} (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{1/2} \quad (4.92)$$

O método de UNIFAC-VISCO (GASTON-BONHOMME; PETRINO; CHEVALIER, 1994) está presente na Equação (4.93). Nesta correlação, os autores se basearam no método UNIFAC para cálculo do cálculo do coeficiente de atividade para prever a viscosidade de misturas. Os termos $\Delta^* g^{EC}$ e $\Delta^* g^{ER}$ são termos combinatoriais que levam em consideração o número de coordenação da espécie química, a fração de área e volumétrica disponível para iteração, conforme descritos no trabalho em questão.

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{N_{esp}} x_i \ln (\eta_i V_i) - \ln V_m + \frac{\Delta^* g^{EC}}{RT} + \frac{\Delta^* g^{ER}}{RT} \quad (4.93)$$

Já Martins, Cardoso e Barcia (2001) propuseram o cálculo da viscosidade, conforme modelo presente na Equação (4.94). Nesta correlação, os autores consideraram o modelo UNIQUAC para contabilizar a contribuição não ideal para a mistura. Nela, V_i^0 representa o volume molar do líquido puro; ϕ_i , a fração volumétrica para cada espécie; θ_i é a fração de área superficial; z é o número de coordenação; q_i é um parâmetro de área superficial e ψ_{ki}^v é um parâmetro de iteração binário. Ressalta-se, novamente, que o cálculo destes termos estão descritos no respectivo trabalho.

$$\ln(\eta V) = \sum_{i=1}^{Nesp} x_i \ln(\eta_i) + \ln\left(\sum_{i=1}^{Nesp} x_i V_i^0\right) + \sum_{i=1}^{Nesp} x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{Nesp} q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) - \sum_{i=1}^{Nesp} q_i x_i \ln\left(\sum_{k=1}^{Nesp} \theta_k \psi_{ki}^v\right) \quad (4.94)$$

5 Metodologia Desenvolvida

Neste capítulo, são apresentados os modelos utilizados e os procedimentos de discretização das equações que governam o sistema, juntamente com o algoritmo de cálculos. Para elaboração deste capítulo, as referências bases foram os trabalhos de Jatobá (2014), Jasak (1996) e Rusche (2002).

Para diferenciação das discretizações implícitas e explícitas, se adotará as seguintes notações: 1) Para uma discretização implícita de φ , a notação será $[\bullet [\varphi]]$, onde \bullet representa um operador diferencial discretizado; 2) Para uma discretização explícita de φ , a notação será $\underline{\bullet} \varphi$.

5.1 Solução discretizada

Para a discretização da equação de conservação de massa da mistura, presente na Equação (4.30), se adotará uma abordagem implícita para o termo temporal e explícita para o termo de fluxo. Nesta equação, \emptyset representa o fluxo de massa através das faces do volume de controle.

$$\left[\frac{\partial[\rho]}{\partial t} \right] + \underline{\text{div}} \emptyset = 0 \quad (5.1)$$

Por sua vez, o fluxo mássico é calculado conforme apresentado na Equação (5.2). Nesta equação, S representa o vetor de área normal à superfície e o subscrito f , a interpolação para o centro de face.

$$\phi = S.(\rho v)_f \quad (5.2)$$

No tocante à equação de conservação de massa para as espécies químicas, presente na Equação (4.31), ela pode ser particularizada para o caso de não haver reação química, conforme expresso na Equação (5.3).

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v) + \text{div} j_i = 0 \quad (5.3)$$

Adotando-se o modelo de Maxwell-Stefan e uma formulação semi-implícita para discretização, a equação de conservação de massa para a espécie química “*l*” fica conforme apresentado na Equação (5.4).

$$\left[\frac{\partial(\rho[X_i])}{\partial t} \right] + [\text{div}(\phi[X_i])] - [\text{div}(\rho D_{ieff} \nabla[X_i])] + \underline{\text{div}}(J_i^v M M_i) + \underline{\text{div}}(\rho D_{ieff} \nabla[X_i]) = 0 \quad (5.4)$$

Conforme pode ser visto na implementação, foi adicionado implicitamente e subtraído explicitamente um termo de difusão com coeficiente de difusão efetivo. O objetivo foi aumentar a dominância diagonal do sistema linear, permitindo uma melhor convergência e o uso de passos de tempo maiores (JATOBÁ, 2014). Para o cálculo da difusão efetiva, foi utilizada a correlação de Fairbanks e Wilke (1950), conforme mostra a Equação (4.57), utilizando os coeficientes de difusão a diluição infinita, dado pelo modelo de Wilke e Chang, conforme mostra a Equação (4.68) .

É conveniente implementar a solução das equações de Maxwell-Stefan para o fluxo molar conservado diretamente nas faces dos volumes de controle a fim de garantir conservação (JATOBÁ, 2014), conforme expresso na Equação (5.5), o qual n é o vetor normal a face:

$$(\mathbf{J}^v \cdot \mathbf{n}) = -c[B]^{-1}(\mathbf{d} \cdot \mathbf{n}) \quad (5.5)$$

Já a equação de conservação da quantidade de movimento formulada para o escoamento de um fluido Newtoniano, conforme expressa na Equação (4.39), pode ser escrita na forma semidiscreta da seguinte forma, caso o termo de viscosidade dilatacional seja desprezado ($\eta' = 0$):

$$\mathbf{r} = -\nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (5.6)$$

Sendo:

$$\mathbf{r} = \left[\frac{\partial(\rho[\mathbf{v}])}{\partial t} \right] + [\text{div}(\rho\phi[\mathbf{v}])] - [\text{div}(\eta\nabla[\mathbf{v}])] - \underline{\text{div}} \left\{ \eta \left[\underline{\nabla}[\mathbf{v}]^T - \frac{2}{3} \underline{\text{div}}[\mathbf{v}]\mathbf{I} \right] \right\} \quad (5.7)$$

5.2 Modelos utilizados

5.2.1 Coeficiente de difusão

O cálculo do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan será feito em duas etapas:

- a) Cálculo do coeficiente de difusão a diluição infinita

Não foi encontrado um modelo de coeficiente de difusão a diluição infinita que representasse bem os dados experimentais, conforme é mostrado no Apêndice A. Desta forma, devido ao vasto uso, será utilizado o modelo de Wilke e Chang (1955), conforme expresso na Equação (4.68), com parâmetros dados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1: Propriedades utilizadas no modelo Wilke e Chang.

	Água	Etanol	MEG
MM [kg/mol] ¹	0,018015	0,046069	0,062068
ϕ [-] ⁴	2,26	1,5	2,0
η [Pa.s] ^{2,3}	$0,9471 \cdot 10^{-3}$	$1,087 \cdot 10^{-3}$	$16,61 \cdot 10^{-3}$
V [m ³ /mol] ⁴	$18,798 \cdot 10^{-6}$	$63,332 \cdot 10^{-6}$	$63,652 \cdot 10^{-6}$

Referência: ¹ (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2005)

² (QUIJADA-MALDONADO; MEINDERSMA; DE HAAN, 2013)

³ (TSIERKEZOS; MOLINOU, 1998)

⁴ (CONSTANTINO, 2014)

b) Coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan

Como não há dados experimentais suficientes para validação dos modelos propostos e devido a maior simplicidade, foi adotado o modelo de Vignes com aproximação do termo ($\mathbb{D}_{ij}^{x_k \rightarrow 1}$) proposta por Wesselingh e Krishna (1990), conforme mostra a Equação (4.63).

5.2.2 Energia livre em excesso

Adotando-se o modelo NRTL, conforme mostra a Equação (4.76), para cálculo da energia livre em excesso, a matriz Γ_{ij} , presente na Equação (4.56), é calculada em três passos e seguirá a abordagem proposta por Taylor e Krishna (1993):

a) Cálculo dos parâmetros que não são função da composição

Nesta etapa, serão calculados os parâmetros $b_{i,j}$, τ_{ij} e G_{ij} , presentes nas Equações (4.77), (4.80) e (4.81).

Nesta dissertação, o parâmetro referente a não-aleatoriedade da mistura (a_{ij}) será fixado em 0,4, seguindo recomendação de Walas (WALAS, 1985). Os parâmetros $b_{i,j}^{(0)}$, presente na Tabela 5.2, e $b_{i,j}^{(1)}$, presente na Tabela 5.3, foram obtidos de Constantino (2014).

Tabela 5.2: Parâmetros $b_{i,j}^{(0)}$ (valores em cal/mol).

	Água	Etanol	MEG
Água	0	503,1	219,3
Etanol	255,0	0	0
MEG	-231,0	0	0

Tabela 5.3: Parâmetros $b_{i,j}^{(1)}$ (valores em cal/mol).

	Água	Etanol	MEG
Água	0	8,133	-4,788
Etanol	-2,43	0	0
MEG	12,8	0	0

b) Cálculo dos parâmetros que são função da composição

Nesta etapa, serão calculados os parâmetros C_i , S_i , ε_{ij} e Q_{ij} , presentes nas Equações (4.77), (4.79), (5.8) e (5.9).

$$\varepsilon_{ij} = \frac{G_{ij} \left(\tau_{ij} - \frac{G_j}{S_j} \right)}{S_j} \quad (5.8)$$

$$Q_{ij} = \varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji} - \sum_{k=1}^{N_{esp}} \frac{x_k (G_{ik} \varepsilon_{jk} + G_{jk} \varepsilon_{ik})}{S_k} \quad (5.9)$$

c) Cálculo da matriz Γ_{ij}

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i (Q_{ij} - Q_{iN_{esp}}) \quad (5.10)$$

5.2.3 Concentração mássica

A concentração mássica total será calculada em duas etapas. Primeiramente será calculado o volume molar de mistura utilizando a correlação de Quijada-Maldonado, Meindersma e de Haan (2013), conforme expressa na Equação (4.83). Posteriormente, a concentração mássica total será calculada a partir da correlação expressa na Equação (4.11). Os valores das constantes de interação K_{ij} estão presentes na Tabela 5.4 e os volumes molares V_{mi} estão presentes na Tabela 5.5.

Tabela 5.4: Constantes de interação da correlação de Quijada-Maldonado, Meindersma e de Haan (2013).

	Água	Etanol	MEG
Água	0	-0,0751	-0,0276
Etanol	-0,0751	0	-0,0126
MEG	-0,0276	-0,0126	0

Tabela 5.5: Volumes molares a 298,15 K (Valores em m³/mol).

	Água ¹	Etanol ²	MEG ²
V_m	18,069.10 ⁻⁶	58,681.10 ⁻⁶	55,923.10 ⁻⁶

Referência: ¹(TSIERKEZOS; MOLINOU, 1998)

²(QUIJADA-MALDONADO; MEINDERSMA; DE HAAN, 2013)

5.2.4 Viscosidade

Conforme exposto no Apêndice B, não foi encontrado um modelo de viscosidade que representasse bem os dados experimentais para as espécies químicas estudadas nesta dissertação. Desta forma, foi utilizado o seguinte ajuste empírico:

$$\eta = 1,04 + 15,63 x_{MEG}^2 + 6,94 x_{H_2O} - 6,97 x_{H_2O}^2 \quad (5.11)$$

5.3 Equação da pressão

No OpenFOAM, existem operações matriciais já implementadas, facilitando a solução do acoplamento pressão-velocidade e do sistema linear gerado. Por este motivo, a equação de quantidade de movimento (Equações (5.6) e (5.7)) também pode ser escrita na forma de um sistema linear usando a definição da matriz estendida \mathcal{A} ,

conforme definição presente na Equação (5.12). Nesta equação, \mathcal{A}_S representa o vetor de termo fonte.

$$\mathcal{A}\mathbf{v} = \mathcal{A}_S \quad (5.12)$$

A matriz \mathcal{A} pode ser decomposta, conforme descrito na Equação (5.13). Nesta equação, $(\mathcal{A})_D$ são os coeficientes das diagonais e $(\mathcal{A})_N$ são os coeficientes da matriz com os volumes vizinhos.

$$\mathcal{A} = (\mathcal{A})_D + (\mathcal{A})_N \quad (5.13)$$

Substituindo, a Equação (5.13) em (5.12):

$$(\mathcal{A})_D\mathbf{v} = \mathcal{A}_S - (\mathcal{A})_N\mathbf{v} \quad (5.14)$$

Geralmente, é adotada a seguinte definição, conforme definido na Equação (5.15):

$$(\mathcal{A})_H = \mathcal{A}_S - (\mathcal{A})_N\mathbf{v} \quad (5.15)$$

Logo:

$$(\mathcal{A})_D\mathbf{v} = (\mathcal{A})_H \quad (5.16)$$

Considerando essas definições e a Equação (5.6), é possível escrever a equação de correção da velocidade por:

$$(\mathcal{A})_D \mathbf{v} - (\mathcal{A})_H = -\nabla p + \rho \mathbf{g} \quad (5.17)$$

$$\mathbf{v} = \frac{(\mathcal{A})_H}{(\mathcal{A})_D} - \frac{\nabla p}{(\mathcal{A})_D} + \frac{\rho \mathbf{g}}{(\mathcal{A})_D} \quad (5.18)$$

O fluxo de massa ϕ é calculado conforme definição apresentada na Equação (5.2) através da interpolação do vetor velocidade \mathbf{v} , dada pela Equação (5.18), para o centro das faces e calculando o produto interno com o vetor de área da velocidade:

$$\phi = \mathbf{S} \cdot \left\{ \frac{\rho(\mathcal{A})_H}{(\mathcal{A})_D} \right\}_f - \mathbf{S} \cdot \left\{ \frac{\rho \nabla p}{(\mathcal{A})_D} \right\}_f + \mathbf{S} \cdot \left\{ \frac{\rho \rho \mathbf{g}}{(\mathcal{A})_D} \right\}_f \quad (5.19)$$

Substituindo o fluxo de massa corrigido dado pela Equação (5.19) na equação da continuidade dada pela Equação (4.30), consegue-se escrever a equação para a pressão na seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \left\{ \frac{\rho(\mathcal{A})_H}{(\mathcal{A})_D} \right\} + \operatorname{div} \left\{ \frac{\rho \rho \mathbf{g}}{(\mathcal{A})_D} \right\} - \left[\operatorname{div} \left\{ \frac{\rho}{(\mathcal{A})_D} \nabla p \right\} \right] \quad (5.20)$$

5.4 Acoplamento pressão-velocidade

O tratamento do acoplamento pressão-velocidade adotado foi uma modificação do método PISO (*Pressure Implicit Splitting of Operators*), proposto por Issa (1985). O algoritmo implementado pode ser dividido em três etapas:

- a) A primeira etapa é denominada momento preditor. Nesta etapa, a equação do “momentum” é calculando o gradiente de pressão usando o campo de pressão no passo de tempo anterior. Esta solução fornece uma aproximação do campo de velocidade.
- b) A segunda etapa é denominada solução da pressão. Nesta etapa, a partir do campo de velocidade obtido anteriormente, a Equação (5.20) é resolvida, dando a primeira estimativa do novo campo de pressão.
- c) A terceira etapa é denominada de correção explícita da velocidade. Nesta etapa, o campo de velocidade é corrigido explicitamente a partir do novo campo de pressão obtido, utilizando-se a Equação (5.18).

5.5 Controle de convergência

Para controlar a convergência das variáveis pressão e fração mássicas durante o processo iterativo, foi adotado um critério de tolerância mista, conforme descrita na Equação (5.21). Nesta equação ε_{abs} e ε_{rel} são, respectivamente, as tolerâncias absolutas e relativas especificadas pelo usuário; φ^k é a variável iterada na iteração k.

$$\max \left[\frac{|\varphi^k - \varphi^{k-1}|}{\varepsilon_{abs} + \varepsilon_{rel} |\varphi^k|} \right] < 1,0 \quad (5.21)$$

Além disso, a fração molar foi normalizada ao final da solução da equação de transporte de massa por componente da seguinte forma:

a) Normalização da fração mássica

$$X_i = \frac{X_i}{\sum_{i=j}^{Nesp} X_j} \quad (5.22)$$

b) Cálculo da massa molar total

$$MM = \frac{1}{\sum_{i=j}^{Nesp} \frac{X_j}{MM_j}} \quad (5.23)$$

c) Cálculo da fração molar

$$x_i = \frac{X_i}{MM_i} MM \quad (5.24)$$

5.6 Algoritmo de solução

O algoritmo de solução é descrito a seguir. Para sua elaboração, como base, foi utilizado o trabalho de Jatobá (JATOBÁ, 2014), sendo implementado no foam-extended project, versão 3.1.

Somente para o instante inicial ($t = 0$):

1. Leitura dos parâmetros de entrada: malha, funções de interpolação, métodos de resolução dos sistemas lineares, parâmetros de gravação, condições iniciais e de contorno, etc.

2. Cálculo dos parâmetros que não são função da composição na Equação NRTL, ou seja, Equações (4.77), (4.80) e (4.81).
3. Cálculo dos coeficientes de difusão a diluição infinita pelo modelo de Wilke e Chang (1955), conforme descrito na Equação (4.68).

Para todos os outros passos de tempo:

4. Predição de ρ pela equação solução da equação da continuidade, dado pela Equação (5.2).
5. Cálculo da viscosidade, dado pela Equação (5.11).
6. Discretização da quantidade de movimento, dado pela Equação (5.7).
7. Predição do campo de velocidade pela solução da equação de conservação de quantidade de movimento, conforme Equação (5.6), utilizando-se uma discretização explícita do gradiente de pressão.
8. Cálculo do campo de coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan, dado pela Equação (4.64).
9. Cálculo do campo de coeficiente de difusão efetivo, dado pela Equação (4.57).
10. Laço de solução iterativa para as equações de transporte de massa multicomponente até que a convergência seja atingida para X_i de acordo com o critério de tolerância mista dado pela Equação (5.21) ou até número máximo de iterações especificados pelo usuário.
 - 10.1. Cálculo da matriz Γ_{ij} , dado pela Equação (5.10).
 - 10.2. Cálculo da concentração mássica, dado pelas Equações (4.11) e (4.83).
 - 10.3. Atualização do coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan, dado pela Equação (4.64).
 - 10.4. Solução das equações de Maxwell-Stefan:
 - 10.4.1. Cálculo da força motriz, dado pela Equação (4.55).

- 10.4.2. Cálculo das matrizes B_{ii} e B_{ij} , dado pelas Equações (4.50) e (4.51).
 - 10.4.3. Solução do sistema linear da Equação (5.5) pelo método LU.
 - 10.4.4. Armazenamento dos termos $(J_i \cdot \hat{n})_f$ em cada face da malha.
 - 10.5. Solução de N_{esp} equações presentes na Equação (5.4).
 - 10.6. Normalização das frações mássicas, dado pela Equação (5.22);
 - 10.7. Cálculo da massa molar de mistura, dado pela Equação (5.23)).
 - 10.8. Cálculo do campo fração molar, dado pela Equação (5.24)).
 - 10.9. Atualização da concentração mássica, dado pelas Equações (4.11) e (4.83).
11. Laço de solução iterativa para o acoplamento pressão-velocidade no algoritmo PISO até que a convergência seja atingida para a pressão do escoamento de acordo com o critério de tolerância misto dado pela Equação (5.21) ou até número máximo de iterações especificados pelo usuário.
- 11.1. Cálculo dos operadores $(\mathcal{A})_D$ e $(\mathcal{A})_H$ da Equação (5.7).
 - 11.2. Solução da equação para a pressão, dado pela Equação (5.20).
 - 11.3. Correção de fluxo de massa, dado pela Equação (5.19).
 - 11.4. Correção do campo de velocidade, dado pela Equação (5.18).

6 Metodologia Experimental

Neste capítulo, é apresentado o aparato experimental construído para simular o cenário de campo e é descrito os experimentos realizados.

6.1 Aparato experimental

O aparato experimental utilizado para simular o cenário de campo está presente na Figura 6.1.

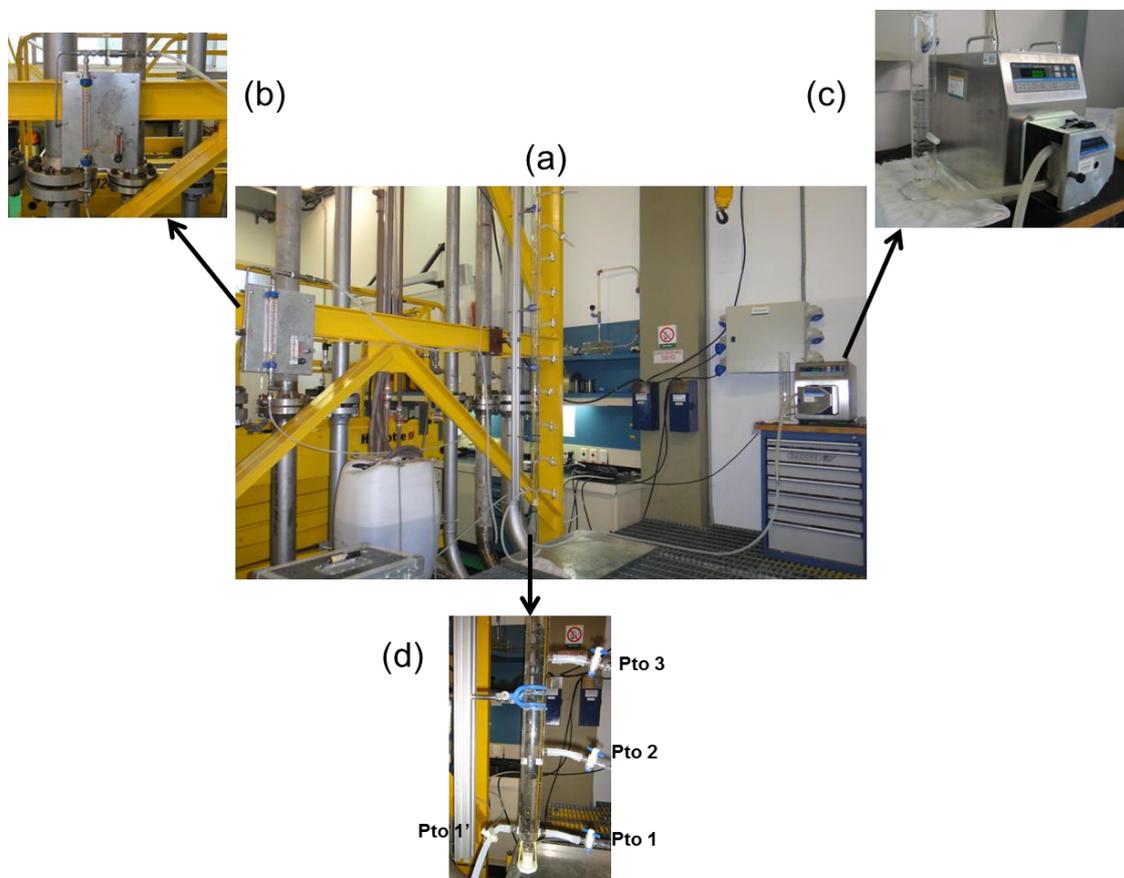


Figura 6.1: Aparato experimental construído: (a) Visão geral; (b) Regulador/medidor de vazão de gás; (c) Bomba peristáltica e proveta graduada; (d) Visão da porção inferior.

Este aparato consiste basicamente de uma coluna de vidro, uma bomba peristáltica, um regulador/medidor de vazão de gás e um reservatório de inibidor. Esta coluna de vidro está fixada em uma barra metálica rígida de mesmo comprimento por meio de 3 pontos de fixação a fim de evitar trações excessivas o que levaria a sua quebra. Este conjunto está preso numa coluna de aço, ficando suspenso no ar. Da forma que o conjunto foi montado, a coluna de vidro pode ser inclinada na faixa entre 0-90° e girada. Mangueiras de silicone fazem a conexão entre a coluna de vidro e o reservatório e entre a coluna de vidro e o regulador/medidor de fluxo de gás.

A coluna de vidro possui 2 m de comprimento, diâmetro externo de 50 mm e espessura de 2,5 mm. A distância entre a primeira saída lateral (ponto 1) e a extremidade inferior é de 8,5 cm. Para os sucessivos pontos de retirada (pontos 2, 3, 4... 20), a distância entre ele e o anterior é de 20 cm. Há, ainda, outro ponto de entrada lateral diametralmente oposto ao ponto 1 chamado de ponto 1'. Os diâmetros internos de todos pontos são de 0,47 cm. A Figura 6.2 mostra um detalhamento da porção inferior da coluna.

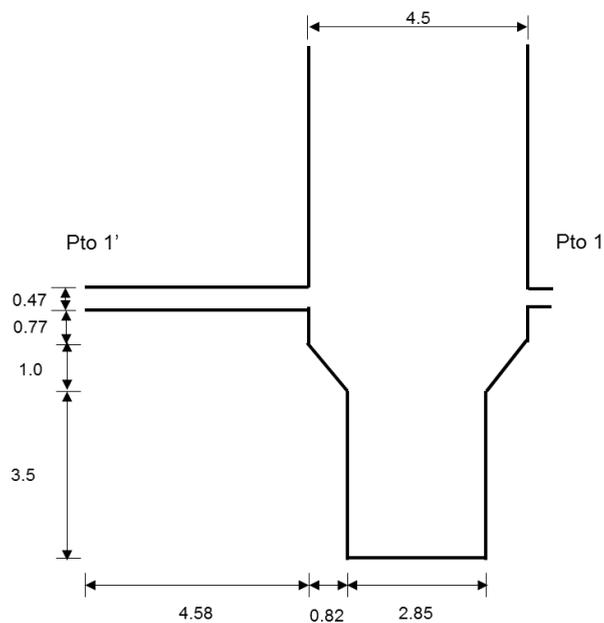


Figura 6.2: Detalhamento da porção inferior da coluna de vidro (valores em centímetros).

A bomba peristáltica, marca Cole Parmer I/P modelo 77600-62, promove a injeção do inibidor termodinâmico pela entrada lateral. Este inibidor é armazenado em uma proveta de 1 L previamente calibrada, situada ao lado da bomba. O arranjo também conta com a presença de um regulador/medidor de fluxo de gás (ar comprimido).

Inicialmente as amostras de 3 mL eram retiradas através das torneiras laterais existentes em cada ponto de injeção/retirada, conforme mostra a Figura 6.1. Entretanto, este sistema foi substituído por septos poliméricos ao final de cada tomada lateral e as alíquotas passaram a ser retiradas do meio da coluna pela inserção de agulhas. Todos os resultados mostrados neste documento são deste segundo procedimento.

As amostras coletadas eram, então, enviadas para análise cromatográfica gasosa do CENPES a fim de se determinar os teores dos inibidores. Ressalta-se que todos os experimentos foram executados em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), a pureza dos inibidores era superior a 99 % e foi utilizada água deionizada.

6.2 Descrição dos experimentos

Os seguintes passos eram feitos durante a execução de cada experimento:

- a) Posicionamento da coluna de vidro na angulação desejada;
- b) Adição de 600 mL de água na coluna;
- c) Adição do IT no reservatório;
- d) Posicionamento do IT na linha;
- e) Injeção de 600 mL de IT na vazão de interesse;
- f) Finalizada injeção ($t=0$), retirada de alíquotas nos pontos e tempos de interesse.

7 Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os principais resultados da dissertação.

7.1 Resultados experimentais

A matriz de testes experimentais realizados se encontra na Tabela 7.1. Nos testes, foram utilizados dois tipos de inibidores (EtOH e MEG), duas vazões (0,05 e 0,5 l/min) e duas inclinações na coluna (4° e 90°). Ressalta-se que na inclinação 90°, a coluna está na posição vertical. Os experimentos 4, 5 e 6 representam replicatas dos experimentos 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 7.1: Matriz de experimentos.

Experimento	Inibidor	Inclinação	Vazão (l/min)
1 e 4	MEG	90°	0,5
2 e 5	EtOH	90°	0,5
3 e 6	MEG/EtOH ¹	90°	0,5
7	EtOH	90°	0,05
8	EtOH	4°	0,05

¹ 65 e 35 %, respectivamente, as percentagens mássicas de MEG e EtOH.

O escoamento foi caracterizado através dos números adimensionais Reynolds (Re), Péclet (Pe) e Grashof mássico (Gr), conforme descritos no Apêndice C, e as propriedades utilizadas para o cálculo destes números estão expostas na Tabela 7.2. Outrossim, os comprimentos característicos considerados foram os diâmetros internos da coluna de vidro ou do canal de injeção, indicados, respectivamente, pelos subscritos coluna e inj.

Os resultados, expressos na Tabela 7.3, mostram que o regime de escoamento é laminar para todos os experimentos realizados. Além disso, constata-se que o número de Reynolds é uma ordem de grandeza superior dentro do canal de injeção do que na própria coluna. Percebe-se também que o processo convectivo domina o fluxo mássico, sendo que, nos experimentos de baixa velocidade, o processo dominado pela convecção natural.

Tabela 7.2: Propriedades das espécies químicas utilizadas nos experimentos.

Espécie química	Massa específica	Viscosidade
	(kg/m^3)	($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
H_2O^1	997,01	$9,47 \cdot 10^{-4}$
MEG ²	1109,88	$1,66 \cdot 10^{-2}$
EtOH ²	785,07	$1,09 \cdot 10^{-3}$
MEG/EtOH ³	976,55	$6,35 \cdot 10^{-3}$

Referência: ¹ (TSIERKEZOS; MOLINOU, 1998).

² (QUIJADA-MALDONADO; MEINDERSMA; DE HAAN, 2013).

³ A partir da correlação de Quijada-Maldonado, Meindersma e De Haan (2013), Equação (4.83), e empírica, Equação (5.11).

Tabela 7.3: Característica do escoamento nos experimentos.

Experimento	2 e 5	1 e 4	3 e 6	7
Q_{inj} (l/min)	0,5		0,05	
	EtOH	MEG	EtOH/MEG¹	EtOH
Re_{inj}	1630,4	150,8	347,3	160,3
Re_{coluna}	170,3	15,8	36,3	17,0
Pe_{inj}	$1,83 \cdot 10^6$	$1,84 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^5$
Pe_{coluna}	$1,91 \cdot 10^5$	$1,92 \cdot 10^5$	$1,91 \cdot 10^5$	$1,91 \cdot 10^4$
Gr_{inj}	$1,43 \cdot 10^5$	$4,62 \cdot 10^2$	$5,05 \cdot 10^2$	$1,43 \cdot 10^5$
Gr_{coluna}	$1,26 \cdot 10^8$	$4,06 \cdot 10^5$	$4,43 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^8$
Gr_{inj}/Re_{inj}^2	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$	5,40
Gr_{col}/Re_{inj}^2	47,4	17,8	3,67	$4,74 \cdot 10^3$

Antes de se analisar os resultados experimentais obtidos, é necessário se ressaltar algumas limitações inerentes ao método experimental e aos experimentos realizados, dentre as quais se destacam:

- O método de retirada de alíquotas é intrusivo. Desta forma, ele afeta a dinâmica de mistura tanto pelo processo de inserção e retirada da agulha, quanto pela alteração da concentração local dos componentes na coluna.
- Incerteza no local de retirada das amostras. Em todos os experimentos, objetivava-se a retirada de alíquotas no centro no eixo central da coluna, porém há uma incerteza associada ao local.
- Há uma válvula de três vias na entrada da coluna. Desta forma, o perfil de escoamento não está desenvolvido ao entrar na coluna.

- d) Restrição na porção inferior da coluna. Isto afeta a dinâmica de misturação do IT.
- e) Ausência de tratamento estatístico adequado. Mesmo nos cenários nos quais foram feitos replicatas, há um número insuficiente de experimentos para a análise do erro.

Face ao exposto, todos os resultados experimentais gerados devem ser analisados de forma cuidadosa, evitando-se qualquer tipo de extrapolação.

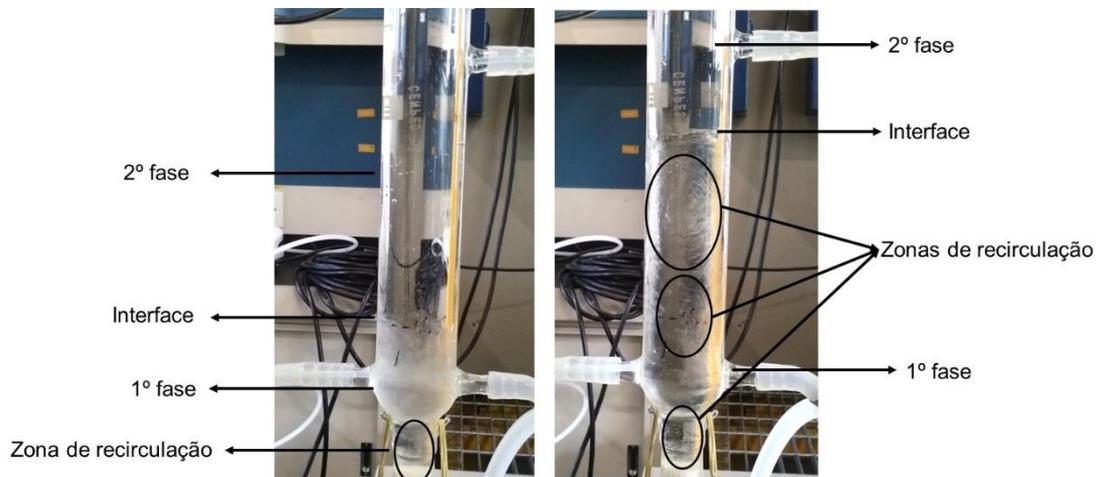


Figura 7.1: Dinâmica da misturação do MEG com a água para dois instantes de tempo espaçados em 10 s para os experimentos 1 e 4.

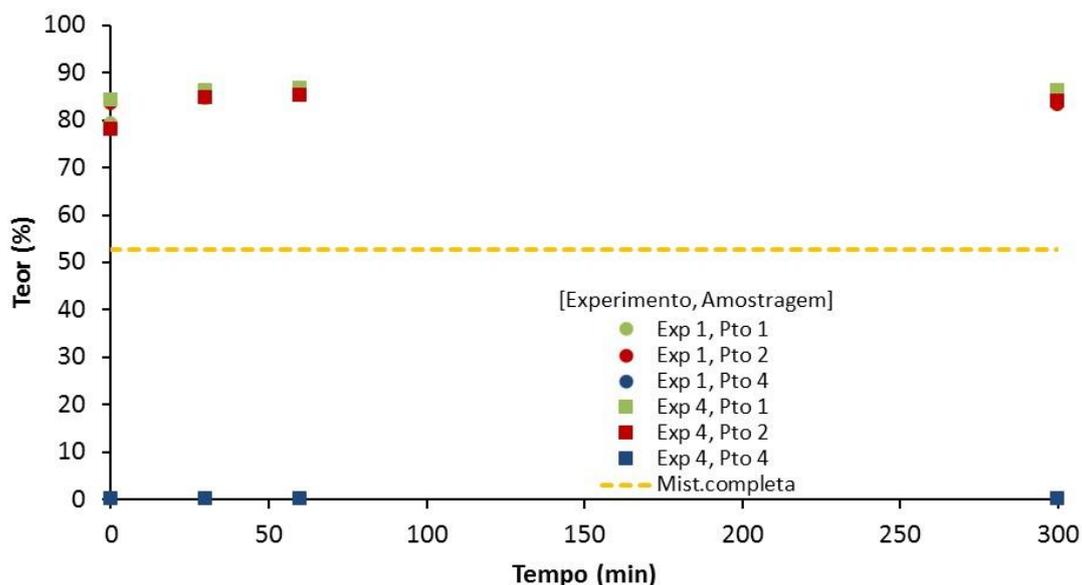


Figura 7.2: Evolução da concentração de MEG, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 1 e 4.

A Figura 7.1 mostra a dinâmica de mistura do MEG com a água durante sua injeção para os experimentos 1 e 4. Nas condições de teste, ao se ligar o bombeio do inibidor, há formação de um jato que se choca contra a parede da coluna, promovendo seu espalhamento. Como ele é mais denso que a água, há uma tendência de se acumular na porção inferior da coluna. Ao longo da injeção, foram observados o surgimento de alguns vórtices nesta e de interface bem definida.

Os resultados de cromatografia, expostos na Figura 7.2, mostram, primeiramente, que há significativa concordância entre os experimentos feitos, com erro absoluto máximo inferior a 5 no teor percentual de MEG, admissível pelas limitações já citadas. A linha tracejada amarela representa o cenário onde todo o inibidor injetado está misturado com a água presente na coluna. Desta forma, observa-se que o sistema não está homogêneo. A fase superior observada nos testes continha praticamente água pura, enquanto que a fase inferior continha uma solução rica em MEG (aproximadamente 85 %).



Figura 7.3: Dinâmica da misturação do EtOH com a água para os experimentos 2 e 5 em um instante de tempo qualquer.

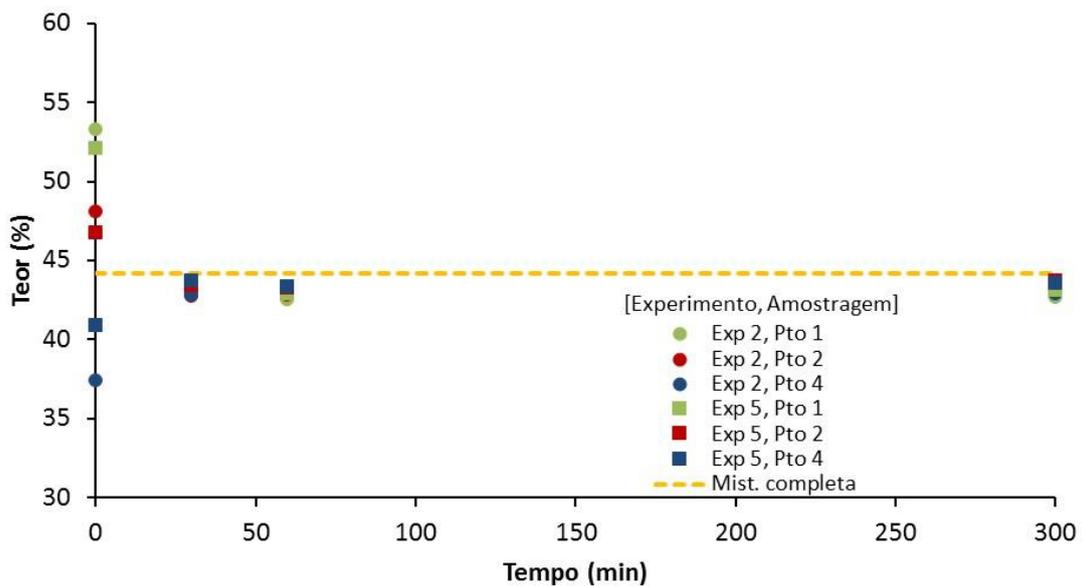


Figura 7.4: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 2 e 5.

Já a Figura 7.3 mostra a dinâmica de misturação do EtOH com a água durante sua injeção para os experimentos 2 e 5. Novamente, nas condições de teste, ao se ligar

o bombeio do inibidor, há formação de um jato que se choca contra a parede da coluna, promovendo seu espalhamento. Como, neste caso, o inibidor é menos denso do que a água, ele se dirige preferencialmente para a porção superior da coluna. Diferentemente do caso anterior, não houve formação de uma interface nítida durante a injeção. Entretanto, novamente, foi observado o surgimento de alguns vórtices.

Os resultados de cromatografia, expostos na Figura 7.4, mostram, novamente, significativa concordância entre os experimentos feitos, com erro absoluto máximo inferior a 5 no teor percentual de EtOH. Excluindo-se o instante inicial de retirada, os percentuais de etanol são próximos ao caso de misturação completa.

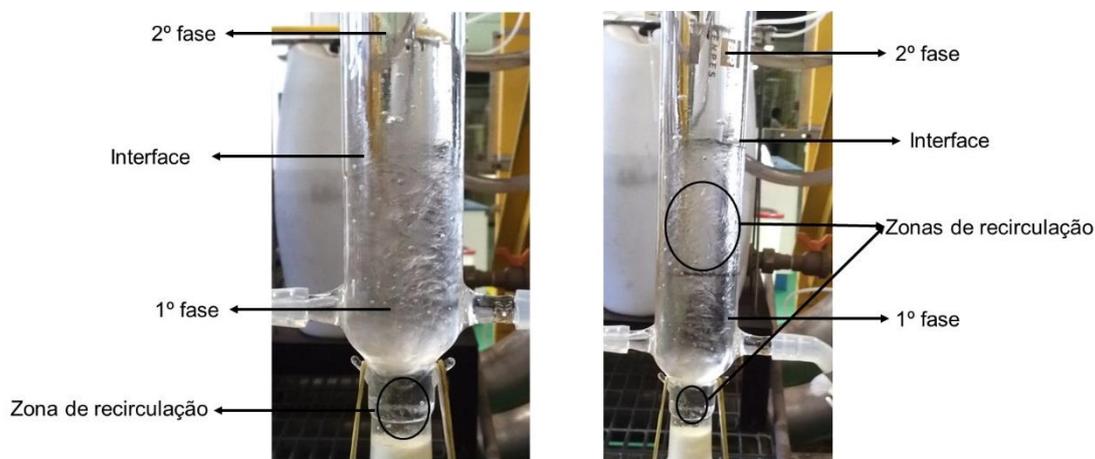


Figura 7.5: Dinâmica da misturação do MEG/EtOH com a água para dois instantes de tempo espaçados em 10 s para os experimentos 3 e 6.

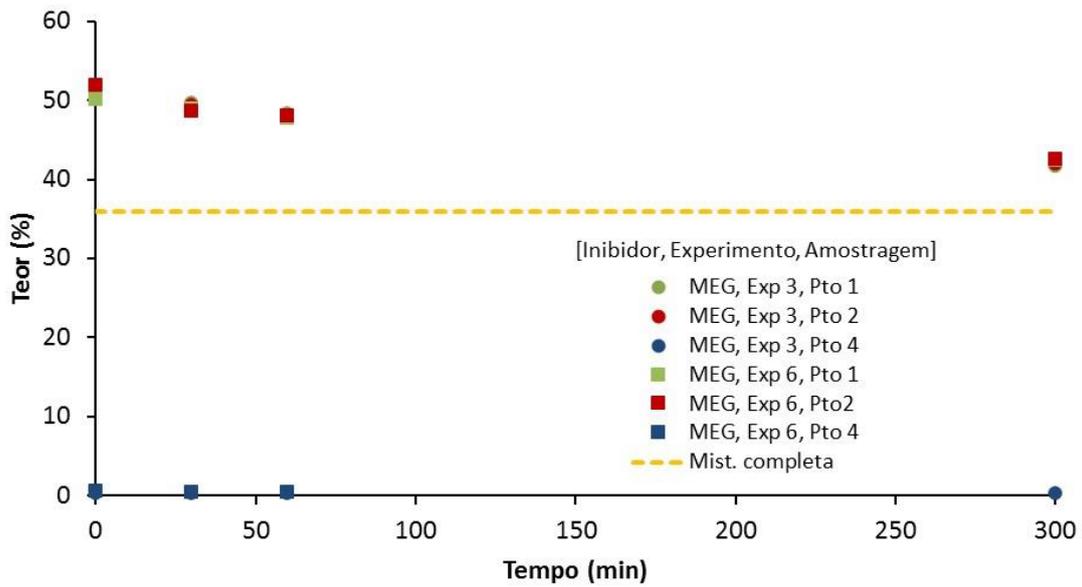


Figura 7.6: Evolução da concentração de MEG, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 3 e 6.

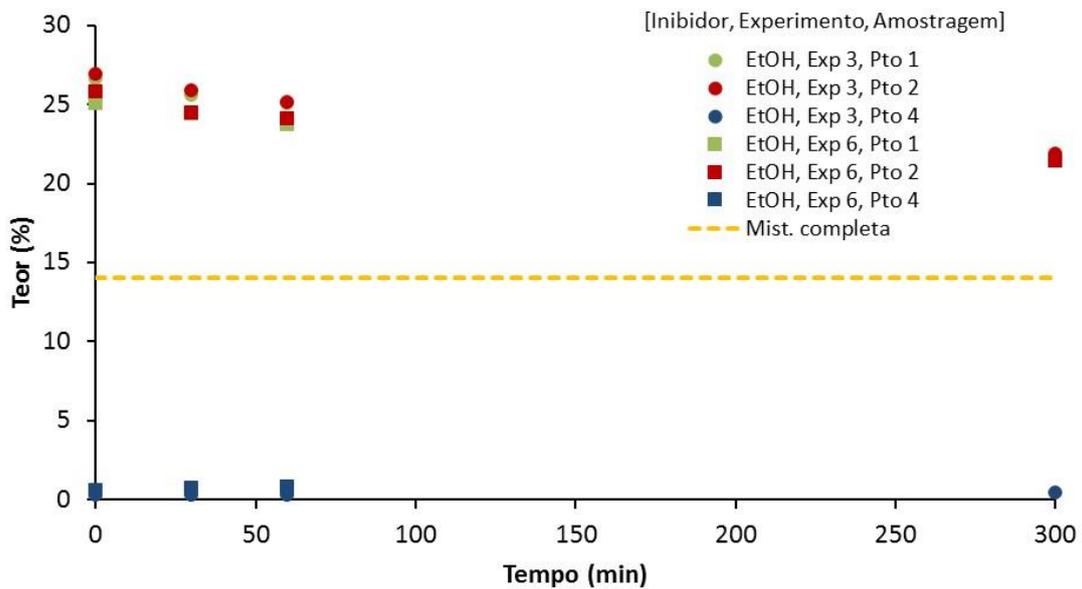


Figura 7.7: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para os experimentos 3 e 6.

A fim de se anular a influência da parcela gravitacional na dinâmica de misturação, devido à diferença de massa específica entre o inibidor e a água, foram

feitos os experimentos 3 e 6, nos quais era injetada uma mistura de MEG e EtOH com massa específica próxima à da água.

A dinâmica de misturação ao longo destes testes está exposta na Figura 7.5. Novamente, nas condições de teste, ao se ligar o bombeio do inibidor, há formação de um jato que se choca contra a parede da coluna, promovendo espalhamento dos inibidores. Assim como no caso do MEG, foi observado que a mistura possuía a tendência de se acumular na porção inferior da coluna, com surgimento do primeiro vórtice na região próxima ao ponto de injeção. Novamente, ao longo da injeção, foi observado tanto a formação de uma interface bem definida, quanto o surgimento de outras zonas de recirculação.

Os resultados de cromatografia, expostos na Figura 7.6 para o MEG e na Figura 7.7 para o EtOH, mostram, novamente, que há significativa concordância entre os experimentos feitos, com erro absoluto máximo inferior a 3 nos teores percentuais de inibidor. Assim como nos experimentos com MEG puro, é observado que não há presença significativa de IT na região superior da coluna, estando ele todo concentrado nas regiões inferiores.

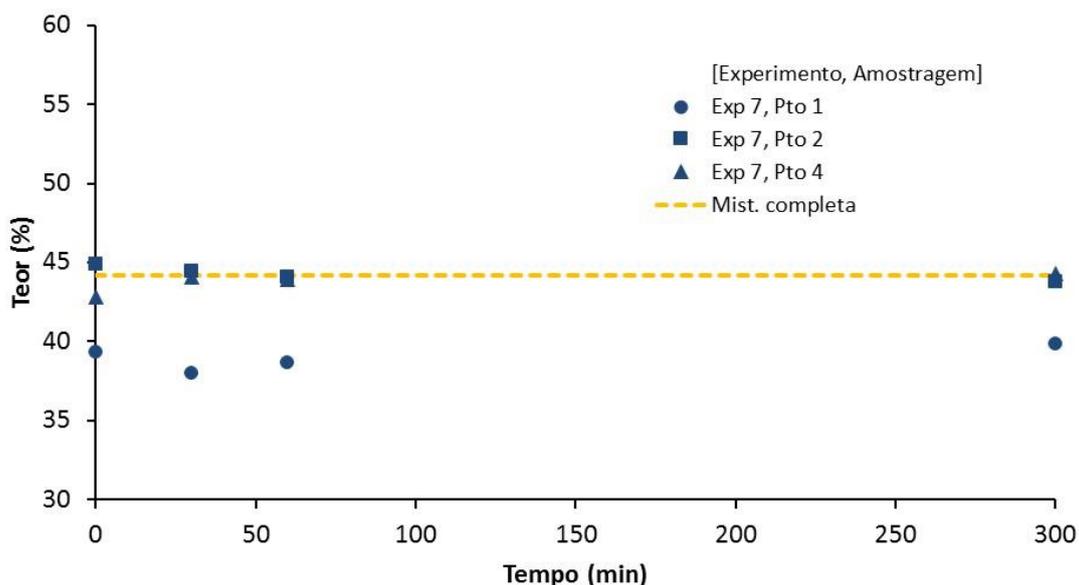


Figura 7.8: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para o experimento 7.

Não houve registro visual da dinâmica de injeção de etanol no experimento 7. Entretanto, observou-se que, ao se ligar o bombeio do inibidor, não há choque entre o IT e a parede da coluna. Nos instantes iniciais de injeção, observava-se a formação de duas fases próximas ao ponto de injeção: Uma próxima à parede de injeção, aparentemente, rica em etanol e outra afastada da parede de injeção, aparentemente, rica em água. Já os resultados de cromatografia, expostos na Figura 7.8, mostram que a porção superior da coluna possui valores maiores de etanol do que a porção inferior. Isto corrobora com a ideia que o etanol não se mistura totalmente e se segrega no topo da coluna.



Figura 7.9: Dinâmica da misturação do EtOH com a água para o experimento 8.

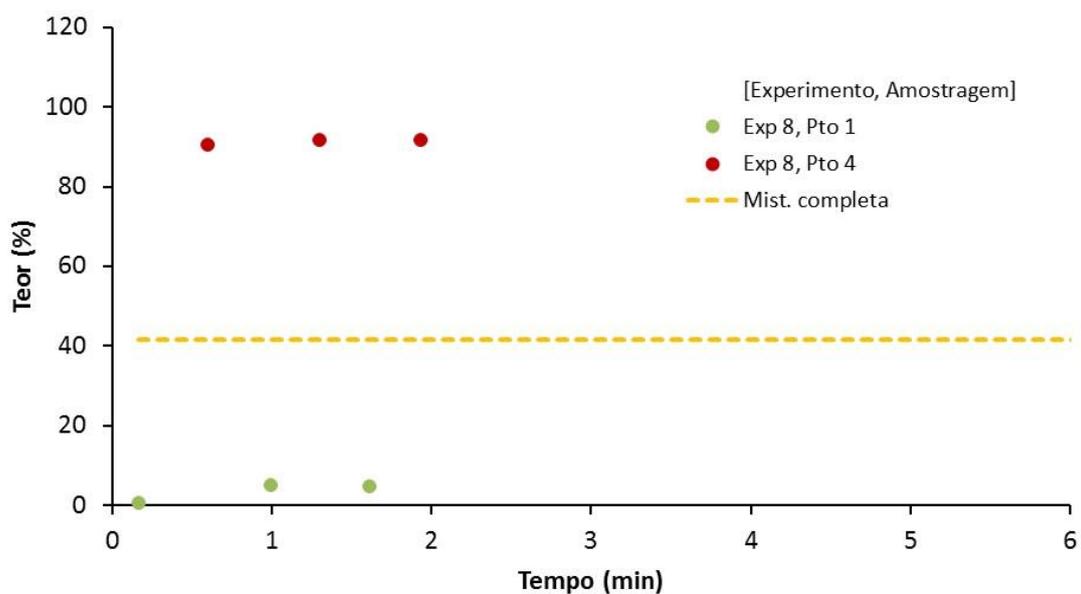


Figura 7.10: Evolução da concentração de EtOH, em percentual mássico, na coluna ao longo do tempo para o experimento 8.

A dinâmica de misturação ao longo do teste 8 está exposta na Figura 7.9. Nas condições de teste, ao se ligar o bombeio do inibidor, não há choque do IT contra a parede da coluna. Nos instantes iniciais de injeção, observava-se a formação de duas fases: Uma inferior, aparentemente, rica em água e outra superior, aparentemente, rica em inibidor.

Os resultados de cromatografia, expostos na Figura 7.10, mostram que a porção superior da coluna possui valores maiores de etanol do que a porção inferior. Isto corrobora a suspeita que a fase superior observada durante o experimento contém altas concentrações de etanol.

7.2 Resultados das simulações

a) Modelagem da geometria e geração da malha base

O OpenFOAM exige que a geometria inserida possua 3 dimensões. Para efetuar simulações 2D, o usuário impõe que, durante a construção da malha espacial, o comprimento de um lado do volume de controle seja igual a uma das dimensões.

Neste trabalho, as simulações efetuadas foram 2D e as dimensões relevantes estão detalhadas na Figura 7.11. A geometria foi construída de modo a representar as dimensões da coluna de vidro. Sua altura equivale ao caso inicial do experimento, ou seja, toda preenchida com água, sendo seu topo aberto para o ambiente. Nela, há um ponto de injeção de IT localizado na lateral esquerda.

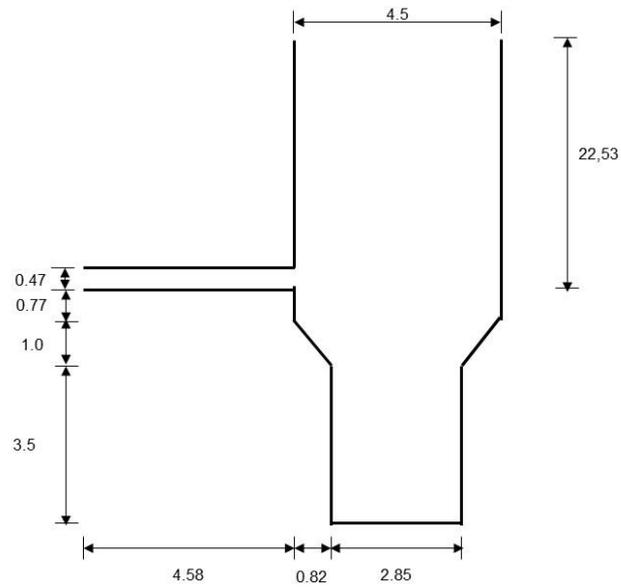


Figura 7.11: Geometria utilizada nas simulações (Valores em centímetros).

Já a malha base gerada, conforme representada na Figura 7.12, possuía 5730 células hexaédricas. A densidade de células era aproximadamente constante ao longo de toda geometria. Ressalta-se que as outras malhas geradas nesta dissertação e que serão expostas a seguir foram obtidas a partir da divisão do comprimento dos dois lados da célula por dois. Desta forma, a malha seguinte possui 4 vezes mais células do que a malha anterior.

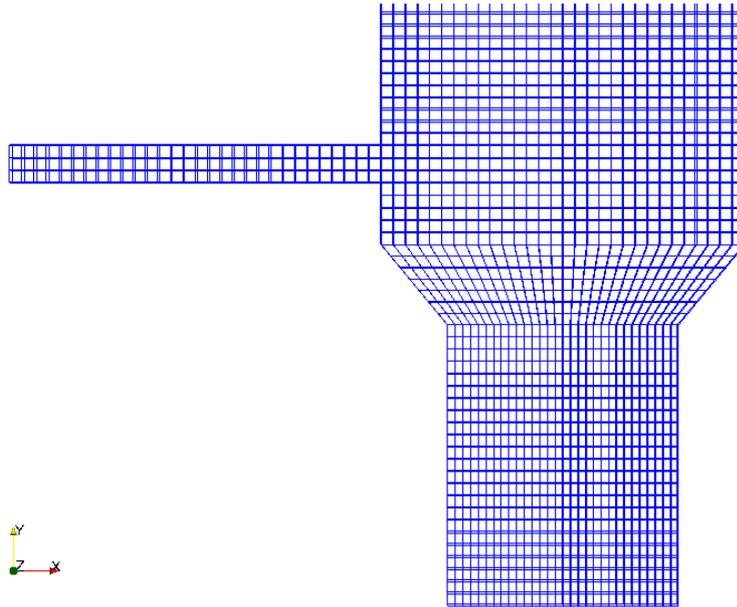


Figura 7.12: Detalhamento da porção inferior da malha base.

b) Definição das condições de contorno

A Tabela 7.4 reúne as condições de contorno adotadas nas simulações. Percebe-se que há dois tipos de condições: variável especificada e gradiente especificado.

Tabela 7.4: Condições de contorno.

Variável	Condição de contorno
U	Entrada – varia com o caso
	Parede – 0 m/s
	Topo – gradiente igual a 0
p	Entrada – gradiente igual a 0
	Parede – gradiente igual a 0
	Topo – 0 Pa
T	Entrada – 298,15 K
	Parede – 298,15 K
	Topo – gradiente igual a 0
X	Entrada – varia com o caso
	Parede – gradiente igual a 0
	Topo – gradiente igual a 0

c) Definição das funções de discretização

A Tabela 7.5 resume as funções adotadas para discretização de cada termo das equações de conservação expostos anteriormente no Capítulo 5. A cada versão do OpenFOAM, é comum haver ligeira alteração na escrita destas funções e no próprio algoritmo de solução. Desta forma, a fim de manter rastreabilidade, foi escrito o nome da função do OpenFOAM utilizada nas simulações.

Tabela 7.5: Funções adotadas para discretização dos termos das equações de conservação.

Termos		Função
Transientes		backward
Gradientes		Gauss linear
	$\nabla \cdot (\phi[\mathbf{v}])$	Gauss linearUpwind Gauss linear 1
Divergentes	$\nabla \cdot (\phi[X_i])$	Gauss limitedLinear01 1
	$\nabla \cdot [\boldsymbol{\tau}']$	Gauss linear
Laplacianos		Gauss linear corrected

Para todos os termos transientes, foi utilizada a função “backward”. O esquema de diferenças *backward* (BDF) é de segunda ordem e utiliza dois passos de tempo anteriores ao passo atual de tempo para o cálculo.

Para todos os termos gradientes, foi utilizada a função “Gauss linear”. Nesta função, o termo “Gauss” especifica que o método de discretização é obtido utilizando o método padrão de integração Gaussiana no volume de controle e o termo “linear” especifica que os valores de face serão obtidos através da interpolação linear dos centros de volume. Esta função também é acurada em segunda ordem.

Nos termos divergentes, foram adotadas três funções diferentes: “Gauss linearUpwind Gauss linear 1”, “Gauss limitedLinear 1” e “Gauss linear”. A função “Gauss

linear” é a mesma utilizada nos termos gradientes e anteriormente descrita. Já na função “Gauss limitedLinear01 1”, o termo “limitedLinear 1” significa que os valores de face serão obtidos através da interpolação linear dos centros de volume e 1 é um coeficiente limitador. Por fim, a função “Gauss linearUpwind Gauss linear 1” possui viés *upwind* e necessita da discretização do gradiente de velocidade para ser especificada, sendo o termo “Gauss linear 1” indicador desta discretização. Ambas as funções “Gauss linearUpwind Gauss linear 1” e “Gauss limitedLinear 1” possuem ordem que pode variar entre 1 e 2, dependendo da ação do limitador de fluxo.

Nas funções de discretização do termo laplaciano, são necessários tanto a seleção do esquema de interpolação, no caso “linear”, quanto o esquema do gradiente normal a superfície, no caso, “corrected”. Este segundo termo indica adoção da correção devido a não ortogonalidade da malha. Novamente, esta função é de segunda ordem.

- d) Definição dos *solvers* utilizados na resolução de sistemas lineares e dos critérios de convergência

O sistema linear de equações resultante da discretização espacial foi resolvido utilizando o método diagonal para a variável massa específica; GAMG (*Geometric-Algebraic Multi-Grid*) com pré-condicionador Gauss Seidel para pressão e PBiCG (*Preconditioned bi-conjugate gradiente*) com pré-condicionador DILU (*Diagonal Incomplete LU decomposition*) para as outras variáveis. A Tabela 7.6 faz um resumo destas funções adotadas. As tolerâncias absolutas para a fração mássica, velocidade, pressão foram, respectivamente, de 10^{-12} , 10^{-8} e 10^{-9} . Já as tolerâncias relativas para as mesmas variáveis foram, respectivamente, de 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-3} .

Tabela 7.6: *Solvers* utilizados para solução de sistemas lineares.

	<i>Solver</i>	Pré-condicionador
rho	diagonal	
“(X.*)”	PBiCG	DILU
U	PBiCG	DILU
p	GAMG	Gauss Seidel

Para a solução iterativa do acoplamento pressão-velocidade, na adoção do critério misto, foi estabelecido que tanto erro absoluto quanto o erro relativo fossem de 10^{-5} . Caso o critério de convergência mista não fosse atendido, o algoritmo estava limitado em 20 interações.

Nas simulações, foram adotados dois passos de tempo distintos: para altas velocidades igual a $5,0 \cdot 10^{-4}$ s e para baixas velocidade igual a $5,0 \cdot 10^{-5}$ s.

e) Análise de convergência de malha

O caso base adotado para análise de convergência de malha está descrito na Tabela 7.7. O caso representa qualitativamente os experimentos executados, ou seja, coluna inicialmente preenchida por água que recebe injeção de IT. Foi escolhido se trabalhar com uma mistura de inibidores a fim de se obter um perfil de concentração intermediário ao caso da injeção de inibidor puro. Tanto a velocidade quanto o tempo de injeção foram escolhidos de modo a melhor representar os experimentos executados, conforme explicado a seguir.

Em sistemas onde o escoamento não se dá em seções circulares, ou seja, o caso do canal retangular de injeção do IT na malha 2D, o número de Reynolds deve ser calculado a partir do diâmetro hidráulico. Para canal com seção retangular, o diâmetro

hidráulico (D_H) é calculado, conforme expressão na Equação (7.1). Nesta equação, H representa a altura do canal e W , a profundidade.

$$D_H = \frac{2HW}{(H+W)} \quad (7.1)$$

No caso 2D, é assumido que a profundidade do canal é muito maior do que a altura, logo $D_H = 2H$. Desta forma, para se manter o mesmo número de Reynolds dos experimentos, é necessário se dividir a velocidade de injeção utilizada nos experimentos por 2.

Nos experimentos, era injetado um volume de IT igual ao volume de água presente na coluna. Esta ideia foi mantida nas simulações realizadas, ou seja, o volume de IT injetado representa o volume da geometria.

Tabela 7.7: Caso base para análise de convergência de malha.

Condição inicial	Coluna preenchida por água pura Campos de velocidade e pressão nulos Campo de temperatura uniforme igual a 298,15 K
Condição de injeção	50 % de etanol e 50 % de MEG (mássico) 0,24 m/s 10,8 s

O caso base foi simulado para 4 malhas hexaédricas diferentes com número de volumes iguais a 5730, 22920, 91680 e 366720, denominadas, Malha1, Malha 2, Malha 3 e Malha 4, respectivamente.

Para analisar a convergência de malha, a linha central da coluna vertical foi definida como lugar geométrico de análise da fração mássica de etanol, conforme representado na Figura 7.13.

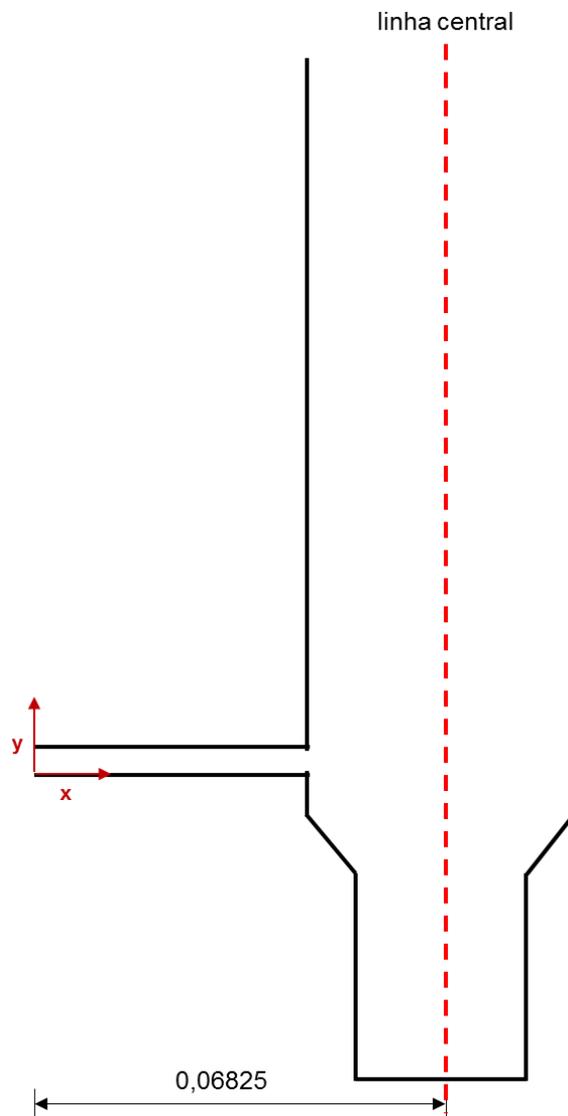


Figura 7.13: Linha para análise de convergência de malha.

Os resultados presentes na Figura 7.14 (tempos iguais a 2 e 4 s) e Figura 7.15 (tempos iguais a 6, 8 e 10 s) ilustram a dificuldade de analisar a convergência de malha por este critério. Em todos os tempos, grandes variações na concentração mássica de

etanol ao longo do eixo central são constatadas devido à presença de vórtices no sistema. Além disso, devido a ligeiras alterações na posição destes vórtices, os valores da fração mássica de etanol não coincidem com o aumento do refinamento da malha.

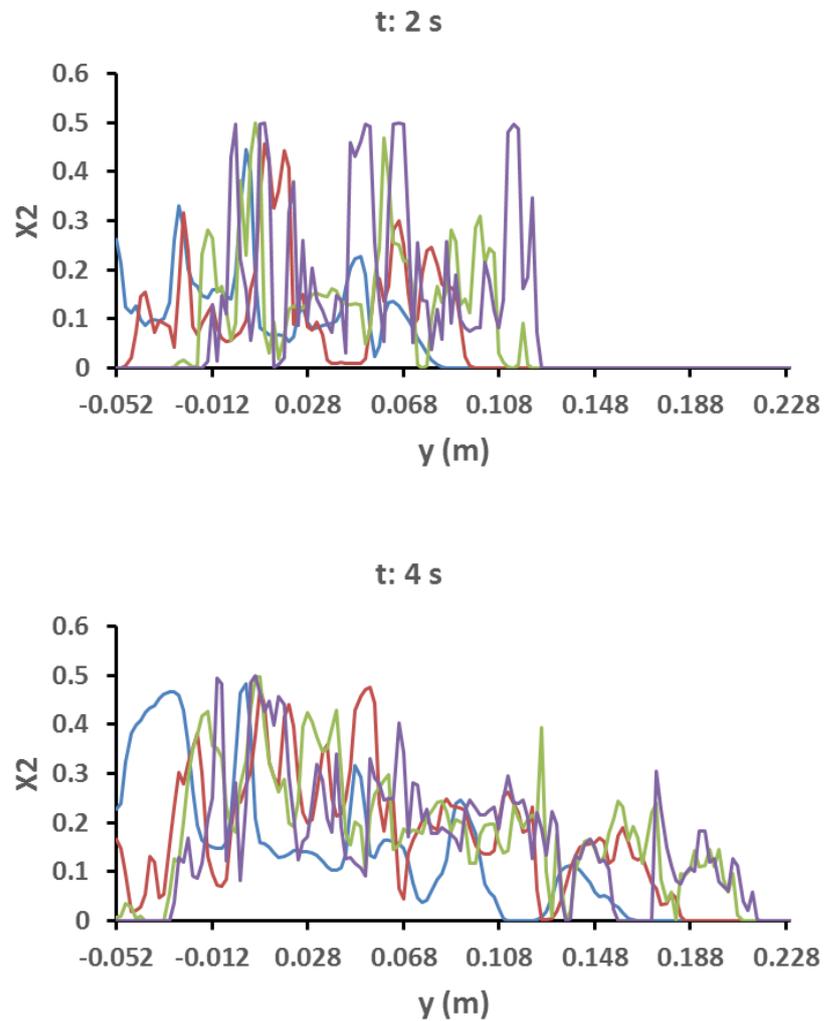


Figura 7.14: Fração mássica de etanol ao longo da linha central da coluna nos tempos iguais a 2 e 4 s.

Legenda: Curva azul - Malha 1; Curva vermelha – Malha 2; Curva verde - Malha 3 e Curva lilás - Malha 4.

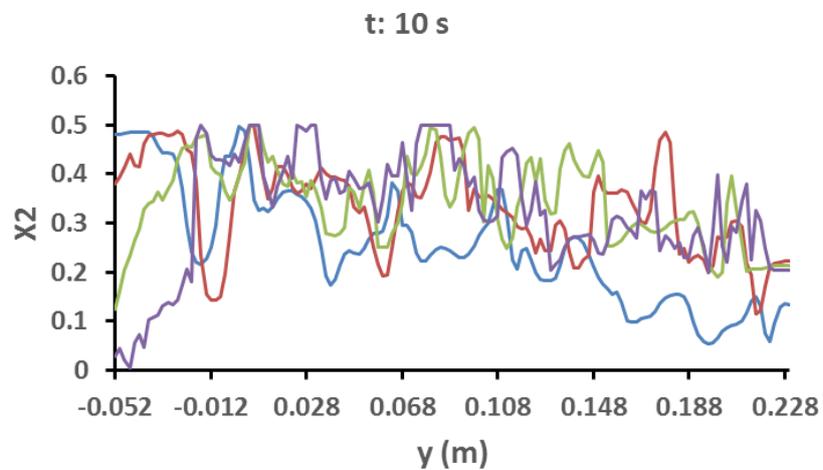
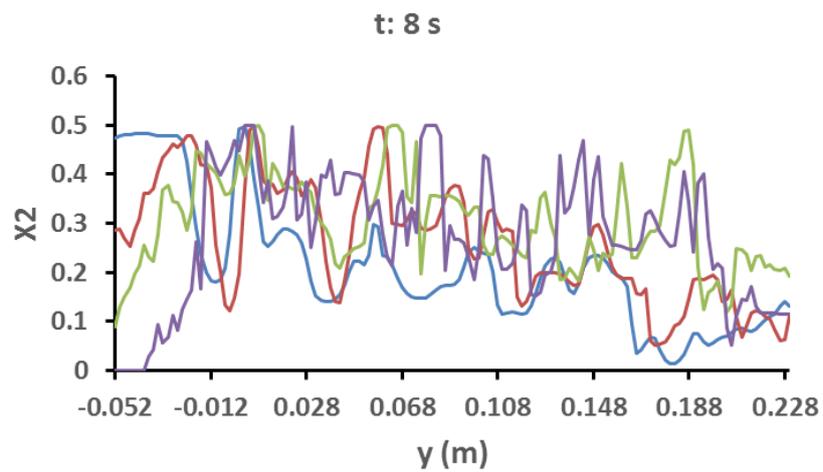
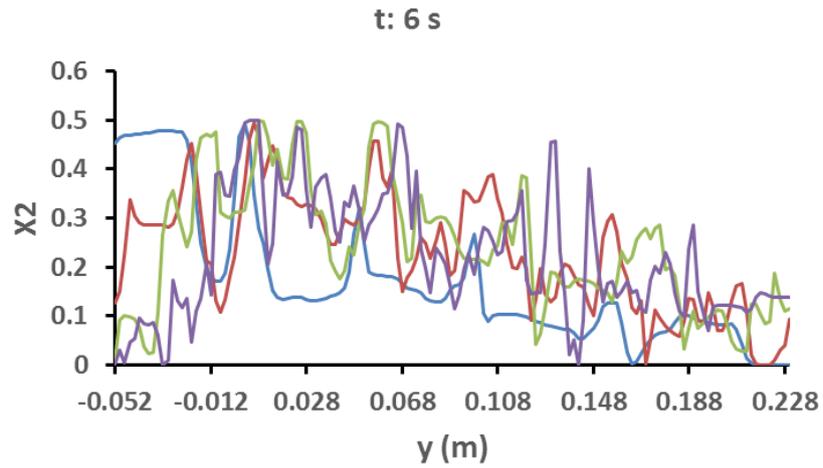


Figura 7.15: Fração mássica de etanol ao longo da linha central da coluna nos tempos iguais a 6, 8 e 10 s.

Legenda: Curva azul - Malha 1; Curva vermelha - Malha 2; Curva verde - Malha 3 e Curva lilás - Malha 4.

Como o critério anterior não é adequado para analisar a convergência da malha, é necessário utilizar outros critérios. Entretanto, antes é necessário apresentar três variáveis: média (\bar{X}^w) ponderada em área ou volume, desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV), conforme expressos nas Equações (7.2), (7.3) e (7.4), respectivamente. Nas equações, X representa uma variável qualquer; w , o peso (no caso área ou volume) e N , o número de áreas ou volumes.

O coeficiente de variação é uma medida padronizada de dispersão de uma variável, expressando a variabilidade dos dados, excluindo a influência da ordem de grandeza da variável. Desta forma, ele é uma variável estatística útil para se analisar a homogeneidade de uma amostra.

$$\bar{X}^w = \frac{\sum_{i=1}^N X_i w_i}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad (7.2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}^w)^2}{N - 1}} \quad (7.3)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{X}^w} \quad (7.4)$$

Nas análises, foram escolhidos seis planos e volumes diferentes ao longo da geometria de modo a representar todas as regiões, conforme detalhados na Figura 7.16 e na Figura 7.17, respectivamente. Para o volume, de modo a suavizar as medidas de concentração devido à presença de vórtices, foram escolhidas alturas que representavam uma fração da largura do canal entre 20 e 40 %. A variável X utilizada foi a fração mássica de etanol.

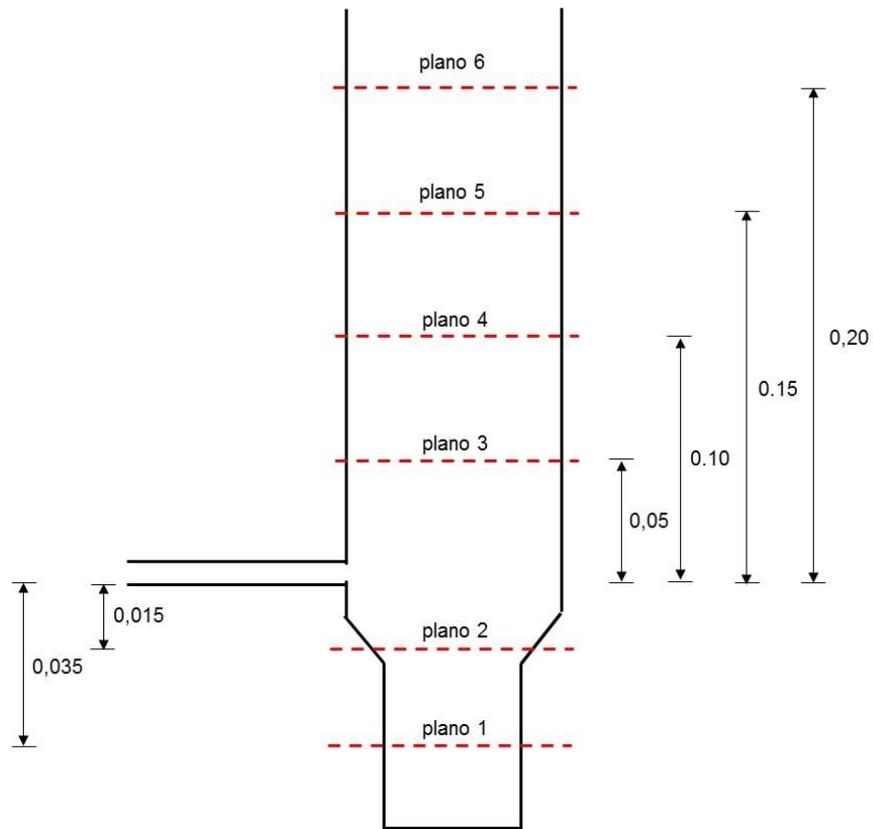


Figura 7.16: Planos escolhidos para análise da convergência de malha (valores em m).

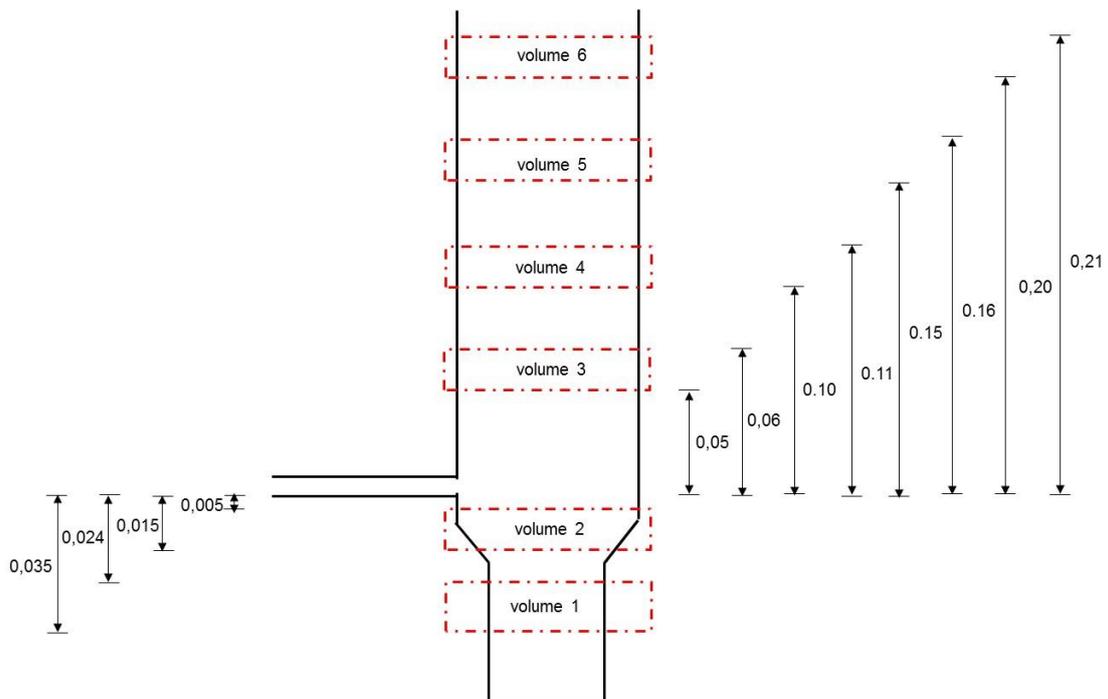


Figura 7.17: Volumes escolhidos para análise da convergência de malha (valores em m).

Desta forma, para a média ponderada em área, foi utilizada como peso, a área da seção reta de cada volume que o plano intercepta. Já, para a média ponderada em volume, os pesos foram os volumes de cada elemento de malha.

A Figura 7.18 mostra o valor da fração mássica média de etanol ponderada em área para as 4 malhas construídas nos planos 1, 2 e 3, e a Figura 7.19, para os planos 4, 5 e 6. As barras de erro possuem comprimento igual ao dobro do desvio padrão. Observa-se que não foi possível obter convergência para o plano 1. Para o plano 2, a convergência é obtida somente no final da injeção, ou seja, a partir de 8 s. Já para os planos 3 a 6, as frações mássicas de etanol coincidem dentro da margem de erro em todos os tempos de análise a partir da Malha 2.

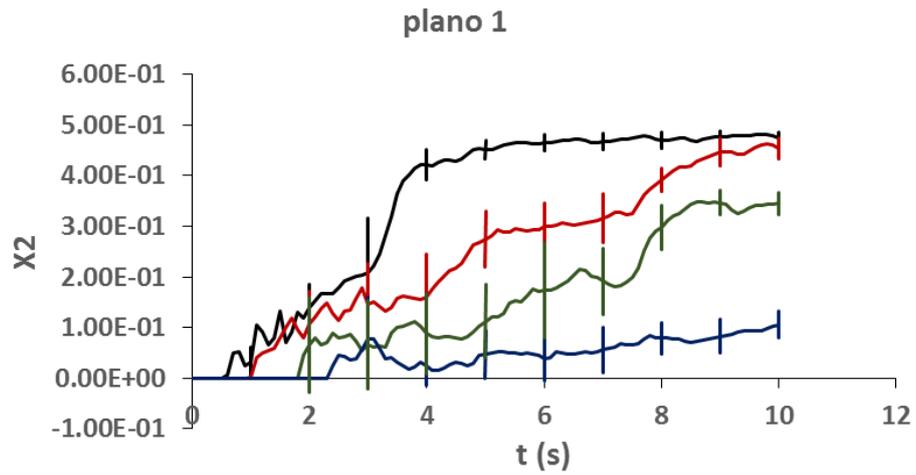


Figura 7.18: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em área (planos 1, 2 e 3).

Legenda: Curva preta - Malha 1; Curva vermelha – Malha 2; Curva verde - Malha 3 e Curva azul - Malha 4.

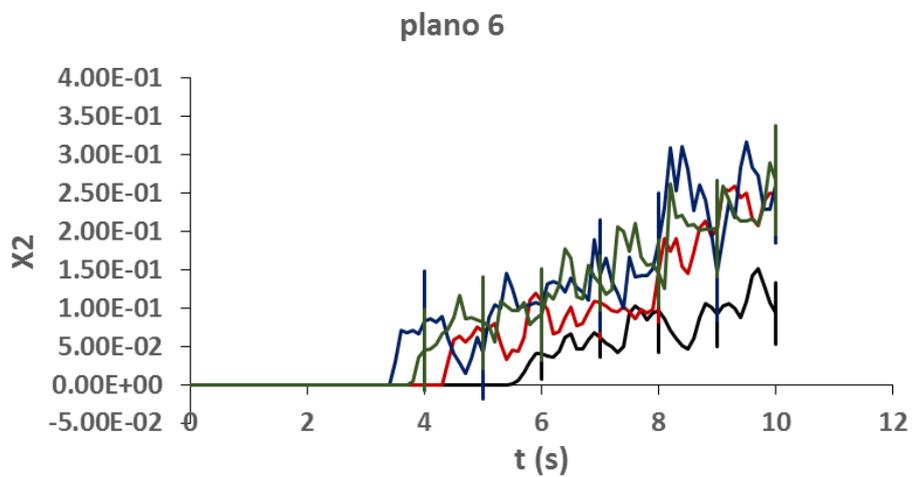
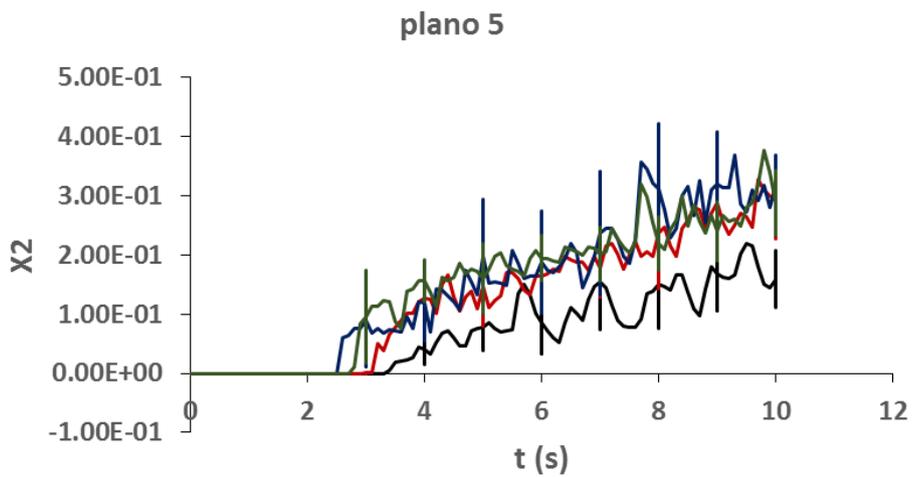
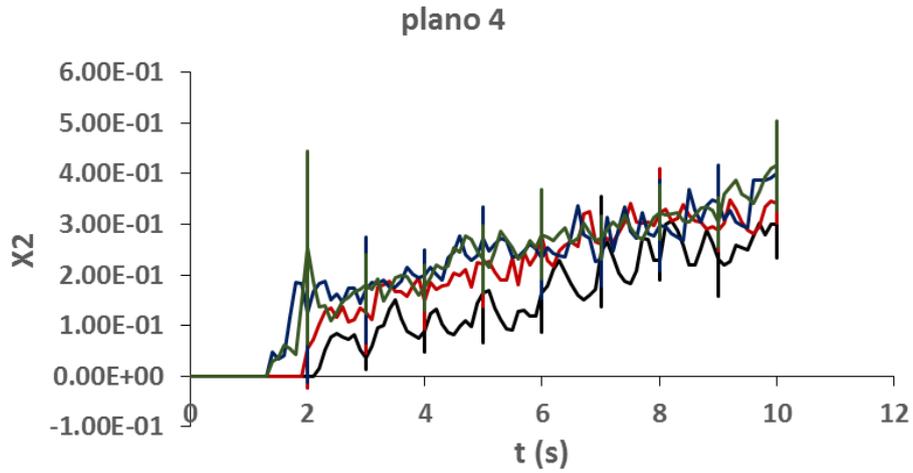


Figura 7.19: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em área (planos 4, 5 e 6).

Legenda: Curva preta - Malha 1; Curva vermelha – Malha 2; Curva verde - Malha 3 e Curva azul - Malha 4.

Já a Figura 7.20 mostra o valor da fração mássica média de etanol ponderada em volume para as 4 malhas construídas para os volumes 1, 2 e 3, e a Figura 7.21, para os volumes 4, 5 e 6. Novamente, as barras de erro possuem comprimento igual ao dobro do desvio padrão. De forma similar ao critério peso em área, observa-se que não foi possível obter convergência para o volume 1. Já para os volumes 2 a 6, as frações mássicas de etanol coincidem dentro da margem de erro em todos os tempos de análise a partir da Malha 2.

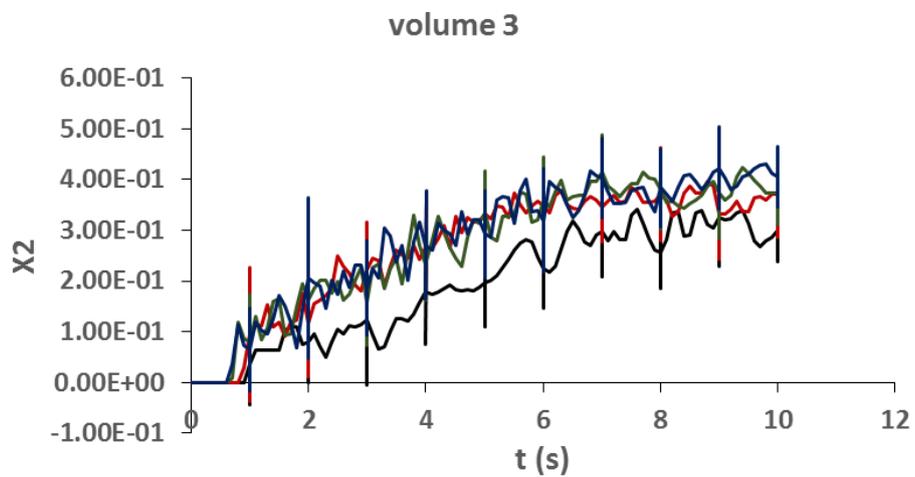
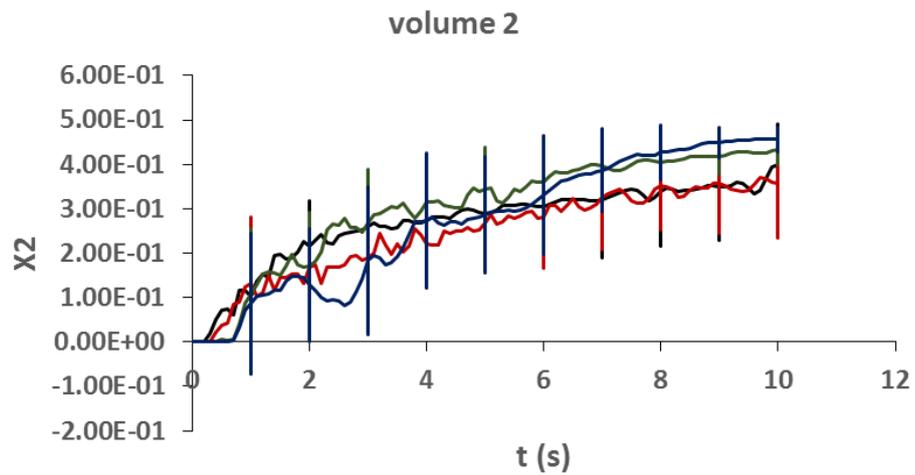
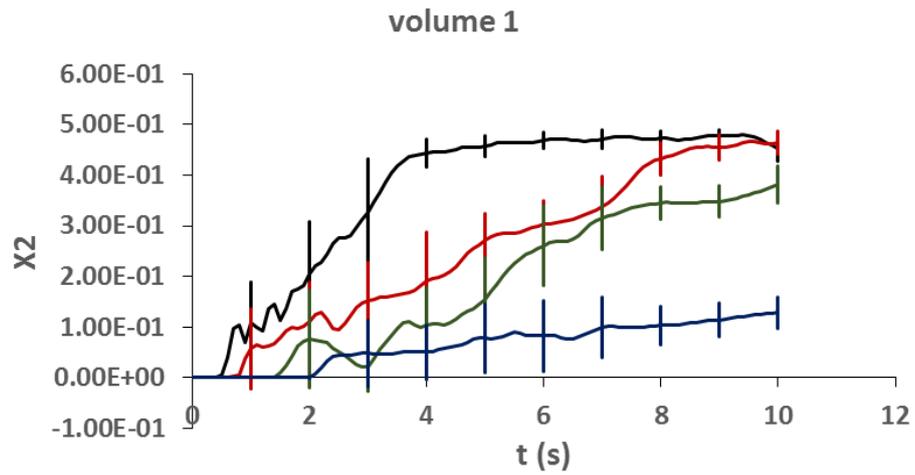


Figura 7.20: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em volume (volumes 1, 2 e 3).

Legenda: Curva preta - Malha 1; Curva vermelha – Malha 2; Curva verde - Malha 3 e Curva azul - Malha 4.

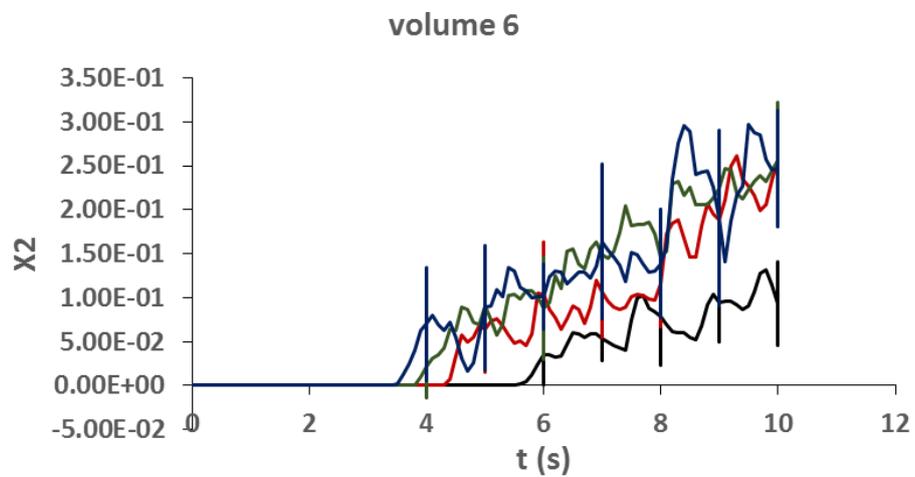
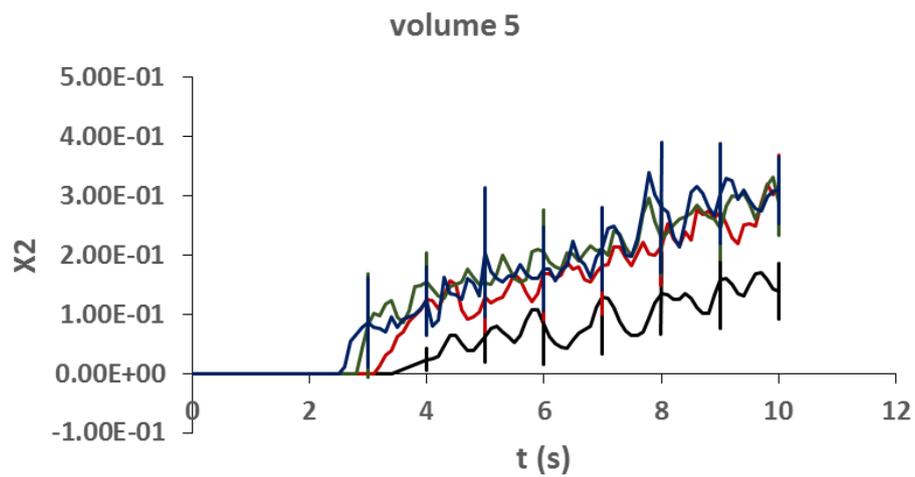
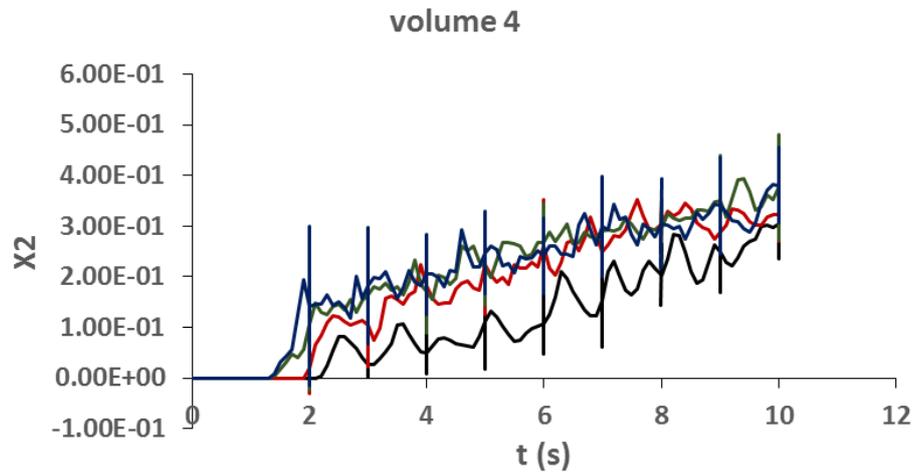


Figura 7.21: Fração mássica média de etanol para o cálculo ponderado em volume (volumes 4, 5 e 6).

Legenda: Curva preta - Malha 1; Curva vermelha – Malha 2; Curva verde - Malha 3 e Curva azul - Malha 4.

Os erros das malhas menos refinadas (Malha 1, Malha 2 e Malha 3) foram comparados em relação à malha mais refinada (Malha 4) tanto para o critério peso em área (Tabela 7.8) quanto para o critério peso em volume (Tabela 7.9) no tempo igual a 10,8 s. Os resultados evidenciam que não foi possível obter convergência para o plano/volume 1. Para todos os outros planos/ volumes, o erro entre a Malha 3 e 4 foram inferiores a 10 % em ambos os critérios.

Tabela 7.8: Erro relativo entre as malhas para a variável fração mássica de etanol média ponderada em área no tempo igual a 10,8 s.

Erro (%)	plano 1	plano 2	plano 3	plano 4	plano 5	plano 6
Malha 1 e 4	347,2	-29,2	-30,7	-24,9	-49,9	-64,3
Malha 2 e 4	329,3	-21,6	-6,8	-15,1	-7,7	-4,6
Malha 3 e 4	226,4	-6,2	-9,9	3,8	-9,0	2,6

Tabela 7.9: Erro relativo entre as malhas para a variável fração mássica de etanol média ponderada em volume no tempo igual a 10,8 s.

Erro (%)	volume 1	volume 2	volume 3	volume 4	volume 5	volume 6
Malha 1 e 4	253,9	-12,2	-26,2	-20,2	-55,2	-62,0
Malha 2 e 4	262,1	-21,5	-8,3	-15,4	1,5	3,7
Malha 3 e 4	197,3	-4,7	-7,8	-1,1	-6,6	3,9

Outro critério adotado para a escolha da malha foi a comparação do coeficiente de variação temporal médio para cada região (plano ou volume), considerando-se, apenas, valores acima de 10^{-6} nos cálculos, conforme mostra a Equação (7.5). O objetivo desta análise foi comparar os ganhos associados ao refinamento da malha e analisar se a resposta dependia do tipo de região (plano e volume).

Na Equação (7.5), CV representa o coeficiente de variação calculado utilizando-se como peso a área ou volume para cada instante de tempo e $Ntemp$ corresponde ao

número de instantes de tempo utilizado nos cálculos. Nas análises abaixo, foram considerados os tempos 1, 2, 3 ... 10 s, logo $Ntemp$ é igual a 10.

$$\overline{CV} = \frac{\sum_{i=1}^{Ntemp} CV_i}{Ntemp}, \text{ se } CV_i > 10^{-6} \quad (7.5)$$

Os resultados da média temporal dos coeficientes de variação para cada região estão presentes na Tabela 7.10 (peso em área) e na Tabela 7.11 (peso em volume). Os resultados mostram que para o plano/ volume 1, a variabilidade aumenta com o refinamento da malha. Para todos os outros casos, esta variabilidade possui um mínimo.

Tabela 7.10: Média temporal dos coeficientes de variação do etanol para o cálculo ponderado em área.

	plano 1	plano 2	plano 3	plano 4	plano 5	plano 6	Média
Malha 1	0,2089	0,3956	0,4805	0,5997	0,5932	0,7558	0,6073
Malha 2	0,4328	0,3312	0,4423	0,4251	0,5314	0,3349	0,4334
Malha 3	0,6054	0,3295	0,4488	0,2899	0,3044	0,5319	0,3938
Malha 4	0,8335	0,6831	0,4709	0,3834	0,4480	0,5890	0,4728

Tabela 7.11: Média temporal dos coeficientes de variação do etanol para o cálculo ponderado em volume.

	volume 1	volume 2	volume 3	volume 4	volume 5	volume 6	Média
Malha 1	0,1866	0,4213	0,6699	1,1078	0,5684	1,2275	0,8934
Malha 2	0,3800	0,4785	0,4541	0,5887	1,0315	0,4049	0,6198
Malha 3	0,8191	0,3698	0,3988	0,4118	0,3733	0,6009	0,4462
Malha 4	2,1584	0,5666	0,4260	0,4287	0,4326	0,5509	0,4596

Outro critério adotado foi calcular a média temporal da razão entre a diferença absoluta das médias da fração mássica de duas malhas consecutivas e o desvio padrão médio também entre duas malhas consecutivas para cada região (plano ou volume),

considerando-se, apenas, valores inferiores a 10 nos cálculos, conforme mostra a Equação (7.6). O objetivo desta análise também foi comparar os ganhos associados ao refinamento da malha e analisar a convergência de malha.

Na Equação (7.6), \overline{CV} representa o coeficiente de variação médio temporal para duas malhas consecutivas; \bar{X}_j^w , a média ponderada em área ou volume de uma variável para a malha “j”; s_j , o desvio padrão da variável para a malha “j” e $Ntemp$ corresponde ao número de instantes de tempo utilizado nos cálculos. Nas análises abaixo, foram considerados os tempos 1, 2, 3 ... 10 s, logo $Ntemp$ é igual a 10.

$$\overline{CV} = \frac{\sum_{i=1}^{Ntemp} \frac{|\bar{X}_j^w - \bar{X}_{j-1}^w|}{\frac{s_j + s_{j-1}}{2}}}{Ntemp}, se \frac{|\bar{X}_j^w - \bar{X}_{j-1}^w|}{\frac{s_j + s_{j-1}}{2}} < 10 \quad (7.6)$$

Os resultados para média temporal dos coeficientes de variação para duas malhas consecutivas estão presentes na Tabela 7.12 para o peso em área e na Tabela 7.13 para o peso em volume. Foi observado respostas qualitativas similares em ambos os pesos, ou seja, elevada variabilidade nas regiões 1 e 2, indicando ausência de convergência. Nas outras regiões, a variabilidade diminui fortemente comparando as malhas 2 e 3, podendo não haver ganhos ao se comparar as malhas 3 e 4.

Tabela 7.12: Média temporal dos coeficientes de variação para o etanol, considerando peso dado pela área e duas malhas consecutivas.

	plano 1	plano 2	plano 3	plano 4	plano 5	plano 6	Média
Malha 1 e 2	2.9217	0.4592	0.6461	1.0964	1.4776	2.2485	1.3672
Malha 2 e 3	2.1787	0.5818	0.4317	0.4791	0.5717	0.3258	0.4521
Malha 3 e 4	2.9147	1.7284	0.3811	0.5244	0.5982	0.4960	0.4999

Tabela 7.13: Média temporal dos coeficientes de variação para o etanol, considerando peso dado pelo volume e duas malhas consecutivas.

	volume 1	volume 2	volume 3	volume 4	volume 5	volume 6	Média
Malha 1 e 2	2.4690	0.2854	0.8901	1.2907	1.5403	1.7947	1.3789
Malha 2 e 3	1.7007	0.6863	0.3346	0.5149	0.6046	0.5783	0.5081
Malha 3 e 4	3.1594	0.4283	0.3483	0.2146	0.4496	0.3138	0.3316

f) Simulações

A matriz de simulações realizadas se encontra na Tabela 7.14. A condição inicial é a mesma utilizada nas simulações de convergência de malha, ou seja, coluna completamente preenchida por água, com campos de pressão e velocidades iniciais nulos e temperatura uniforme igual a 298,15 K. A coluna estava em posição vertical e foi utilizada a Malha 3. Nas simulações 1 a 6, foi utilizado, integralmente, o algoritmo de solução proposto na seção 5.6.

Entretanto, a fim de avaliar a influência da difusão nas simulações, foram feitas duas variações no algoritmo: 1) Simulação 7: A difusão foi descrita em função de um coeficiente de difusão efetivo dado pelo modelo de Fairbanks e Wilke (1950), com difusividades dadas por Wesselingh e Krishna (1990); 2) Simulação 8: O termo de difusão foi desligado.

Tabela 7.14: Matriz de simulações.

Simulação	Inibidor	v (m/s)	t injeção (s)	Modelo
1	EtOH	0,24	10,86	MS
2	MEG	0,24	10,86	MS
3	MEG/EtOH ¹	0,24	10,86	MS
4	EtOH	0,024	108,6	MS
5	MEG	0,024	108,6	MS
6	MEG/EtOH ¹	0,024	108,6	MS
7	MEG/EtOH ¹	0,024	108,6	Fick
8	MEG/EtOH ¹	0,024	108,6	Puramente convectivo

¹ 65 e 35 %, respectivamente, as percentagens mássicas de MEG e EtOH.

Novamente o escoamento foi caracterizado através dos números adimensionais Reynolds (Re), Péclet (Pe) e Grashof mássico (Gr), conforme descritos no Apêndice C, e as propriedades utilizadas para o cálculo destes números estão expostas na Tabela 7.2. Outrossim, os comprimentos característicos considerados foram as larguras da coluna ou do canal de injeção, indicados, respectivamente, pelos subscritos coluna e inj.

Os resultados, expressos na Tabela 7.15, mostram que os números adimensionais são idênticos aos experimentais para as simulações 1 a 4, sendo este fato consequência da forma como se escolheu a velocidade (baseada no diâmetro hidráulico) e a geometria. Para as simulações 5 e 6, os resultados mostram que o regime de escoamento é laminar, sendo o processo dominado pela convecção natural.

Tabela 7.15: Característica do escoamento nas simulações 1 a 6.

Simulação	1	2	3	4	5	6
v_{inj} (m/s)	0,24		0,024			
	EtOH	MEG	EtOH/MEG¹	EtOH	MEG	EtOH/MEG¹
Re_{inj}	1630,4	150,8	347,3	160,3	15,8	34,7
Re_{coluna}	170,3	15,8	36,3	17,0	1,6	3,6
Pe_{inj}	$1,83 \cdot 10^6$	$1,84 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^6$	$1,83 \cdot 10^5$	$1,84 \cdot 10^5$	$1,83 \cdot 10^5$
Pe_{coluna}	$1,91 \cdot 10^5$	$1,92 \cdot 10^5$	$1,91 \cdot 10^5$	$1,91 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^4$	$1,91 \cdot 10^4$
Gr_{inj}	$1,43 \cdot 10^5$	$4,62 \cdot 10^2$	$5,05 \cdot 10^2$	$1,43 \cdot 10^5$	$4,62 \cdot 10^2$	$5,05 \cdot 10^2$
Gr_{coluna}	$1,26 \cdot 10^8$	$4,06 \cdot 10^5$	$4,43 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^8$	$4,06 \cdot 10^5$	$4,43 \cdot 10^5$
Gr_{inj}/Re_{inj}^2	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$4,19 \cdot 10^{-3}$	5,40	2,03	0,42
Gr_{col}/Re_{inj}^2	47,4	17,8	3,67	$4,74 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^3$	$3,67 \cdot 10^2$

¹ 65 e 35 %, respectivamente, as percentagens mássicas de MEG e EtOH.

Apesar das simulações se basearem nos experimentos, qualquer comparação deve ser feita de forma cautelosa. O principal motivo é que a simulação foi realizada em uma geometria bidimensional.

A Figura 7.22 mostra o perfil de fração mássica do etanol na coluna em alguns instantes de tempo para a simulação 1. Primeiramente, assim como nos experimentos 2 e 5, é observada a formação de um jato que se choca contra a parede da coluna. Além disso, a mistura acontece preferencialmente na parte superior do ponto de injeção. Naturalmente, isto é explicado devido à menor densidade do etanol é menor em comparação à da água. Outra característica observada é a não formação de uma interface bem definida ao longo do tempo. Ao final da injeção, toda a coluna está preenchida com algum grau de inibidor, de forma similar ao experimento. Já a Figura 7.23 mostra *streamlines* do campo de velocidade para esta simulação. É observada a

formação de um número crescente de vórtices ao longo do tempo. A existência destes vórtices facilita o processo de homogeneização, o que explica a presença de etanol em todas as regiões da coluna.

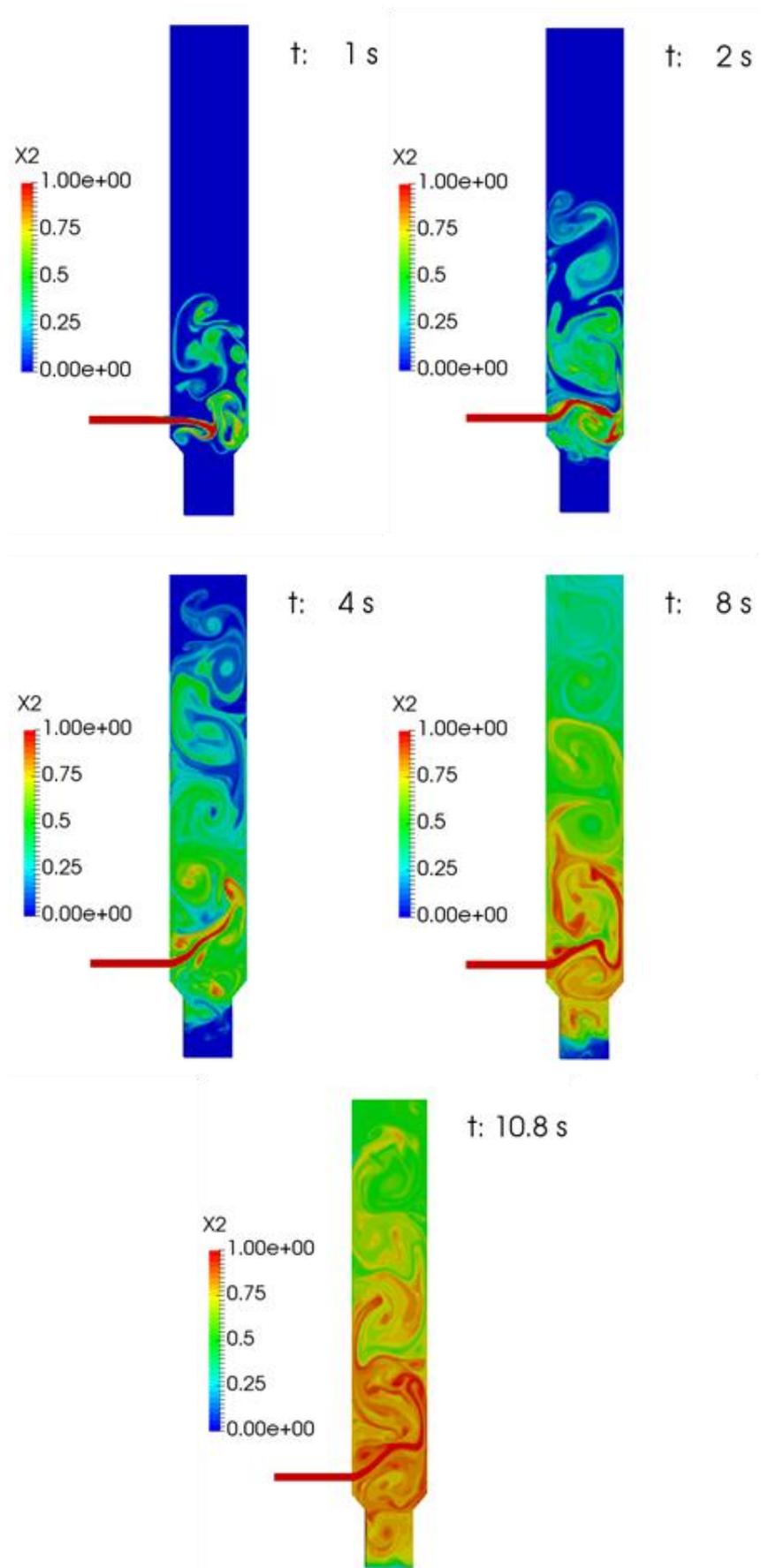


Figura 7.22: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 1.

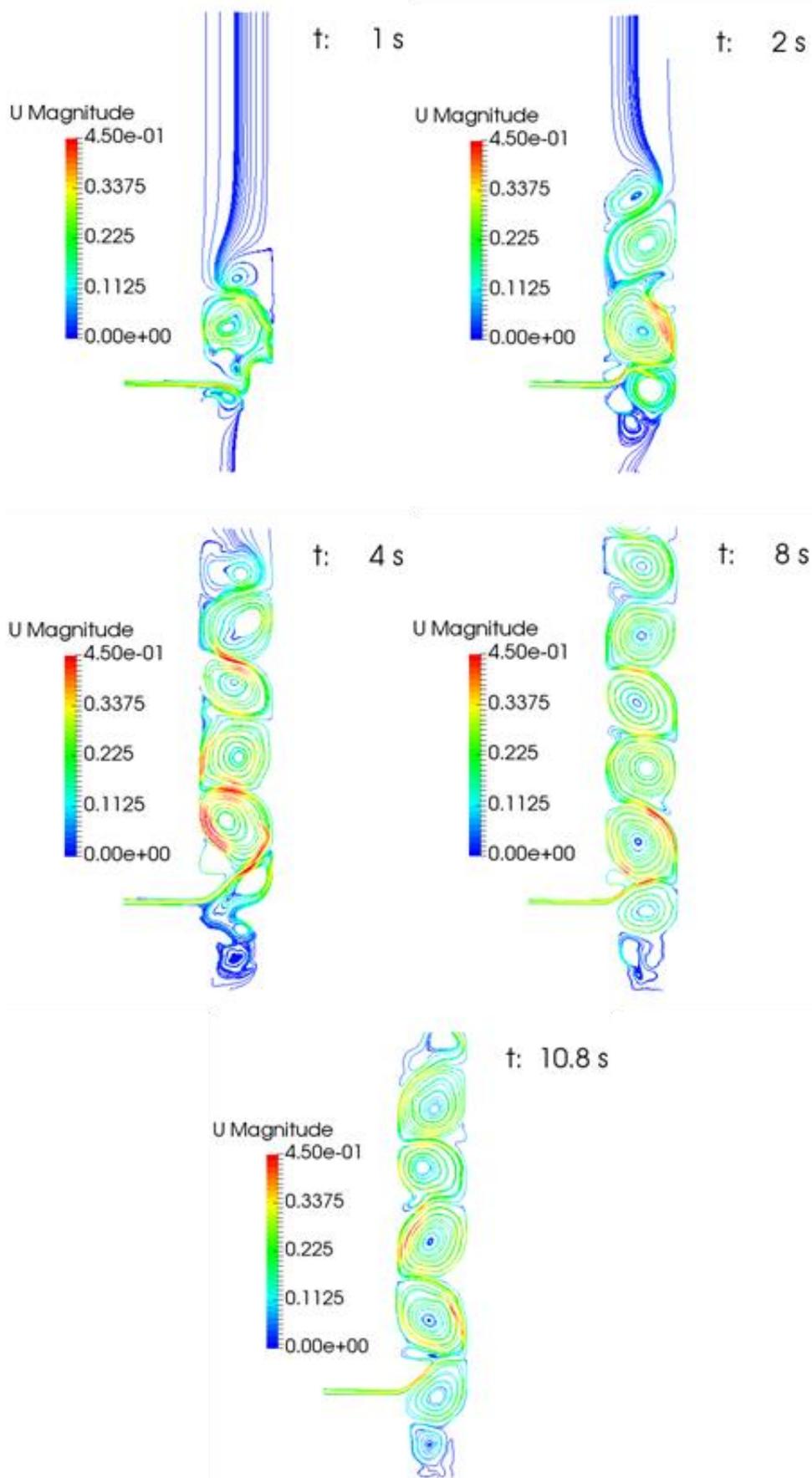


Figura 7.23: *Streamlines* do campo de velocidade da simulação 1.

A Figura 7.24 mostra o perfil de fração mássica do MEG na coluna em alguns instantes de tempo para a simulação 2. Novamente, assim como nos experimentos 1 e 4, é observada a formação de um jato que se choca contra a parede da coluna. Como a densidade do MEG é superior à da água, ele tende a ir para a região inferior da coluna, formando de uma interface bem definida a partir de 4 s. Como foi injetado um volume de inibidor igual ao volume da água, a presença de elevadas concentrações de inibidor na coluna indica que o processo de homogeneização foi pouco efetivo. A Figura 7.25 mostra *streamlines* do campo de velocidade para esta simulação. É observada a formação de alguns vórtices próximo ao ponto de injeção ao longo do tempo, mas em menor número do que na simulação com etanol. Este fato se deve ao menor número de Reynolds de injeção acarretado pela maior viscosidade do MEG quando comparado ao etanol.

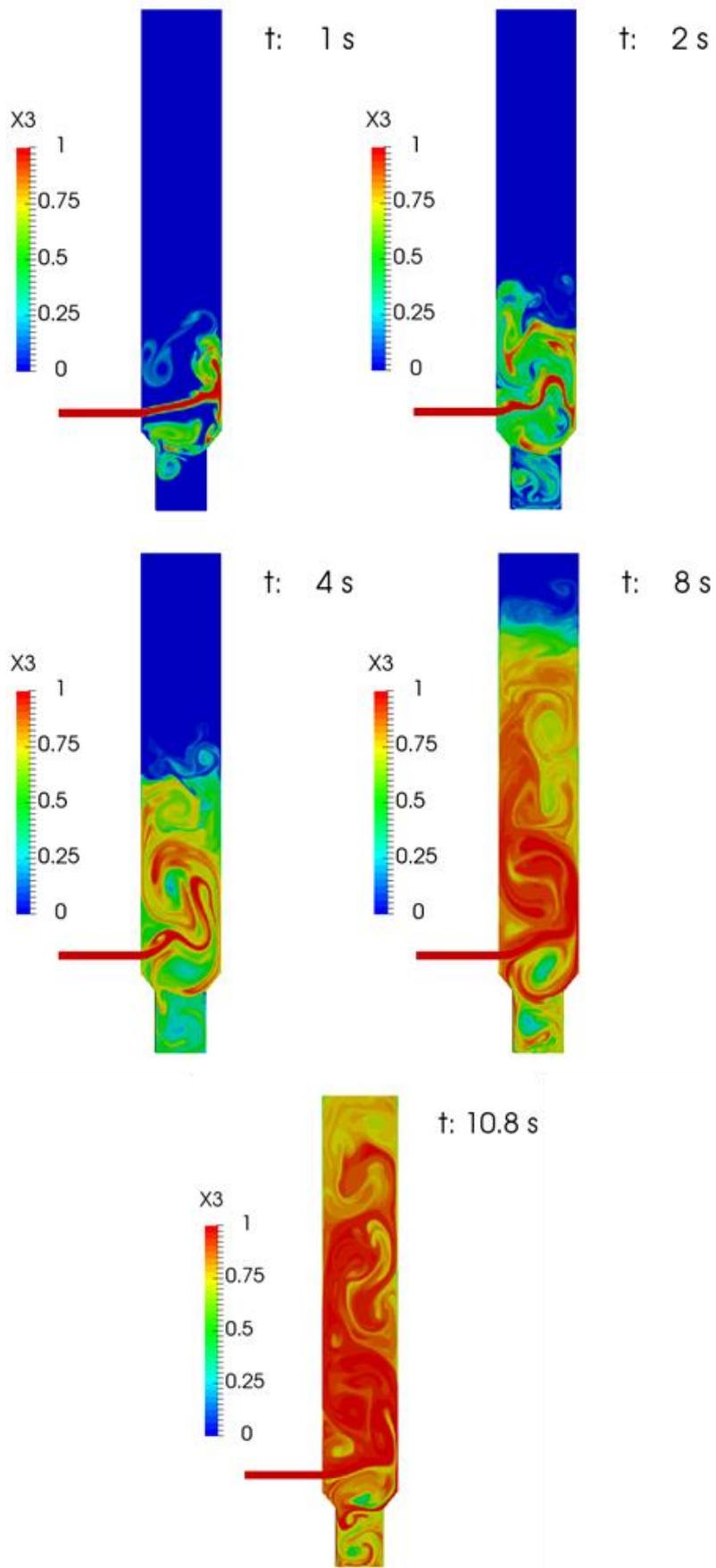


Figura 7.24: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 2.

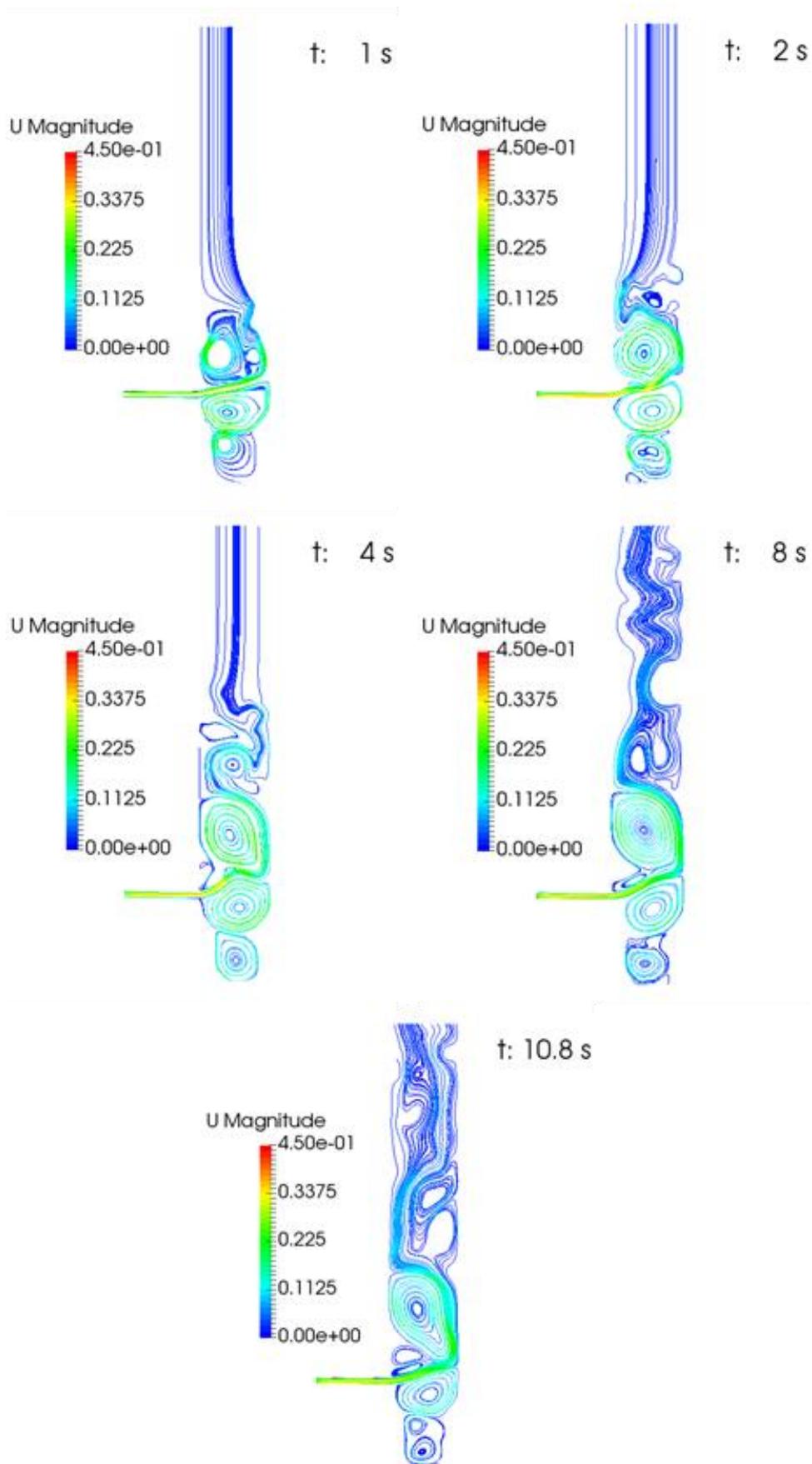


Figura 7.25: *Streamlines* do campo de velocidade da simulação 2.

Em relação à simulação 3, os perfis de fração mássica de etanol e MEG na coluna para alguns instantes de tempo estão presentes na Figura 7.26 e na Figura 7.27, respectivamente. Neste caso, assim como nos experimentos 3 e 6, também é observada a formação de um jato que se choca contra a parede da coluna. Ao final da simulação, observa-se grandes concentrações de IT no fundo da coluna e algumas regiões subinibidas no topo. O processo de mistura do inibidor é dominado pela convecção forçada. A Figura 7.28 mostra *streamlines* do campo de velocidade para esta simulação. É observada a formação de alguns vórtices ao longo da coluna ao longo do tempo, em número maior do que o caso do MEG puro, mas em uma taxa de formação inferior ao caso do etanol puro. Isto se deve ao número de Reynolds de injeção dessa simulação ser um caso intermediário do caso da injeção do MEG e EtOH puros.

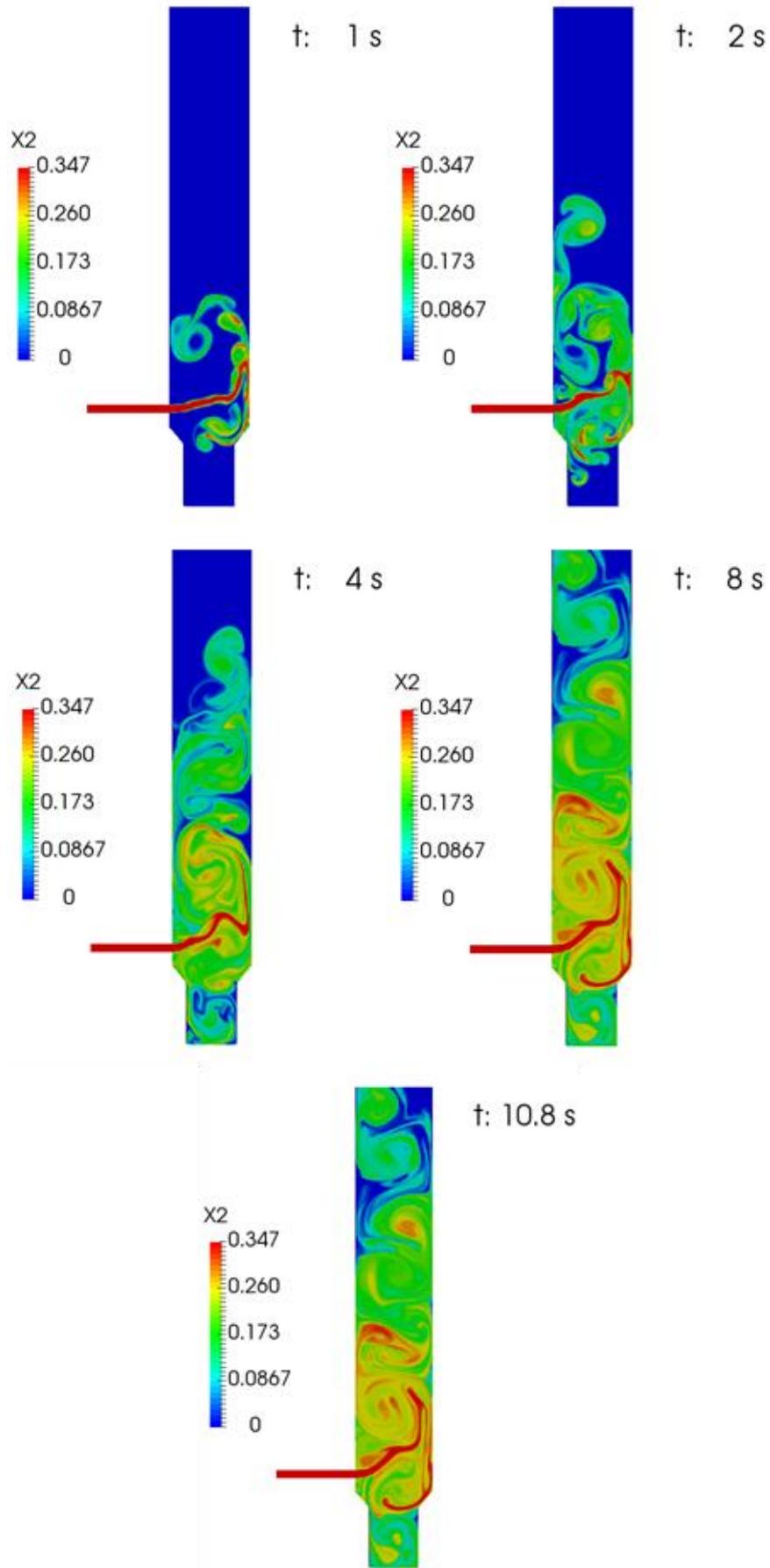


Figura 7.26: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 3.

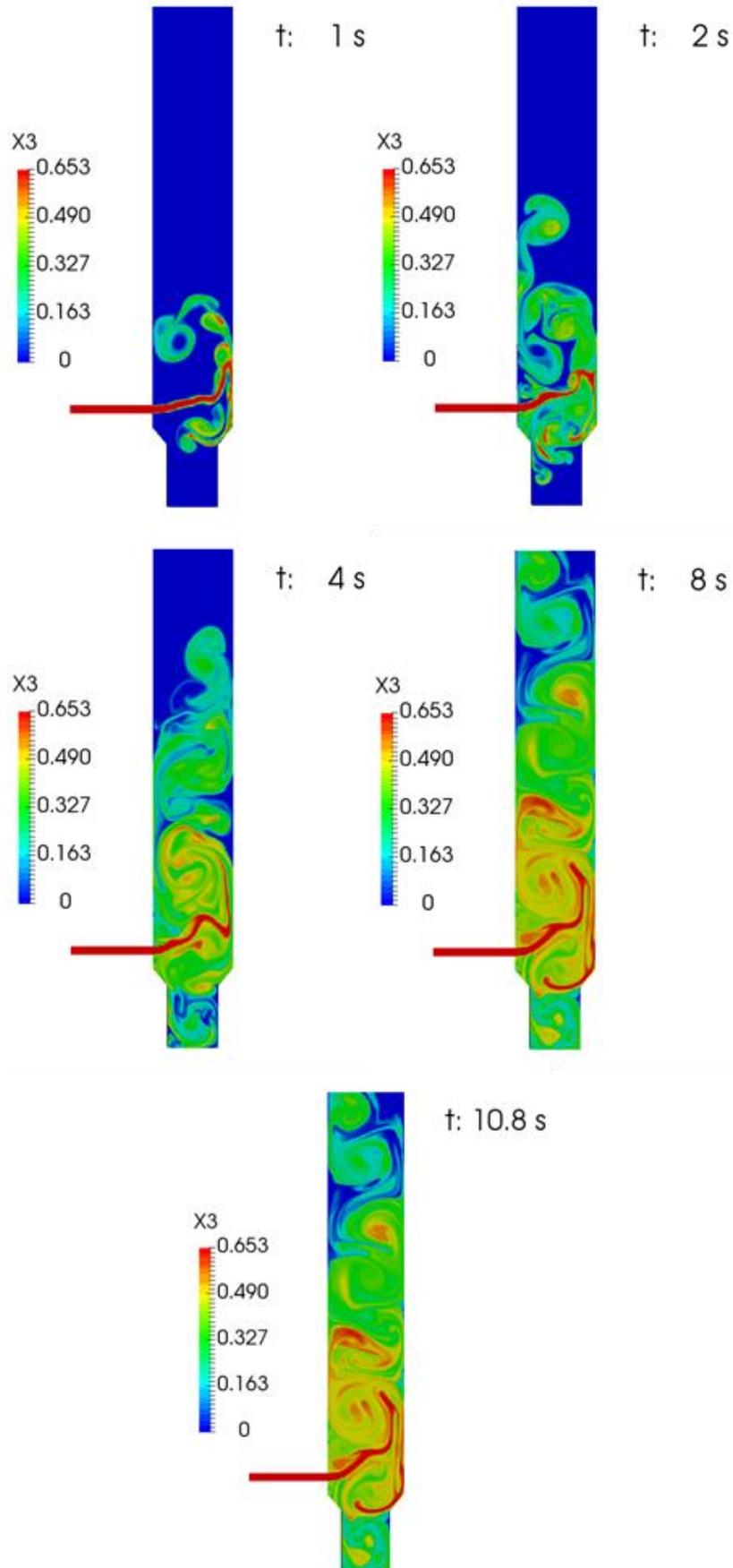


Figura 7.27: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 3.

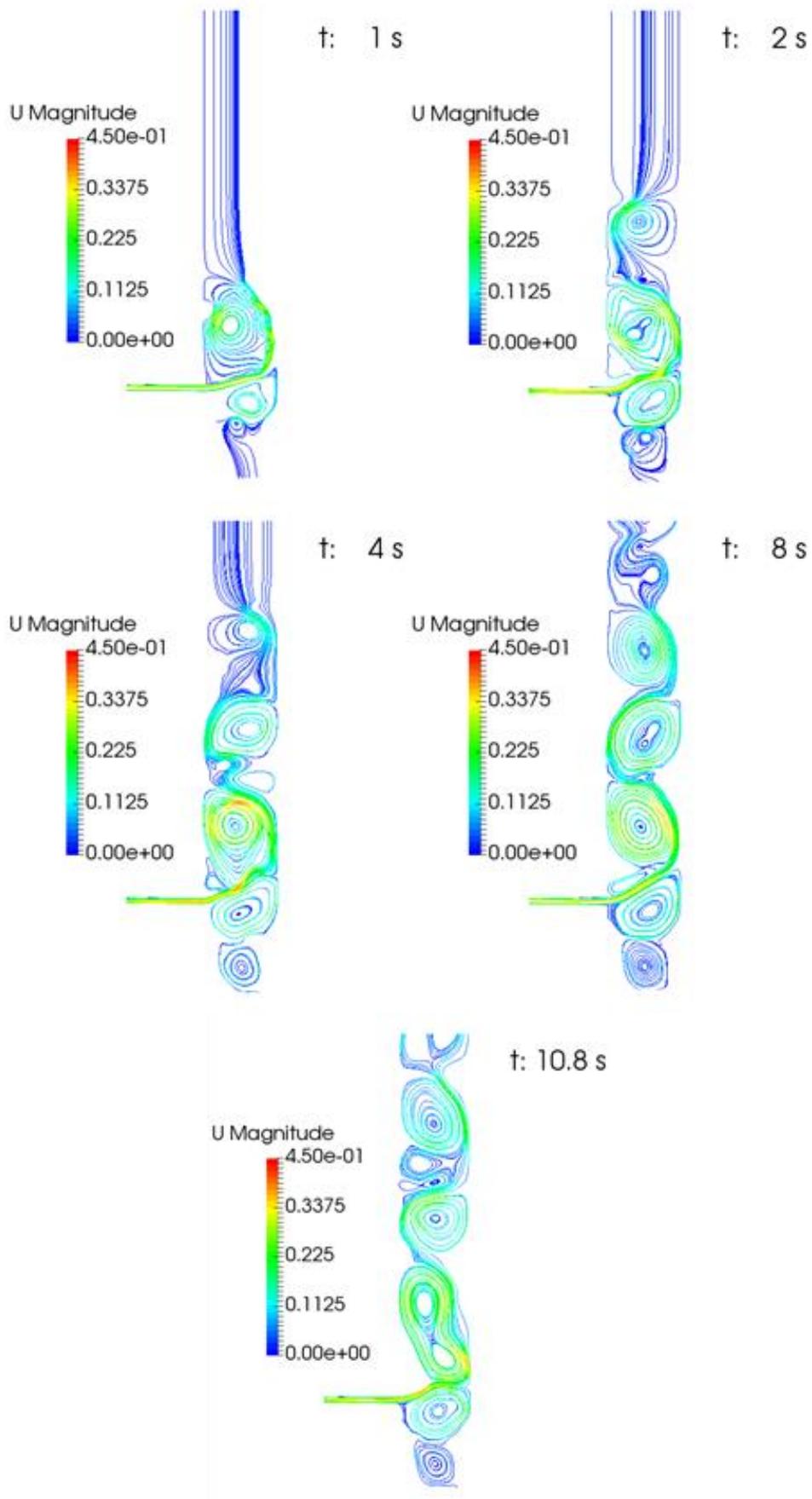


Figura 7.28: *Streamlines* do campo de velocidade da simulação 3.

A Figura 7.29 mostra o perfil de fração mássica de etanol na coluna em alguns instantes de tempo para a simulação 4. Devido à baixa velocidade de injeção de IT e a menor densidade do etanol quando comparado à da água, é observado a formação de duas fases nos instantes iniciais: Uma próxima a parede de injeção, rica em etanol e outra afastada da parede de injeção, rica em água. Ao final da injeção, com exceção do trecho mais baixo, toda a coluna contém praticamente uma quantidade uniforme de etanol. A Figura 7.30 mostra *streamlines* do campo de velocidade para esta simulação. Novamente é observado um número crescente de vórtices ao longo do tempo, explicando a presença de etanol em todas as regiões da coluna. Estes vórtices variam de tamanho e formato ao longo do tempo, uma característica da convecção natural ser o processo de mistura dominante.

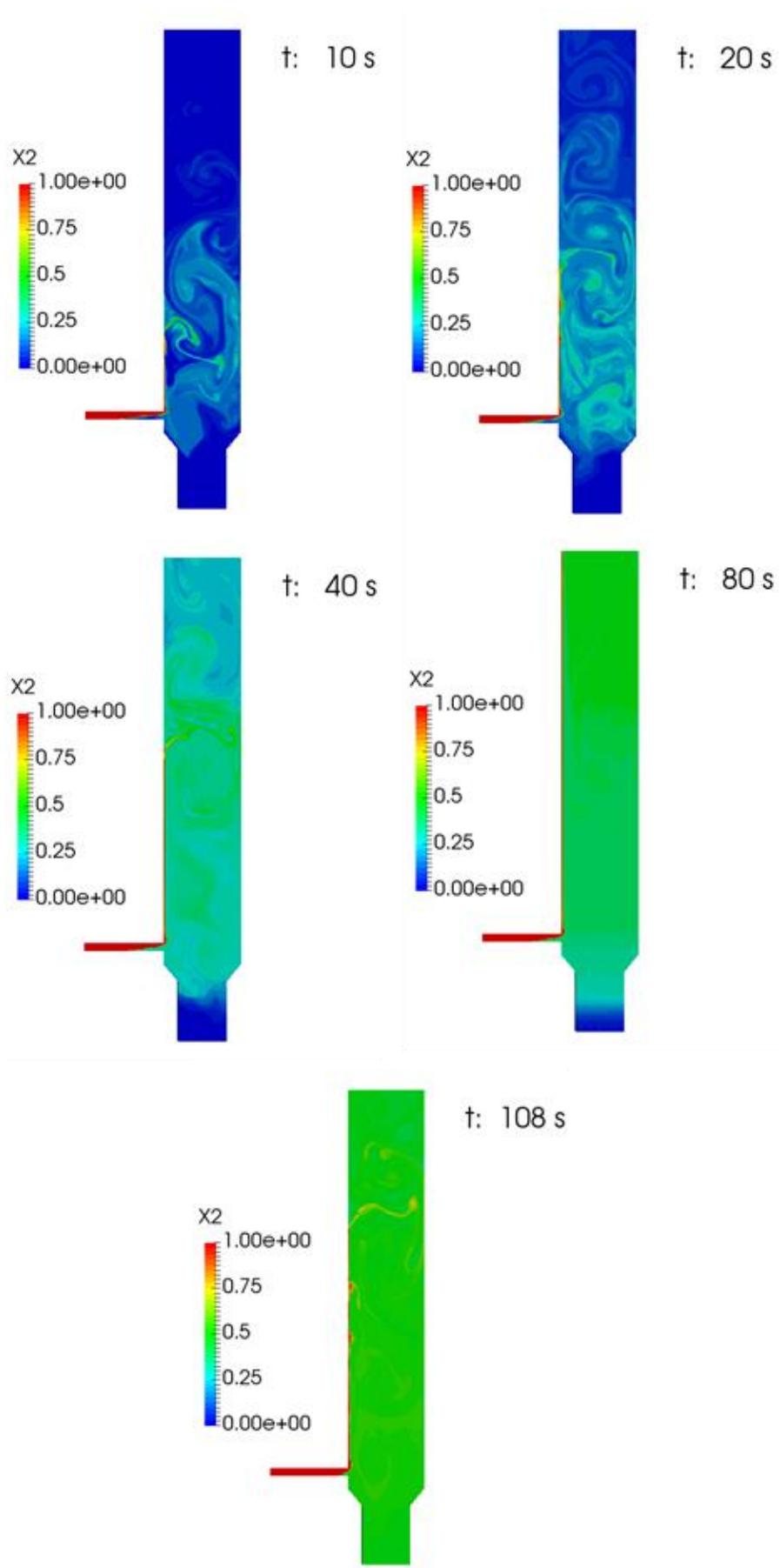


Figura 7.29: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 4.

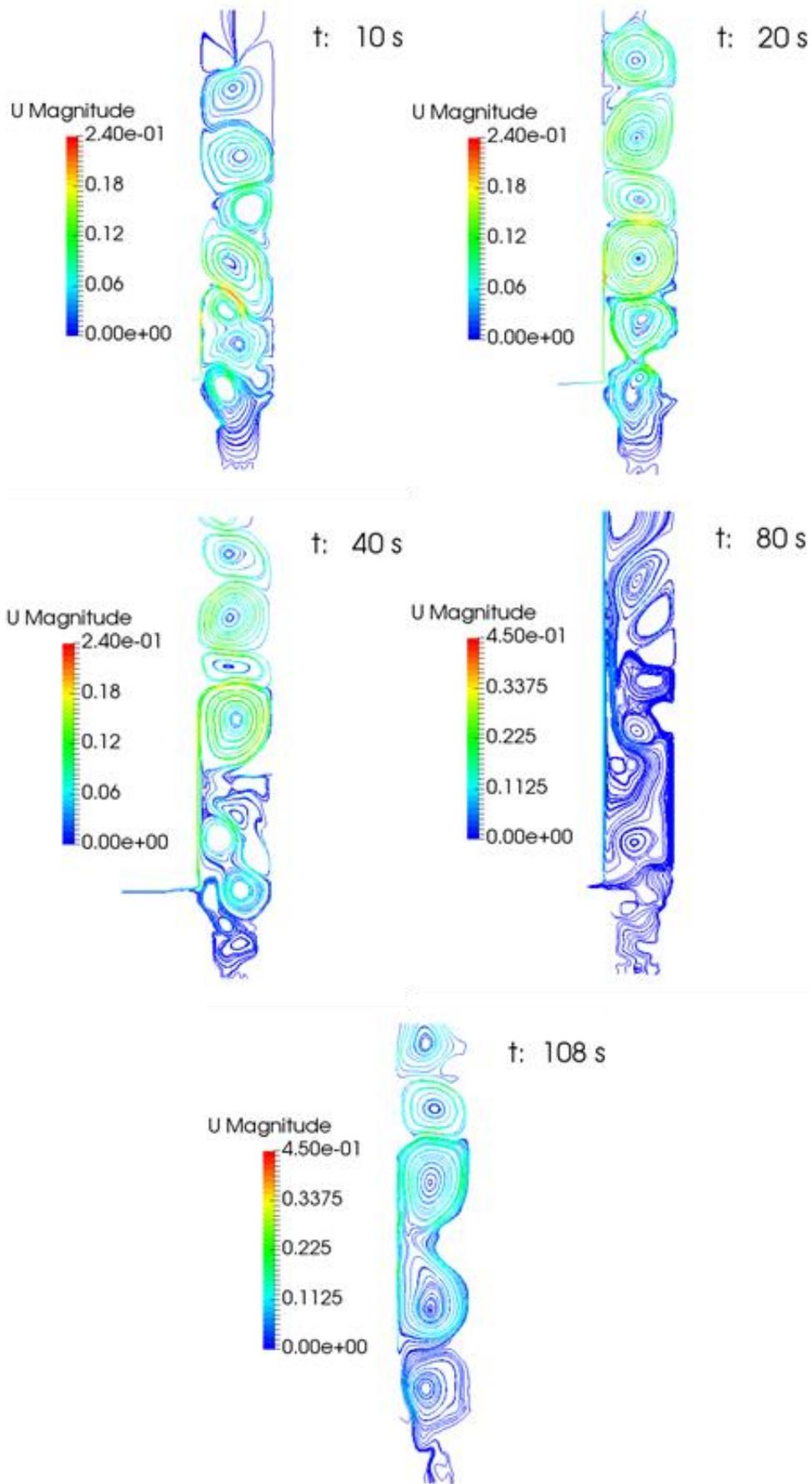


Figura 7.30: *Streamlines* do campo de velocidade da simulação 4.

A Figura 7.31 mostra o perfil de fração mássica do MEG na coluna em alguns instantes de tempo para a simulação 5. O MEG injetado escoou na parede e se acumulou no fundo da coluna, arrastando a água para o topo em um escoamento “tipo pistão”. Ao longo da simulação, é observada a formação de 3 zonas bem definidas: uma completamente pura em MEG, outra completamente pura em água e uma zona estreita de transição de composição. Como foi injetado um volume de inibidor igual ao da água e como ao final da injeção, toda a coluna está preenchida com elevadas concentrações de MEG, a homogeneização foi pequena. A Figura 7.32 mostra *streamlines* do campo de velocidade para esta simulação. Percebe-se que, praticamente, não houve formação de vórtices, o que explica as altas concentrações de inibidor no fundo e o arraste da água, praticamente, pura para o topo. Isto é explicado pelo baixo número de Reynolds de injeção e menor número de Grashof mássico quando comparado ao etanol.

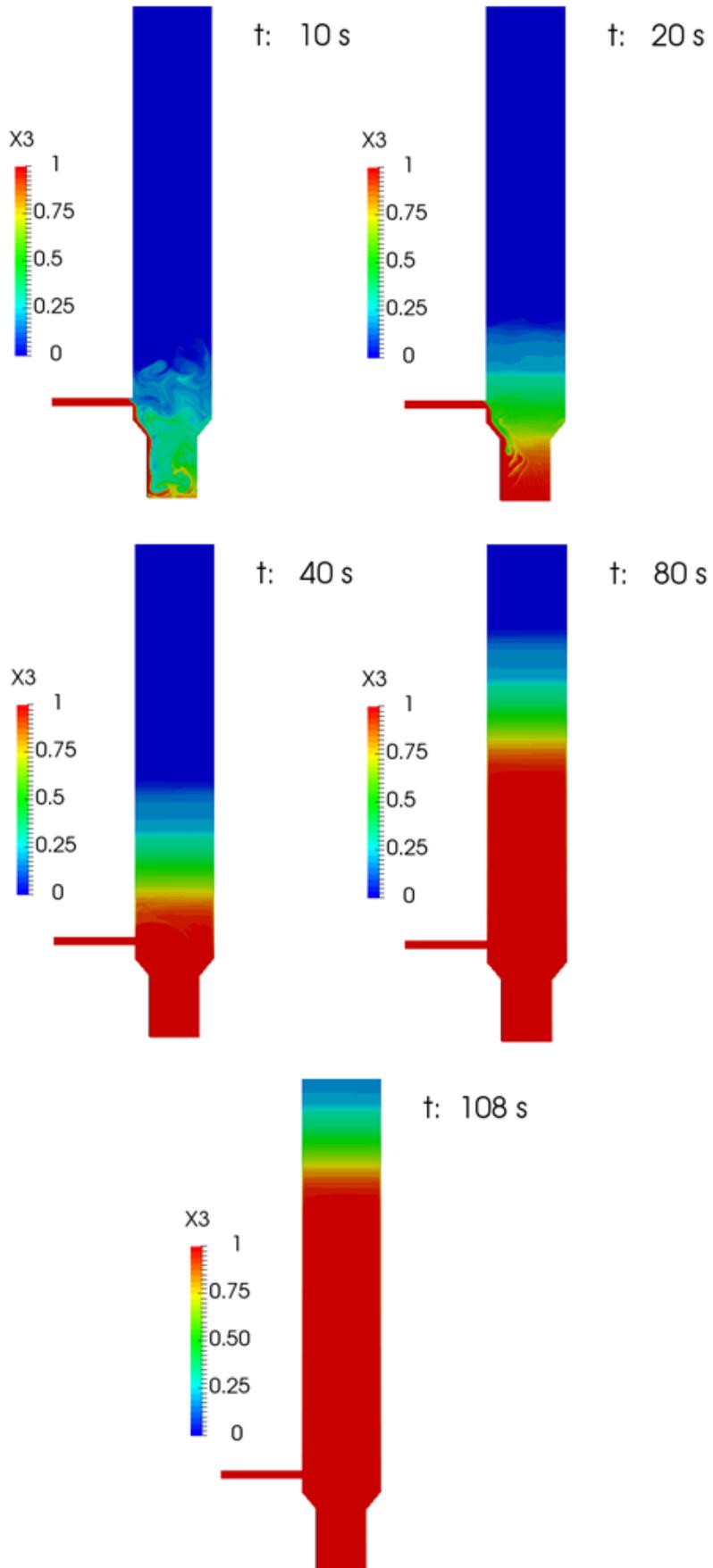


Figura 7.31: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 5.

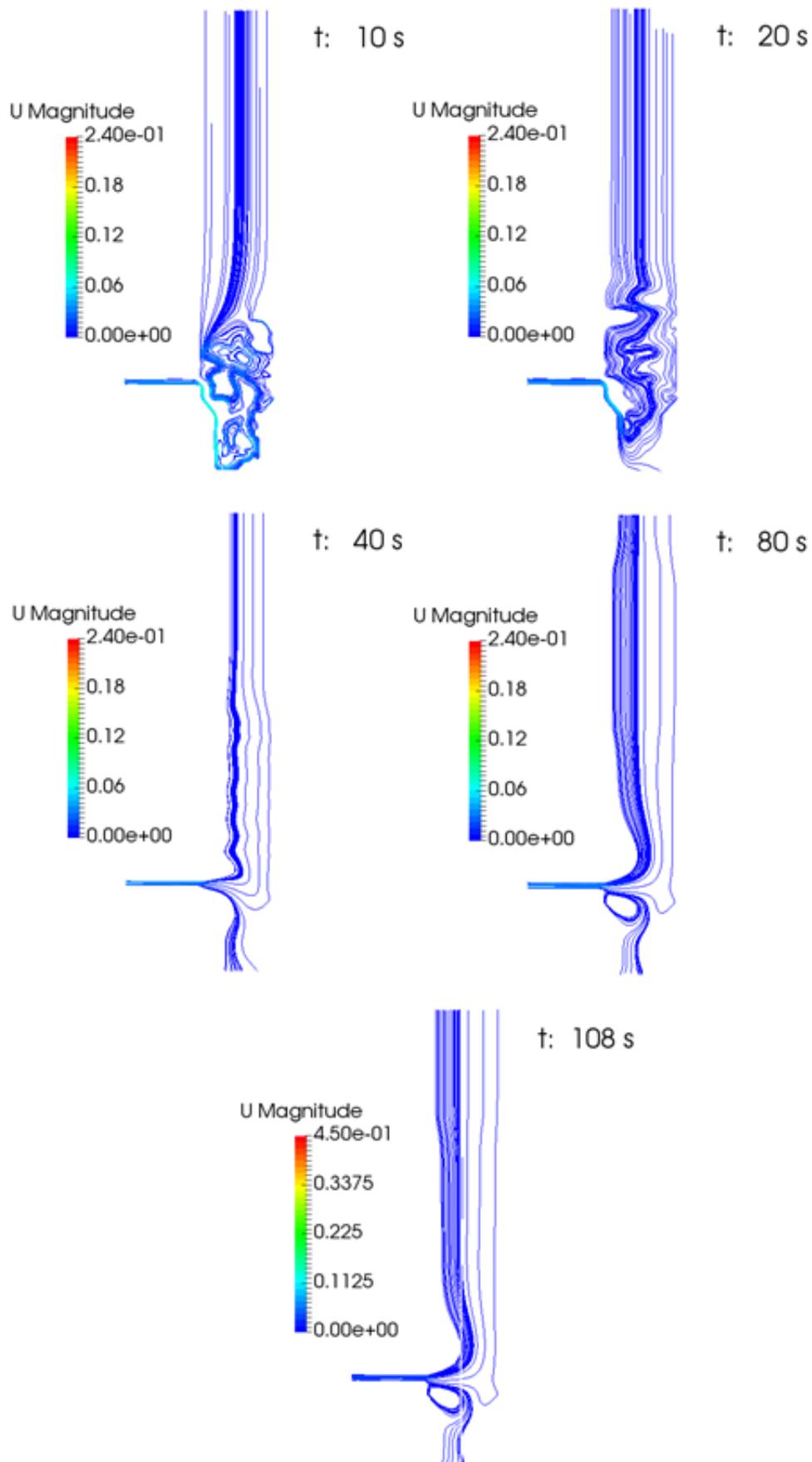


Figura 7.32: *Streamlines* do campo de velocidade da simulação 5.

Em relação à simulação 6, os perfis de fração mássica de etanol e MEG na coluna para alguns instantes de tempo estão presentes na Figura 7.33 e na Figura 7.34, respectivamente. Devido à baixa velocidade de injeção de IT e a massa específica da mistura ser levemente inferior quando comparado à da água (976,6 e 997,01 kg/m³, respectivamente), é observado a formação de duas fases nos instantes iniciais: Uma próxima a parede de injeção, rica em etanol e outra afastada da parede de injeção, rica em água. Ao final da injeção, toda a coluna contém praticamente uma quantidade uniforme de IT. A Figura 7.35 mostra *streamlines* do campo de velocidade para esta simulação. É observada a presença de um número alto de vórtices em 40 s, o que ajuda a explicar a presença de inibidor em todas as regiões da coluna. Além disso, é observado que os padrões são diferentes ao longo do tempo, característica do processo de convecção natural.

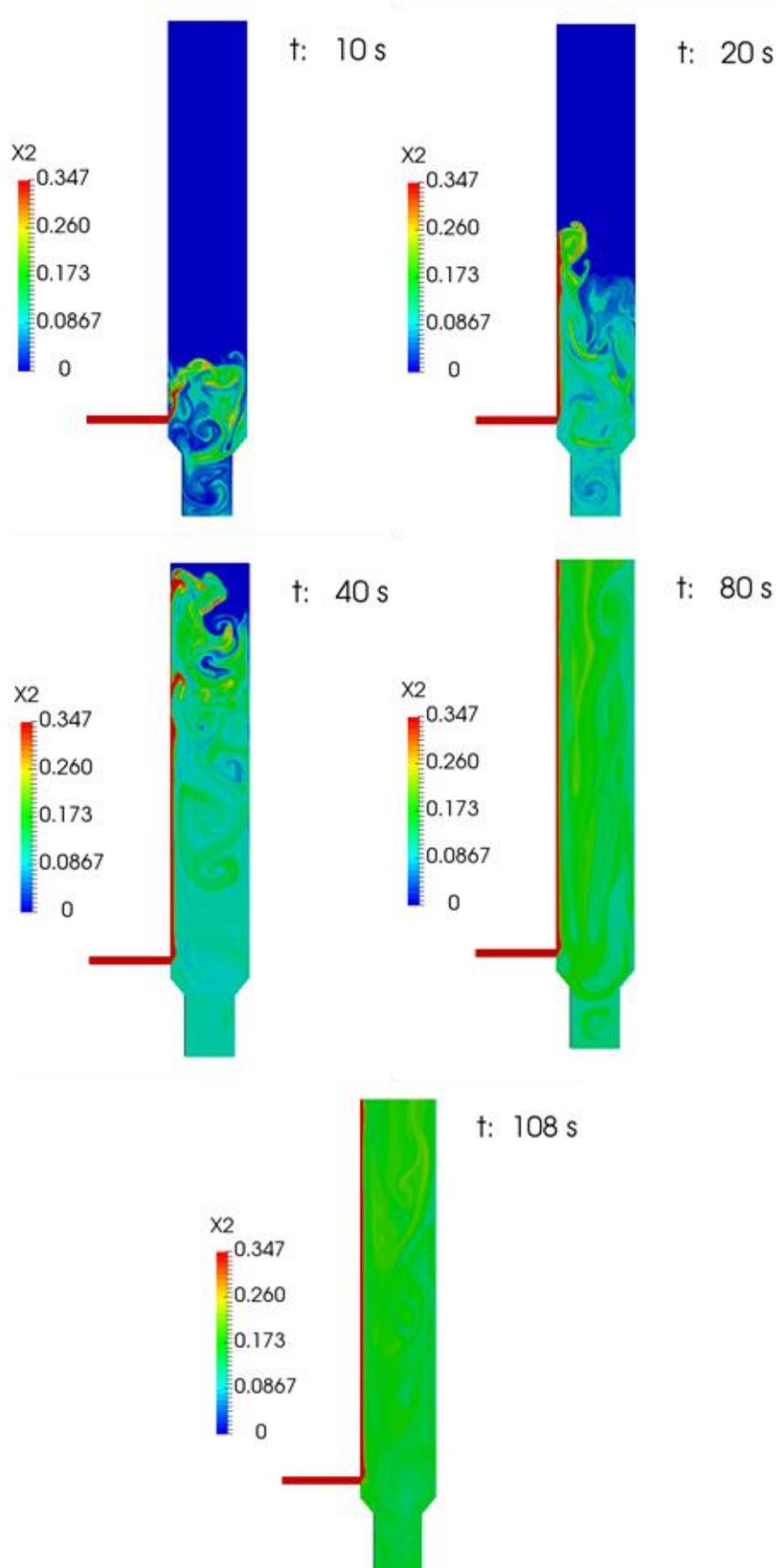


Figura 7.33: Perfil de fração mássica do etanol para a simulação 6.

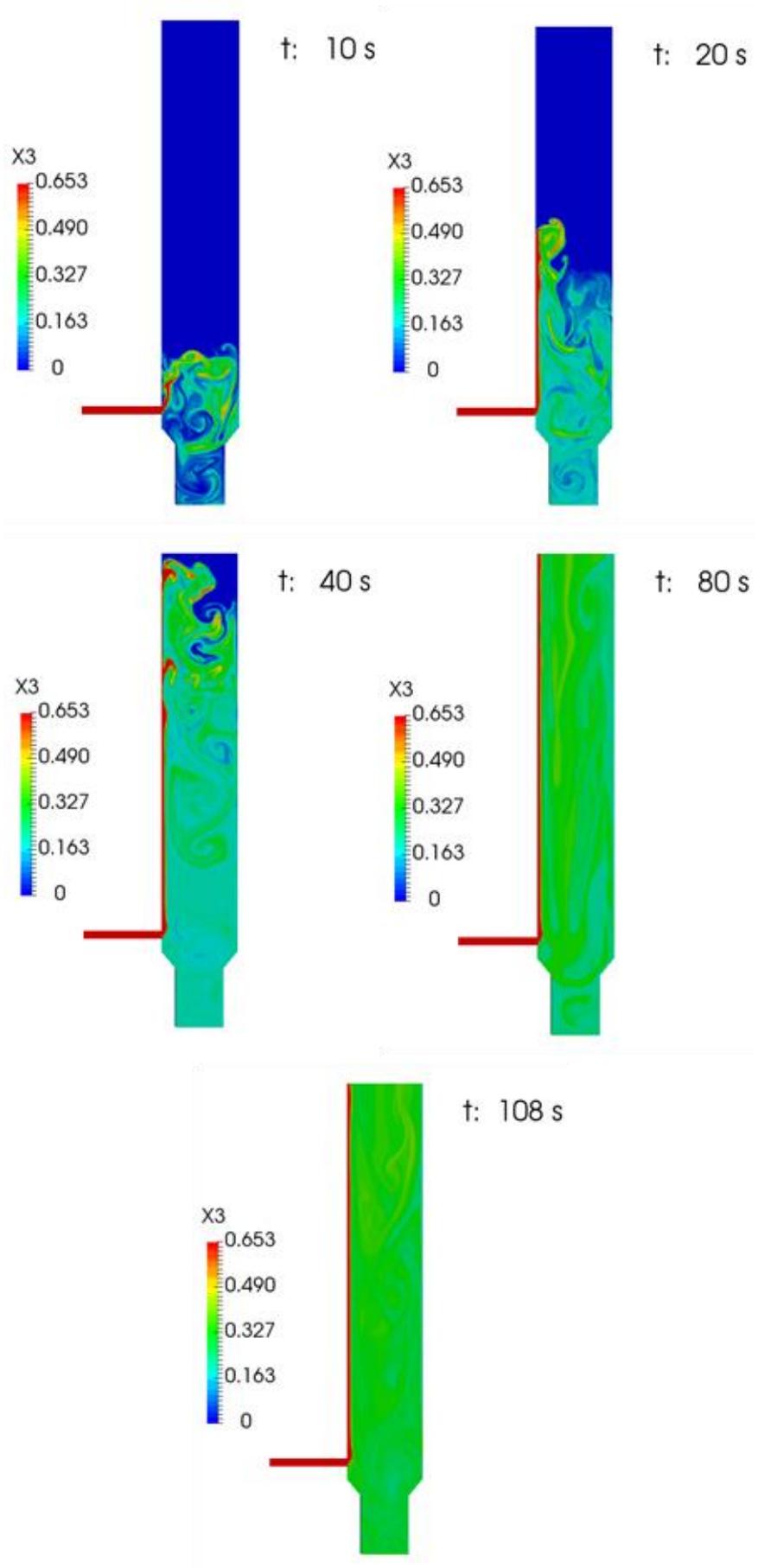


Figura 7.34: Perfil de fração mássica do MEG para a simulação 6.

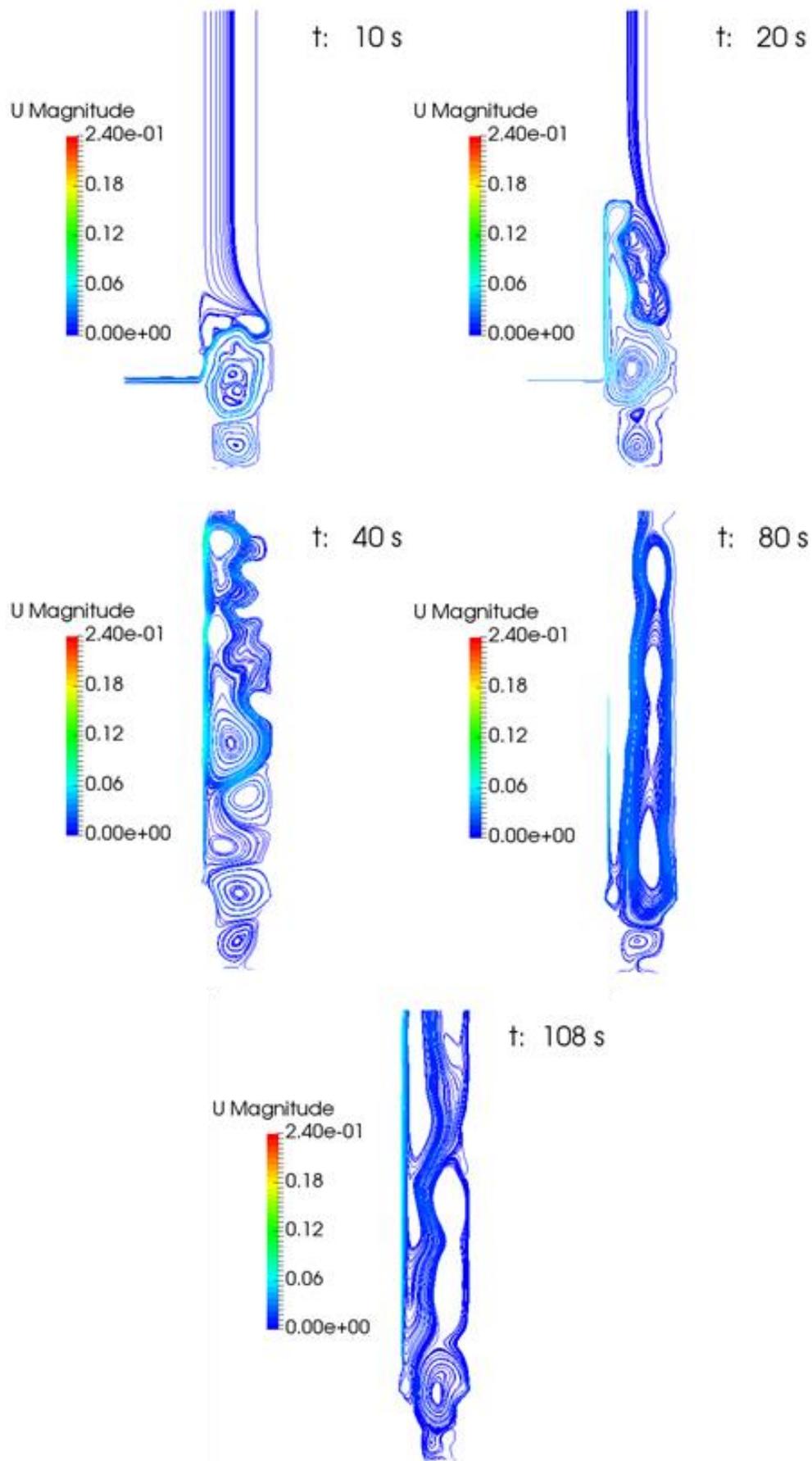


Figura 7.35: *Streamlines* do campo de velocidade da simulação 6.

Os resultados das simulações 6, 7 e 8 estão mostradas na Figura 7.36 (tempos 10, 20 e 40 s) e na Figura 7.37 (tempos 80 e 108 s) para o EtOH e na Figura 7.38 (tempos 10, 20 e 40 s) e na Figura 7.39 (tempos 80 e 108 s) para o MEG. Observa-se que os perfis de concentração de inibidor ao longo do tempo são semelhantes nas três simulações, indicando que o termo difusivo possui pequena relevância no processo de macro-misturação.

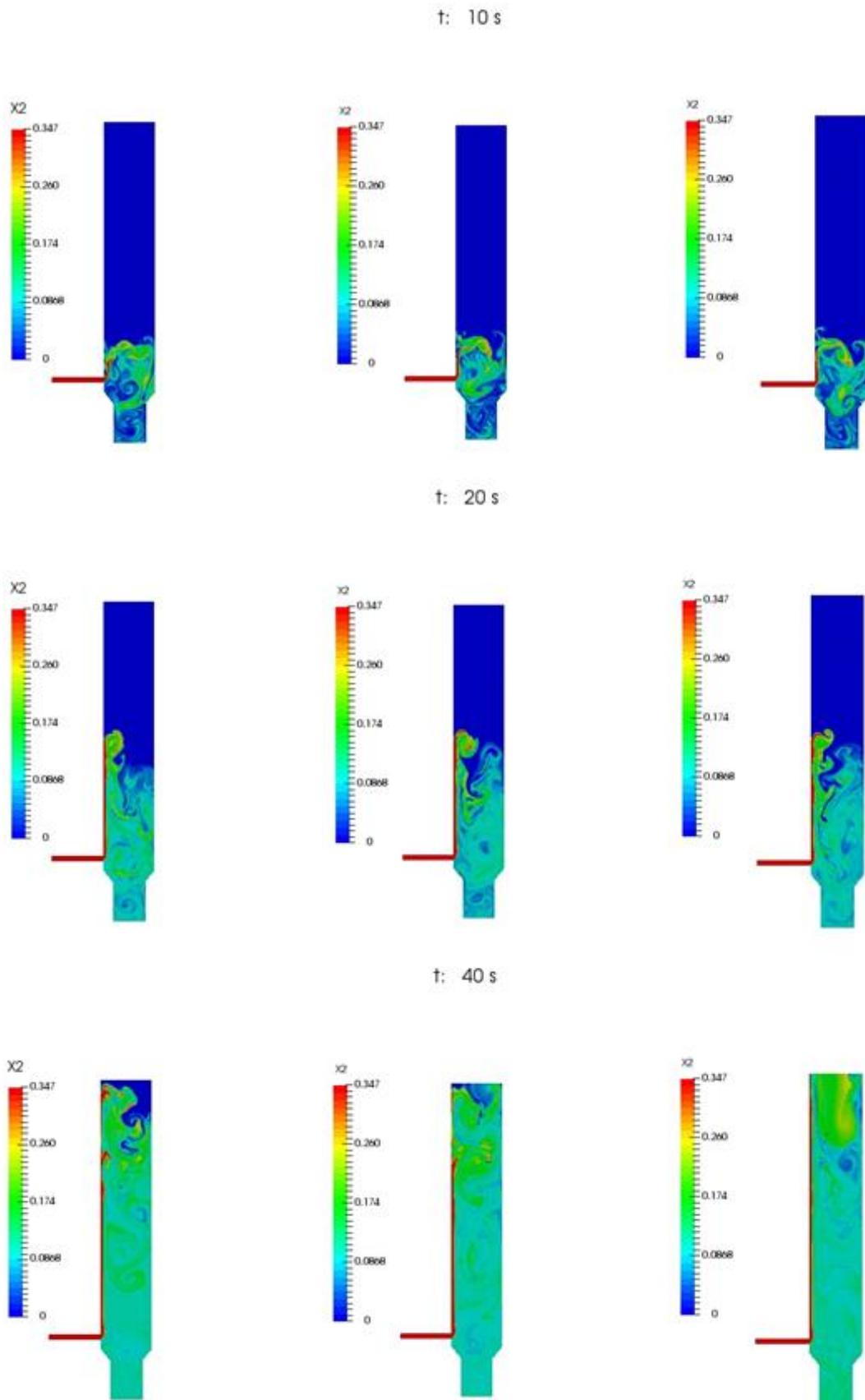
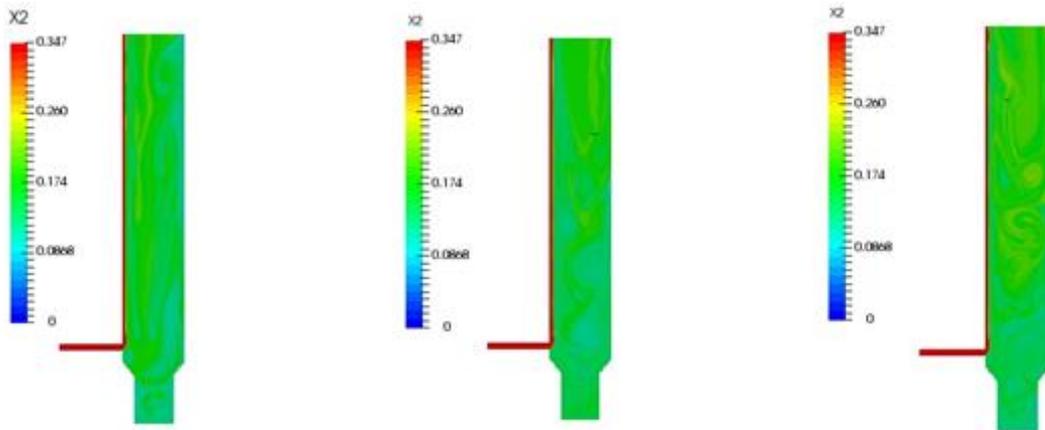


Figura 7.36: Perfil de fração mássica do EtOH para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 10, 20 e 40 s.

t: 80 s



t: 108 s

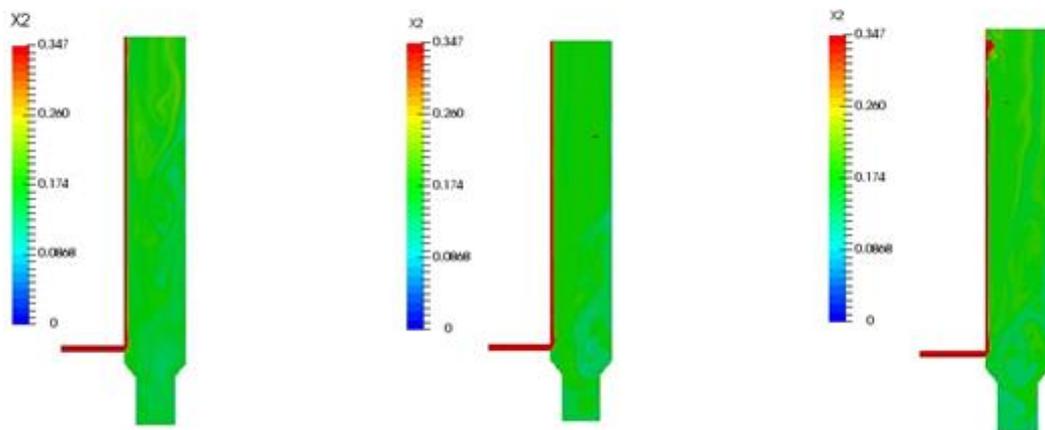


Figura 7.37: Perfil de fração mássica do EtOH para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 80 e 108 s.

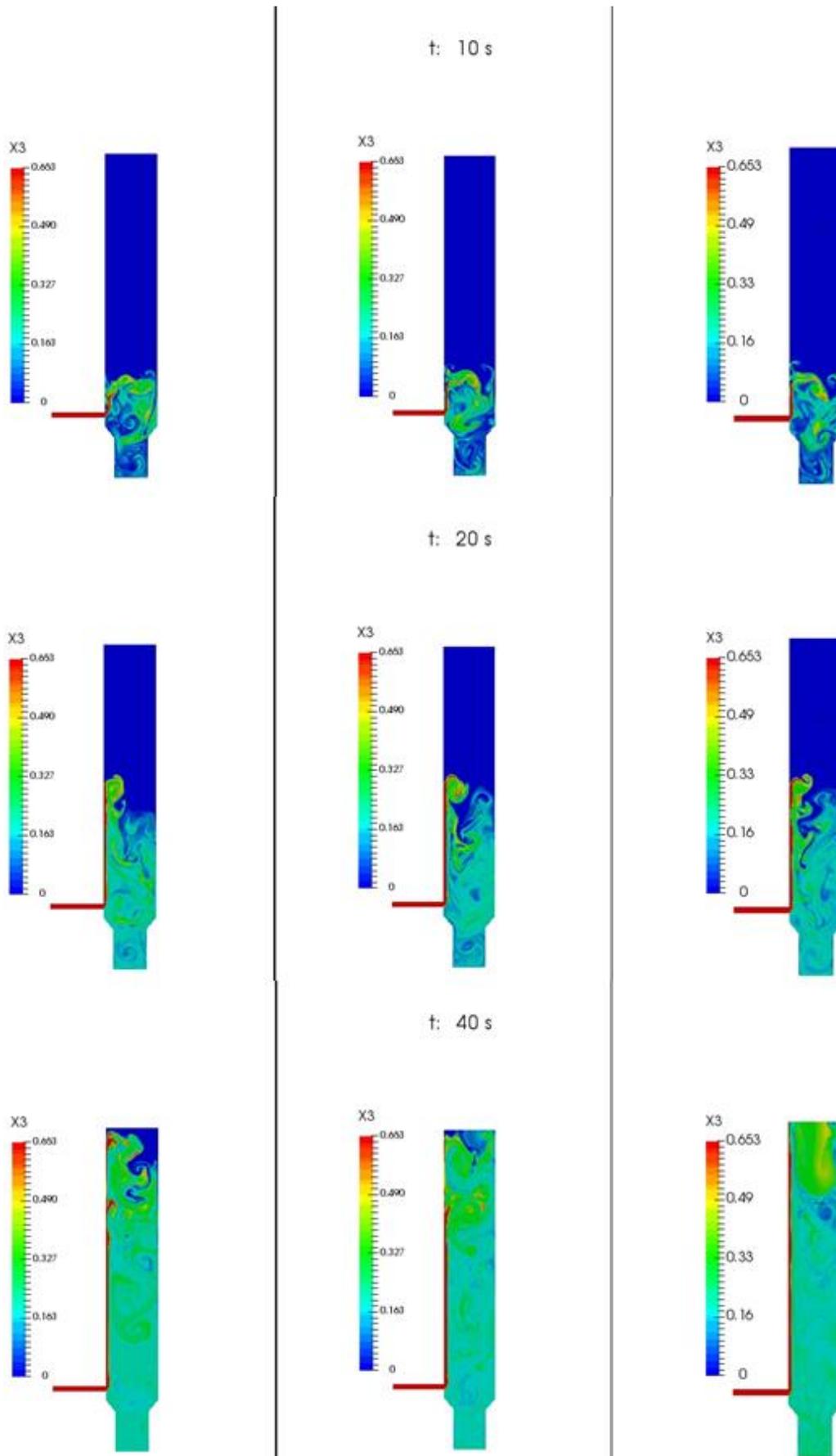


Figura 7.38: Perfil de fração mássica do MEG para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 10, 20 e 40 s.

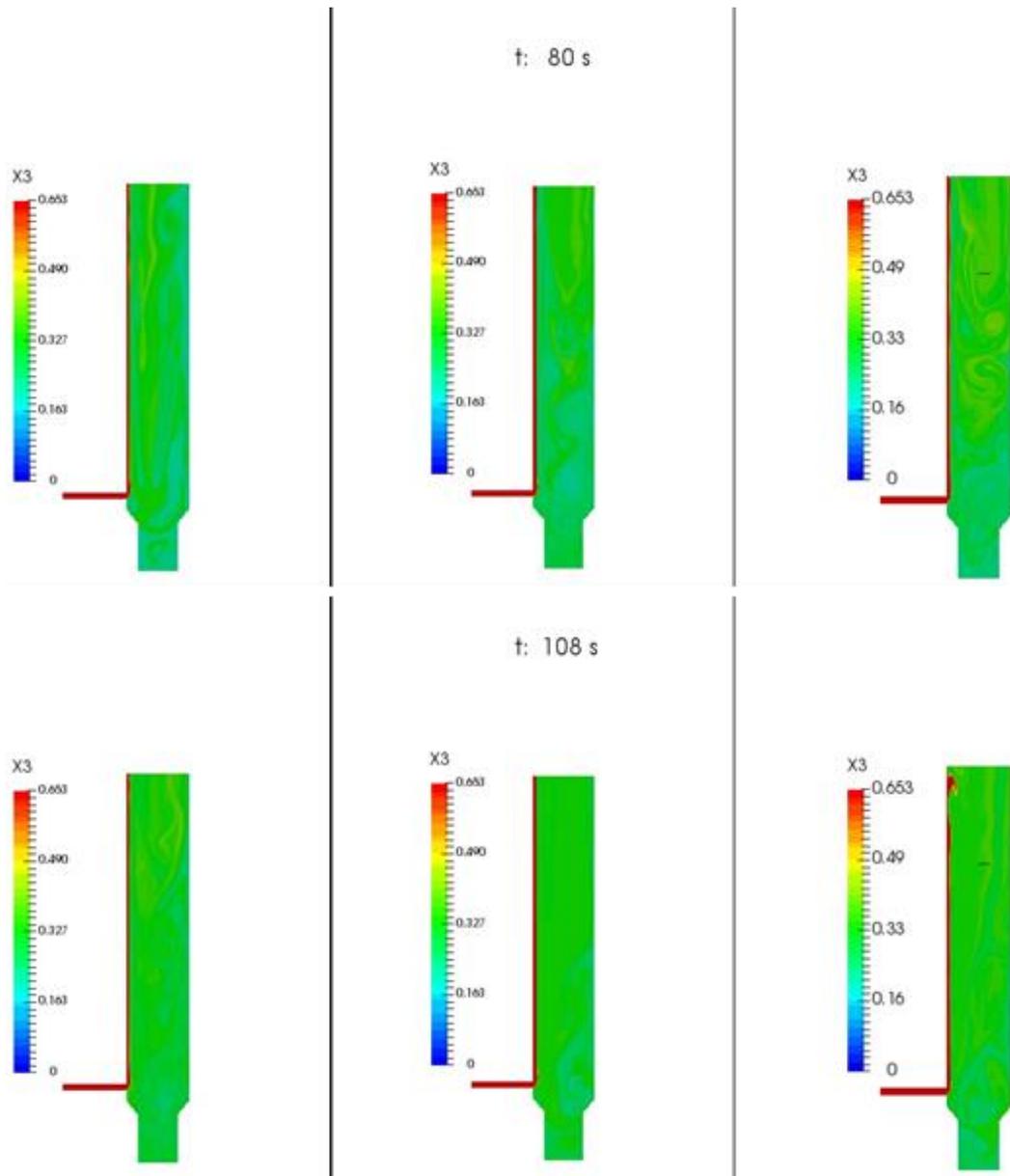


Figura 7.39: Perfil de fração mássica do MEG para as simulações 6 (à esquerda), 7 (centro) e 8 (à direita) nos tempos 80 e 108 s.

8 Conclusões e Sugestões

O presente trabalho atingiu o objetivo pretendido que consistia em compreender o fenômeno de mistura de inibidores termodinâmicos de hidratos de gás com água. Para tanto, o desenvolvimento foi feito em duas etapas: 1) Construção de um aparato experimental que simulava o cenário de campo e levantamento de dados experimentais; 2) Modelagem do fenômeno e implementação do algoritmo no *software* CFD OpenFOAM.

No tocante à parte experimental, apesar das limitações citadas no texto, alguns fenômenos de interesse foram observados. Tanto o MEG quanto o etanol são infinitamente miscíveis na água, entretanto, a mistura destes dois inibidores termodinâmicos na água possui comportamento completamente distinto.

Nas condições de teste realizadas, mesmo em maiores vazões, o MEG se dirigiu para a parte inferior da coluna, deslocando a água para o topo. No final do experimento, enquanto que altas concentrações de inibidor eram observadas no fundo, havia ínfimas concentrações no topo.

Em relação ao etanol, quando a coluna estava inclinada em 90° , foi observado uma grande homogeneidade em sua concentração por toda a coluna. Entretanto, quando ela estava inclinada em 4° , foram observadas maiores concentrações de etanol no topo do que no fundo.

No tocante à parte de modelagem e simulação, a literatura se mostrou escassa em dados experimentais de difusividade de inibidores termodinâmicos. Para os dados existentes, todas as correlações de coeficiente de difusão a diluição infinita mostraram elevados erros. Além disso, todas as regras de mistura para o cálculo da viscosidade analisadas também apresentaram altos desvios.

As simulações efetuadas mostraram que o algoritmo proposto é capaz de representar qualitativamente às observações experimentais feitas. Além disso, foi

constado que a difusão não contribui significativamente para o processo de macro-mistura, sendo o processo convectivo dominante. Dentro das simulações realizadas, o uso do etanol se mostrou mais adequado para o propósito de inibição da água.

Os seguintes tópicos são recomendados para trabalhos futuros:

- Realizar experimentos controlados para validação do modelo, pois os realizados nesta dissertação, apenas fornecem uma visão qualitativa do fenômeno de mistura.
- Realizar simulações 3D para observação do fenômeno.
- Avaliar o uso de outras regras de mistura para cálculo da viscosidade e a otimização dos parâmetros de iteração da correção de Grunberg e Nissan (GRUNBERG; NISSAN, 1949).
- Investigar a influência de parâmetros geométricos da coluna, tais como inclinação, diâmetro, canal de injeção, etc.
- Estender a modelagem para:
 - 1) Uso de outros inibidores termodinâmicos.
 - 2) Escoamento turbulento.
 - 3) Sistemas multifásicos: Presença de fase oleosa e/ou vapor.
 - 4) Tratar simultaneamente a cinética de formação de hidratos e o fenômeno de mistura.

Referências Bibliográficas

- BEHRENS, T. **OpenFOAMs basic solvers for linear systems of equations.**
- BERNAL, J. D.; FOWLER, R. H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 1, n. 8, p. 515–548, 1933.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena.** Second ed. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- BRANDT, A. Multi-Level Adaptive Solutions to Boundary-Value Problems. **Mathematics of Computation**, v. 31, n. 138, p. 333–390, 1977.
- CHAPOY, A. et al. Can n-Propanol Form Hydrate? **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1689–1694, 2008.
- CHIN, P. et al. Preconditioned Conjugate Gradient Methods for the Incompressible Navier-Stokes Equations. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 15, n. 3, p. 1–35, 1992.
- CHUNG, T. J. **Computational Fluid Dynamics.** First ed. Cambridge University Press, 2002.
- CONSTANTINO, P.H.D. **Aplicação da Abordagem de Maxwell-Stefan na Modelagem e Simulação Dinâmica do Fenômeno de Mistura entre Água , MEG e Etanol.** Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion Mass transfer in fluid systems.** Third ed. New York: Cambridge University Press, 2007.
- DAL'TOÉ, A. T. O. et al. Cross diffusion effects in the interfacial mass and heat transfer of multicomponent droplets. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 85, p. 830–840, 2015.
- DAVY, H. The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 101, p. 1–35, 1811.

DELLECASE, E. et al. **Hydrate inhibitor displacement experiments in jumper-like pipe configurations**. BHR Group. 2013

DIZECHI, M.; MARSCHALL, E. Viscosity of Some Binary and Ternary Liquid Mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 27, n. 3, p. 358–363, 1982.

ENGLEZOS, P. et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 11, p. 2647–2658, 1987.

FAIRBANKS, D. F.; WILKE, C. R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 471–475, 1950.

FAVERO, J.L. **Simulação de Escoamentos Multifásicos Polidispersos Multivariados**. COPPE/ UFRJ, 2014.

FERREIRA, G. G. da S. **Modelagem E Simulação De Escoamentos Multifásicos Polidispersos Multivariados Com Transporte De Massa E Energia**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

FREITAS, A. M. et al. A study of the mixing behaviour of thermodynamic hydrate inhibitors and water in pipes. [s.d.].

GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J. L. UNIFAC-VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 11, p. 1799–1806, 1994.

GONÇALVES, M. DE A. L.; FREITAS, A. M. V. DE; PIMENTA, R. C. G. M. **Uso de glicol como inibidor de hidratos para intervenções em ANMs**.

GRUNBERG, L.; NISSAN, A. H. Mixture Law for Viscosity. **Nature**, v. 164, p. 799–800, 1949.

HAUKE, G. **An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena**. Springer, 2008.

HAYDUK, W.; LAUDIE, H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. **AIChE Journal**, v. 20, n. 3, p. 611–615, 1974.

HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 295–299, 1982.

- HERRMANN, B. et al. **Hydrate Inhibition in Headers With No Production Flow**. Society of Petroleum Engineers. Houston, Texas, USA, 2004
- HILL, T. L. **An introduction to statistical thermodynamics**. London: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC., 1960.
- HINES, L. A.; MADDOX, R. N. **Mass Transfer Fundamentals and applications**. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1985.
- ISSA, R. I. Solution of the Implicitly Discretised Fluid Flow Equations by Operator-Splitting. **Journal of computational physics**, v. 62, p. 40–65, 1985.
- IULIAN, O.; STOICESCU, C.; CIOCÎRLAN, O. Properties of the Binary and Ternary Mixtures Containing Water, 1,4-dioxane and Ethylene Glycol. Viscosity Correlations. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 51, p. 811–817, 2006.
- IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology 2nd ed. (the “Gold Book”)**.
- JASAK, H. **Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows**. Imperial College of Science, Technology and Medicine, 1996.
- JATOBÁ, L. F. C. **Desenvolvimento de métodos numéricos para a simulação da transferência de massa no escoamento de misturas multicomponentes semicontínuas com caracterização adaptativa**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- JEFFREY, G. A. Hydrate inclusion compounds. **Journal of Inclusion Phenomena**, v. 1, p. 211–222, 1984.
- KARDANI, O.; LYAMIN, A. V; KRABBENHØFT, K. **Iterative Solution of Large Sparse Linear Systems Arising from Application of Interior Point Method in Computational Geomechanics**. Proceedings of the World Congress on Engineering. London: 2013
- KELLAND, M. A. **Production chemicals for the oil and gas industry**. First ed. CRC Press, 2009.
- KHODAVERDILOO, K. R. et al. Synergistic effects of nonylphenol ethoxylates and polyethylene glycols on performance of gas hydrate kinetic inhibitor. **Journal of**

Molecular Liquids, v. 216, p. 268–274, 2016.

KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems. v. 30, p. 1217–1222, 1991.

LEE, J.; ZHANG, J.; LU, C. Incomplete LU preconditioning for large scale dense complex linear systems from electromagnetic wave scattering problems. **Journal of Computational Physics**, v. 185, p. 158–175, 2003.

LOVEDAY, J. S.; NELMES, R. J.; GUTHRIE, M. High-pressure transitions in methane hydrate. **Chemical Physics Letters**, v. 350, n. 5–6, p. 459–465, 2001.

LU, W.; CHOU, I. M.; BURRUSS, R. C. Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sl methane hydrate in the absence of a vapor phase by in situ Raman spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 2, p. 412–422, 2008.

MARTINS, R. J.; CARDOSO, J. E. D. M.; BARCIA, O. E. Calculation of Viscosity of Ternary and Quaternary Liquid Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 1271–1275, 2001.

MCQUARRIE, D. A. **Statistical Mechanics**. New York: Harper & Row publishers Inc, 1976.

MURTHY, S. S. N. Detailed study of ice clathrate relaxation: Evidence for the existence of clathrate structures in some water-alcohol mixtures. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n. 40, p. 7927–7937, 1999.

NAKANISHI, K. Prediction of Diffusion Coefficient of Nonelectrolytes in Dilute Solution Based on Generalized Hammond-Stokes Plot. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 17, n. 4, p. 253–256, 1978.

NOVARESIO, V. et al. An open-source library for the numerical modeling of mass-transfer in solid oxide fuel cells. **Computer Physics Communications**, v. 183, n. 1, p. 125–146, 2012.

ØSTERGAARD, K. K. et al. Can 2-propanol form clathrate hydrates? **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 8, p. 2064–2068, 2002.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 11, n. 1, p. 26–35, 1972.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. Taylor & Francis Group, 1980.

PEERENBOOM, K. S. C. et al. Mass conservative finite volume discretization of the continuity equations in multi-component mixtures. **Journal of Computational Physics**, v. 230, n. 9, p. 3525–3537, 2011.

PEYRET, R. **Handbook of Computational Fluid Mechanics**. Elsevier Science & Technology Books, 1996.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. Fifth ed. McGraw-Hill, 2001.

PRIEVE, D. C. **A Course in Fluid Mechanics with Vector Field Theory**. Pittsburgh.

QUIJADA-MALDONADO, E.; MEINDERSMA, G. W.; DE HAAN, A. B. Viscosity and density data for the ternary system water (1)– ethanol (2)– ethylene glycol (3) between 298 . 15 K and 328 . 15 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 500–505, 2013.

REHFELDT, S.; STICHLMAIR, J. Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 256, p. 99–104, 2007.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

ROUSSEAU, R. W. **Handbook of separation process technology**. John Wiley & Sons, Inc, 1987.

RUSCHE, H. **Computational Fluid Dynamics of Dispersed Two-Phase Flows at High Phase Fractions**.

RUTTEN, P. W. M. **Diffusion in Liquids** Delft University press, 1992.

SEGTOVICH, I. S. V. **Cálculo de flash multifásico com análise de estabilidade simultânea incluindo hidratos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de

Química, Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

SHOJAEI, H.; JESSEN, K.; CALIFORNIA, S. Diffusion and Matrix-Fracture Interactions during Gas Injection in Fractured Reservoirs. **SPE Improved Oil Recovery Symposium**, p. 1–17, 2014.

SIDDIQI, M. A.; LUCAS, K. Correlations for prediction of diffusion in liquids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 5, p. 839–843, 1986.

SILVA, L. F. L. R. **Desenvolvimento de Metodologias para Simulação de Escoamentos Polidispersos usando Código Livre**. COPPE/UFRJ, 2008.

SLOAN, D. et al. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. First ed. Elsevier Inc., 2011.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate hydrates of natural gases**. Third ed. Taylor & Francis Group, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics** McGraw-Hill, 2005.

SPILLE-KOHOFF, A.; PREUS, E.; BÖTTCHER, K. International Journal of Heat and Mass Transfer Numerical solution of multi-component species transport in gases at any total number of components. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 19–20, p. 5373–5377, 2012.

STIEFEL, E. Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 49, n. 6, p. 409–436, 1952.

SUN, T.; TEJA, A. S. Density, viscosity and thermal conductivity of aqueous solutions of propylene glycol, dipropylene glycol, and tripropylene glycol between 290 K and 460 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, n. 5, p. 1311–1317, 2004.

SZYMCZAK, S. et al. Chemical Compromise: A Thermodynamic and Low-Dose Hydrate-Inhibitor Solution for Hydrate Control in the Gulf of Mexico. **SPE Projects Facilities & Construction**, v. 1, n. December, p. 9–12, 2006.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer**. John Wiley & Sons, Inc, 1993.

- TEIXEIRA, A. **Investigação do Mecanismo de Formação de Hidratos de Metano**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- TEIXEIRA, A.; CAMPOS, F. B.; VALIM, L. S. **Qualificação de inibidores cinéticos de formação de hidratos para o gasoduto P-56/P-51**. Rio de Janeiro.
- TEIXEIRA, A.; VALIM, L. S. **Avaliação da salinidade e de antiaglomerantes na formação de hidratos durante a repartida de poços da UO-RIO**.
- TEJA, A. S.; RICE, P. Generalized Corresponding States Method for the Viscosities of Liquid Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 20, p. 77–81, 1981.
- TSIERKEZOS, N. G.; MOLINOU, I. E. Thermodynamic Properties of Water + Ethylene Glycol at 283.15 , 293.15 , 303.15 , and 313.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, p. 989–993, 1998.
- TYN, M. T.; CALUS, W. F. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 20, n. 1, p. 106–109, 1975.
- VALIM, L. S. **Avaliação conceitual das técnicas e procedimentos de remoção de bloqueio por hidratos**. Rio de Janeiro.
- VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. Clathrate Solutions. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2, p. 1–57, 1959.
- VORST, H. A. VAN DER. BI-CGSTAB: A Fast and Smoothly Converging Variant of BI-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear. **Society of Industrial and Applied Mathematics**, v. 13, n. 2, p. 631–644, 1992.
- WALAS, S. M. Activity Coefficients. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**, p. 165–244, 1985.
- WANG, M. H. et al. Mutual diffusion coefficients of aqueous solutions of some glycols. **Fluid Phase Equilibria**, v. 285, n. 1–2, p. 44–49, 2009.
- WESSELING, P. **An Introduction to Multigrid Methods**. John Wiley & Sons, Inc, 1991.
- WESSELINGH, J. A.; KRISHNA, R. **Mass Transfer in Multicomponent Mixtures**. First ed. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1990.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute. **AICHE Journal**, p. 264–270, 1955.

Apêndice A

Análise dos modelos de difusão a diluição infinita

A literatura é insipiente em dados experimentais de diluição infinita para os componentes químicos abordados neste estudo. A Tabela A.1 reúne os dados experimentais existentes na literatura e valores dados por cada modelo.

Tabela A.1: Validação dos modelos de difusão a diluição infinita a 298,15 K.

$D_{ij}^{x_j \rightarrow 1} * 10^5 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$i = \text{etanol}$ $j = \text{água}$	$i = \text{MEG}$ $j = \text{água}$	$i = \text{água}$ $j = \text{etanol}$
Experimental	1,24 ¹	1,102 ²	1,132 ³
(WILKE; CHANG, 1955)	1,23	1,16 ²	1,24 ⁴
(HAYDUK; LAUDIE, 1974)	1,23	1,23	2,90
(TYN; CALUS, 1975)	1,23	1,22	2,14
(NAKANISHI, 1978)	1,89	1,72	1,12
(HAYDUK; MINHAS, 1982)	0,78	0,90	2,87
(SIDDIQI; LUCAS, 1986)	1,23	1,24	1,92
	0,97	0,97	1,64

¹(HAYDUK; LAUDIE, 1974)

²(WANG et al., 2009)

³(HINES; MADDOX, 1985)

⁴(ROUSSEAU, 1987)

Apêndice B

Análise das regras de mistura para a viscosidade

Para avaliação dos modelos, foram utilizados dados experimentais presentes nos trabalhos de Dizechi-Marschall (DIZECHI; MARSCHALL, 1982), Tsierkezos-Molinou (TSIERKEZOS; MOLINO, 1998), Sun-Teja (SUN; TEJA, 2004), Iulian-Stoicescu-Ciorcîlan (IULIAN; STOICESCU; CIOCÎRLAN, 2006) e Quijada-Meindersma (QUIJADA-MALDONADO; MEINDERSMA; DE HAAN, 2013).

A correlação de Grunberg e Nissan (GRUNBERG; NISSAN, 1949) está mostrada na Equação (B.1). Nela, G_{ij} representa um parâmetro de iteração binário obtido por método de contribuição de grupos.

$$\ln \eta_m = \sum_{i=1}^{Nesp} x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nesp} \sum_{j=i}^{Nesp} x_i x_j G_{ij} \quad (\text{B.1})$$

Uma modificação comum é escrever G_{ij} função de temperatura, expressa em kelvin, conforme Equação (B.2).

$$G_{ij}(T) = 1 - [1 - G_{ij}(298)] \frac{573 - T}{275} \quad (\text{B.2})$$

Utilizando os valores de G_{ij} presentes no trabalho de POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL (2001), para a faixa de temperatura de interesse (próximo de 298 K), esta correlação gerou erro máximo e erro quadrático médio em torno de 60 e 40 %, respectivamente.

Ressalta-se neste momento que o erro oriundo deste método pode ser diminuído caso o parâmetro de iteração seja obtido através de regressão linear a partir de dados experimentais ao invés de método de contribuição de grupos.

Já o método de Teja e Rice (TEJA; RICE, 1981) está descrito na Equação (B.3). Os sobrescritos $R1$ e $R2$ indicam que duas substâncias de referências devem ser arbitradas. Já o subscrito c indica que a propriedade avaliada é a crítica. O termo ε é um parâmetro denominado viscosidade inversa definido conforme mostra a Equação (B.4). Já o termo ω representa o fator acêntrico da espécie química, enquanto ψ_{ij} é um parâmetro de iteração binário ajustado obtido através de ajustes experimentais.

$$\ln(\eta_m \varepsilon_m) = \ln(\eta\varepsilon)^{(R1)} + [\ln(\eta\varepsilon)^{(R2)} - \ln(\eta\varepsilon)^{(R1)}] \frac{\omega_m - \omega^{(R1)}}{\omega^{(R2)} - \omega^{(R1)}} \quad (B.3)$$

Sendo:

$$\varepsilon = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M)^{1/2}} \quad (B.4)$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (B.5)$$

$$T_{cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij}}{V_{cm}} \quad (B.6)$$

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (B.7)$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i \quad (\text{B.8})$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3}{8} \quad (\text{B.9})$$

$$T_{cij} V_{cij} = \psi_{ij} (T_{ci} T_{cj} V_{ci} V_{cj})^{1/2} \quad (\text{B.10})$$

Com apoio do grupo ATOMS da EQ/UFRJ, foi constatado que esta correlação é ineficiente para representar a viscosidade do sistema água-etanol-MEG. Utilizando os dados experimentais citados no início deste apêndice, para a faixa de temperatura de interesse (próximo de 298 K), esta correlação gerou erro máximo e erro quadrático superior a 1000 %.

Apesar de promissores, não foram avaliados métodos baseados em energia livre em excesso, tais como o método de UNIFAC-VISCO (GASTON-BONHOMME; PETRINO; CHEVALIER, 1994) e Martins-Cardoso-Barcia (MARTINS; CARDOSO; BARCIA, 2001).

Como solução de engenharia, foi proposto a correlação expressa na Equação (B.11). Tal correlação gerou erro máximo e quadrático médio inferiores a 20 e 10 %, respectivamente, para todo domínio.

$$\eta = 1,04 + 15,63 x_{MEG}^2 + 6,94 x_{H_2O} - 6,97 x_{H_2O}^2 \quad (\text{B.11})$$

Apêndice C

Números adimensionais

Alguns números adimensionais úteis para caracterizar um escoamento são:

a) Número de Reynolds

Definido conforme presente na Equação (C.1), fornece a razão entre a convecção e a difusão de quantidade de movimento. Ele é utilizado para caracterizar o tipo de escoamento, sendo os valores limites para esta caracterização diferentes dependendo do autor. Como regra geral:

- $Re < 2000$: Escoamento laminar
- $2000 < Re < 2400$: Escoamento de transição
- $Re > 2400$: Escoamento turbulento

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta} \quad (C.1)$$

Onde: ρ , η e v representam, respectivamente, a massa específica, a viscosidade e a velocidade do fluido. Já L representa um comprimento característico do escoamento.

b) Péclet mássico

Definido conforme presente na Equação (C.2), fornece a razão entre a convecção e a difusão de massa. Caso $Pe \gg 1$, o processo convectivo domina o fluxo mássico. Caso $Pe \ll 1$, o processo difusivo domina o fluxo mássico.

$$Pe = \frac{v * L}{D_{ij}} \quad (C.2)$$

Onde: L representa o comprimento característico do escoamento; v , a velocidade do fluido e D_{ij} , o coeficiente de difusão.

c) Grashof mássico

Definido conforme presente na Equação (C.2), quando dividido por Re^2 fornece a razão entre a convecção natural e a forçada. Caso $Gr/Re^2 \gg 1$, o processo convectivo é dominado pela convecção natural. Caso $Gr/Re^2 \ll 1$, o processo convectivo é dominado pela convecção forçada.

$$Gr = \frac{L^3 * \rho * g * \Delta\rho}{\eta^2} \quad (C.3)$$

Onde: ρ e η representam, respectivamente, a massa específica e a viscosidade do fluido. O termo $\Delta\rho$ representa a diferença de massa específica entre o fluido injetado e o presente na tubulação; L , o comprimento característico do escoamento e g , a gravidade.